

ПЕРЕДМОВА

Посібник написаний на основі досвіду викладання автором органічної хімії студентам Національного фармацевтичного університету спеціальностей «Фармація», «Клінічна фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів». У книзі на сучасному науковому рівні в доступній формі розповідається про органічну хімію з елементами біологічної хімії.

Посібник складається з 10 розділів («Насичені вуглеводні», «Ароматичні вуглеводні», «Азотовмісні органічні сполуки», «Гідроксисполуки» та інші), які охоплюють усі основні класи органічних сполук. Кожний розділ включає теоретичні відомості і короткі історичні довідки. Розглянуті приклади сполук для кожного класу.

Описи 105 цікавих дослідів, що дозволяють варіювати зміст лабораторного практикуму і демонстрацій залежно від конкретних умов і можливостей лабораторії, гармонійно поєднано з теоретичним матеріалом. Кожний з них є невеликим експериментальним дослідженням: вони підібрані так, що дають можливість ознайомитись зі способами отримання, вивчення фізико-хімічних властивостей та ідентифікації органічних сполук. Більшість дослідів виконується за методиками мікрохімічних якісних реакцій — у пробірках, на фільтрувальному папері, на предметному склі, а використання малодоступного обладнання і реактивів зведено до мінімуму.

У розділі «Біоорганічні сполуки» запропоновані досліди, що можуть бути застосовані на інтегрованих заняттях з біології і хімії, показаний тісний зв'язок цих дисциплін.

У посібнику наводяться основи правил сучасної номенклатури органічних сполук. Він призначений допомогти у вивченні органічної хімії, збільшити ефективність викладу нового теоретичного матеріалу, а також проведення практичних і лабораторних робіт. Доступність викладу дозволяє рекомендувати книгу як додатковий посібник також учням, що навчаються у старших класах.

ЦІКАВА ОРГАНІЧНА ХІМІЯ (ВСТУП)

Безперечно, органічна хімія є цікавою і живою наукою. І ви маєте змогу в цьому переконатися. У посібнику, що ви тримаєте у руках, огляд органічних сполук ведеться за принципом класифікації за структурою вуглецевого скелету та за наявністю функціональних груп. В основі такої класифікації лежать чотири головних класи органічних сполук:

1. *Аліфатичні сполуки* — сполуки з незамкнутим ланцюгом атомів карбону, які можуть розгалужуватися, а також можуть містити прості, кратні (подвійні та потрійні) зв'язки та їх комбінації.

2. *Аліциклічні сполуки* — органічні сполуки із замкнутими кільцями (циклами) атомів карбону.

3. *Ароматичні сполуки* — сполуки, що містять принаймні одне бензольне кільце.

4. *Гетероциклічні сполуки* — сполуки, що містять замкнутий цикл з атомів карбону та одного чи кількох гетероатомів (N, O, S), які можуть утворювати прості або кратні зв'язки з іншими атомами циклу.

Розділ 1 — «Насичені вуглеводні» посібника охоплює насичені аліфатичні сполуки: алкани та циклоалкани. *Розділ 2* — «Ненасичені вуглеводні» — найважливіші ненасичені вуглеводні: алкени, алкіни та алкадієни. *Розділ 3* — «Ароматичні вуглеводні (арени)» — висвітлює сполуки, що містять у своїй структурі один або кілька ароматичних циклів — це, в першу чергу, бензол, нафталін та їх гомологи. Ароматичні сполуки, що містять функціональні групи (гідроксильну, карбоксильну, альдегідну) розглядаються у відповідних частинах розділів 6, 7, 8 та інших як ароматичні спирти, ароматичні альдегіди, ароматичні карбонові кислоти тощо. У *розділі 6* — «Гідроксисполуки» розглядаються спирти, феноли та етери (прості ефіри), *розділ 7* — «Оксисполуки» — присвячений альдегідам і кетонам, *розділ 8* — карбовим кислотам та їх похідним. *Розділ 9* містить огляд найбільш цікавих гетероциклічних сполук та алкалоїдів, які зазвичай залишаються за межами шкільного курсу. Він дозволяє ідентифікувати назви, більшість з яких є широко відомими (вітаміни, токсини, пігменти, лікарські препарати), зі структурними формулами, а також дізнатися про цікаві факти і відкриття.

Вступ

Останній, 10-й розділ є детальною розповіддю про найважливіші біоорганічні сполуки — білки, ліпіди та вуглеводи

Досліди, що запропоновані для ілюстрації фізико-хімічних властивостей та добування органічних сполук, є цікавими та переважно простими у виконанні. Результатами цих дослідів є:

- різного забарвлення полум'я (наприклад, зелене), полум'я за незвичних обставин (на межах розділу двох рідин, над снігом тощо) або незвичної форми (зелене кільце, «корона» тощо);

- незвичний (ізонітрильна проба) або приємний запах (яблук, абрикосів, ананасів, гіркою мигдалю);

- незвичне або яскраве забарвлення розчину (помаранчеве, яблучно-зелене, кармінне) та осаду (срібний);

- «вулкани» та «метеорити» — досліди, в яких органічні реагенти використовуються на рівні з неорганічними та інше.

Також включені:

- деякі з дослідів, що входять до переліку демонстрацій, лабораторних дослідів та практичних робіт з органічної хімії згідно з «Програмою...» Міністерства освіти та науки для загальноосвітніх навчальних закладів;

- наочні досліди, які показують фізико-хімічні властивості речовин, що вивчаються (розчинність за певних умов, зміна об'єму, кристалізація тощо);

- досліди-забавки («Реактивна рибка», «Хімічне реле часу» та ін.);

- досліди, за допомогою яких вивчаються біохімічні процеси: фотосинтез, дія ферментів тощо (тобто досліди, які можуть бути застосовані на інтегрованих заняттях);

- досліди, що ілюструють процеси виготовлення різноманітних речовин: мила, штучного меду, пінопласту, сріблення дзеркал та ін.

Якщо це можливо, наводяться назви дослідів, «що говорять» («Сніг, що палає», «Зимовий сад», «Буран під склом», «Гроза в пробірці», «Штучний шлунок» та інші), або наукові (доказ..., добування..., отримання..., реакція...), якщо «назви, що говорять» відсутні. На початку кожного з дослідів наводиться детальний перелік реактивів, що застосовуються. Частина наведених дослідів традиційно входить до складу практикумів низки біологічних, хімічних, фармацевтичних та інших спеціальностей вузів,

Цікава органічна хімія

але є невідомою для викладачів та учнів загальноосвітніх навчальних закладів.

У теоретичній частині розділів надаються пояснення. Розповідається про окремі сполуки, незвичні та цікаві випадки, що мали місце під час їх відкриття, дослідження або застосування. При розгляданні окремих сполук акценти розставлені таким чином, що увага звертається перш за все на знаходження і роль окремих сполук у живих організмах, а також на їх вплив на життя і здоров'я людини, а численні звернення до біологічних та, особливо, ботанічних прикладів показують тісний зв'язок між біологічними та хімічними дисциплінами (органічною хімією, фармацевтичною хімією, біологічною хімією, фізіологією та біологією рослин, фізіологією тварин та людини та іншими).

Теоретична частина посібника може бути застосована при підготовці до поточних або атестаційних занять.

Розділ 1. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

У цьому розділі ми розглянемо аліфатичні насичені вуглеводні — *алкани*, аліциклічні насичені вуглеводні — *циклоалкани* — та деякі їх похідні.

1.1. АЛКАНИ

Алкани, або **парафіни** — це насичені аліфатичні вуглеводні, в молекулах яких атоми карбону з'єднані між собою тільки простими ковалентними зв'язками. Загальною формулою алканів є C_nH_{2n+2} . Термін «*парафіни*» означає «*мала хімічна спорідненість*», або, інакше, «*низька реакційна здатність*».

Назви деяких алканів, а також їх молекулярні і структурні формули наведено в таблиці 1.1.1.

Таблиця 1.1.1

Деякі алкани

Молекулярна формула	Структурна формула	Назва
1	2	3
CH_4	CH_4	метан
C_2H_6	CH_3-CH_3	етан
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	пропан
C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	бутан
C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	пентан
C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	ізопентан (2-метилбутан)
C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	неопентан (2,2-диметилпропан)

1	2	3
C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	гексан
C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	гептан
C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	октан
C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	нонан
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	декан
$C_{11}H_{24}$	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	ундекан
$C_{12}H_{26}$	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	додекан
$C_{13}H_{28}$	$CH_3-(CH_2)_{11}-CH_3$	тридекан
$C_{14}H_{30}$	$CH_3-(CH_2)_{12}-CH_3$	тетрадекан
$C_{15}H_{32}$	$CH_3-(CH_2)_{13}-CH_3$	пентадекан
$C_{16}H_{34}$	$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$	гексадекан
$C_{17}H_{36}$	$CH_3-(CH_2)_{15}-CH_3$	гептадекан
$C_{18}H_{38}$	$CH_3-(CH_2)_{16}-CH_3$	октадекан
$C_{19}H_{40}$	$CH_3-(CH_2)_{17}-CH_3$	нонадекан
$C_{20}H_{42}$	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	ейкозан
$C_{21}H_{44}$	$CH_3-(CH_2)_{19}-CH_3$	генеїкозан
$C_{22}H_{46}$	$CH_3-(CH_2)_{20}-CH_3$	докозан
$C_{23}H_{48}$	$CH_3-(CH_2)_{21}-CH_3$	трикозан
$C_{24}H_{50}$	$CH_3-(CH_2)_{22}-CH_3$	тетракозан
$C_{25}H_{52}$	$CH_3-(CH_2)_{23}-CH_3$	пентакозан

Перші чотири члени гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви: метан, етан, пропан, бутан. Назви інших алканів утворюються з назв грецьких або латинських числівників, що вказують на кількість атомів карбону в головному ланцюзі з додаванням суфіксу *-ан*.

За фізичними властивостями алкани з кількістю атомів карбону від 1 до 5 (від метану до бутану) за кімнатної температури та нормального тиску є безбарвними газами, від 5 до 16 — рідинами, більше 16 — твердими

Насичені вуглеводні

речовинами. Усі алкани є нерозчинними у воді, але розчиняються в органічних розчинниках (етанолі, діетиловому етері та інших).

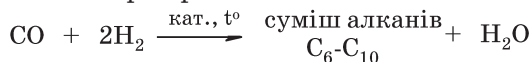
Зазвичай алкани легко отримують з природної сировини, і тому їх рідше, ніж інші органічні сполуки, синтезують у лабораторії або промисловими методами.

Природними джерелами насичених та ненасичених вуглеводнів є нафта та природний газ. Природний газ має такий приблизний склад: 82% метану, 10% етану, 7% пропану, незначна кількість бутану і ще менша — вищих вуглеводнів. Сира нафта є маслянистою рідиною з різним забарвленням: від темно-коричневої або зеленої до майже безбарвної. У ній міститься велика кількість алканів: нерозгалужені алкани, розгалужені алкани та циклоалкани з кількістю атомів карбону від 5 до 40, які отримують шляхом фракційної перегонки. Фракція, що містить вуглеводні C_1-C_5 , є газоподібним паливом, фракція C_5-C_7 є петролейним ефіром, фракція C_5-C_{10} — бензином, $C_{10}-C_{15}$ — гасом, $C_{12}-C_{20}$ — соляровими маслами. Кожна фракція має свою температуру перегонки.

Залишок після перегонки, або мазут, складає 40–50% від початкової кількості нафти і містить вуглеводні $C_{19}-C_{50}$. З нього виділені змащувальні масла, вазелін, м'який віск та інше.

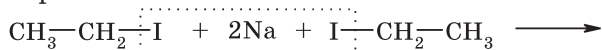
Синтетичними способами отримання алканів є:

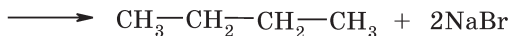
1) синтез Фішера-Тропша:



Цей спосіб було розроблено *Ф. Фішером* та *Г. Тропшем* у 1914–1923 рр. Суміш алканів, що утворюється, отримала назву «синтин». Її використовують переважно для виготовлення моторного палива.

2) Реакція Вюрца (взаємодія галогенопохідних алканів з металевим Na) — загальний спосіб отримання алканів певного складу та певної структури, що був запропонований французьким хіміком *Ш. А. Вюрцем* у 1854 р.





Ця реакція цікава тим, що в ній може брати участь суміш двох різних галогенопохідних, і тоді різних алканів — продуктів реакції — буде кілька.

3) Сплавління солей карбонових кислот з лугами (дивись Дослід 1.1.2. Одержання і властивості метану).

4) Відновлення відповідних алкенів.

5) Добування з магнійорганічних сполук в етерному середовищі, як це було запропоновано *В. Гриньяром* у 1900 р. (цим дуже важливим способом отримують велику кількість різних органічних сполук; а сам *Гриньяр* уподіблював магнійорганічні сполуки «гарно налаштованій скрипці», яка в досвідчених руках може «дати звучання новим незвичним акордам»), та іншими способами.

Алкани, як було зазначено, мають низьку хімічну активність (реакційну здатність). Під час вивчення їх хімічних властивостей встановлено, що, наприклад, за звичайних умов вони *не* вступають у реакції з такими сполуками:

- з сильними кислотами (HCl, H₂SO₄);
- з сильними основами (NaOH, KOH);
- з сильними окисниками (KMnO₄);
- з сильними відновниками (Na).

Дослід 1.1.1. Хімічні властивості алканів

- 2% розчин калія перманганату KMnO₄;
- концентрована нітратна кислота HNO₃;
- концентрована сульфатна кислота H₂SO₄;
- вазелінова олія¹ або петролейний ефір.

На предметне скло нанесіть на невеликій відстані один від одного по 1 краплі 2% розчину перманганату калія KMnO₄, концентровані нітратну HNO₃ і сульфатну H₂SO₄ кислоти. Кожну з крапель обережно

¹ *Вазелінова олія* — суміш алканів з кількістю вуглецевих атомів до 15. Відпускається аптеками як проносний засіб.

Насичені вуглеводні

змішайте з рівним об'ємом вазелінової олії або петролейного ефіру.

Відношення насичених вуглеводнів до дії каля перманганату і концентрованих мінеральних кислот підтверджує наведене твердження про їх низьку реакційну здатність.

Розглянемо деякі з цікавих представників алканів.

Наприклад, *метан* є безбарвним газом, що не має запаху і горить блідим блакитнуватим полум'ям. Малорозчинний у воді, він добре розчиняється в нафті. З повітрям утворює вибухові суміші.

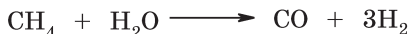
У природі метан міститься в кишкових газах та крові жуйних (травоїдних) тварин та людини, а також виділяється в результаті так званого «метанового бродіння» при розкладанні рослинних і тваринних останків на дні водойм без доступу повітря, тому раніше він був відомий під назвою «*болотний газ*». Тільки у 1785 р. французький хімік *К. Бертолле* встановив, що болотний газ складається з карбону та гідрогену. Він був названий «*легким вуглеводнем*» на відміну від «*важкого вуглеводня*» — етилену.

За результатами космічних досліджень, метан міститься в атмосферах Сатурна та Юпітера, а також припускається, що в твердому стані він може бути виявлений на Урані та Нептуні. За припущенням відомого американського фізикохіміка *Ф. Райса*, «велика червона пляма» на Юпітері (червоне утворення розміром 35000 км на 14000 км) складається з вільних радикалів метану та амоніаку, що переважають в атмосфері Юпітера і забарвлені у червоний колір.

Метан є головним компонентом нафтового газу. Суміш повітря з метаном, що накопичується під землею і заповнює тріщини і порожнини в кам'яновугільних пластах, у Середні віки називали «*руднічний газ*». Він становить велику небезпеку для шахтарів. Але лише у ХІХ столітті було остаточно встановлено, що руднічний газ, як і болотний, це — метан. Виділення газу при нагріванні вугілля без доступу повітря першим спостерігав

у 1681 р. німецький хімік і лікар *Іоганн-Іоахим Бехер*, але практичне застосування суміш водню і метану, так званий «світильний газ», знайшла тільки у 1792 р., коли англійський інженер *Уільям Мурдок* побудував першу промислову установку з сухої перегонки вугілля для газового освітлення свого будинку і фабрики. У 1814 р. цілий квартал Лондона вже мав газові ліхтарі, а згодом вони з'явилися у Нью-Йорку, Берліні, Петербурзі та інших містах.

У сучасній промисловій хімії метан використовується як ефективне паливо та хімічна сировина. Наприклад, такий продукт переробки метана, як сажа, відомий дуже давно. У старовині її застосовували як чорну фарбу, пізніше — у Середньовіччя — в Китаї та Японії із сажі готували туш, а на Русі — так зване «копчене чорнило», тобто чорнило з копоти, сажі. Нині більша частина сажі застосовується в гумовій промисловості — як наповнювач та барвник для гуми, та поліграфічній промисловості — як основа типографської фарби. Іншим важливим продуктом переробки метану є так званий «синтез-газ», що утворюється при взаємодії метану з парами води:



До складу синтез-газу входить 40% карбону (II) оксиду CO, і він використовується як паливо, а також як сировина для отримання метилового спирту та синтетичного бензину.

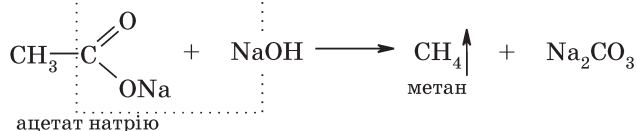
Дослід 1.1.2. Одержання і властивості метану

- ацетат натрію CH_3COONa ;
- натронне вапно (суміш NaOH і CaO);
- бромна вода;
- 1% розчин калію перманганату KMnO_4 ;
- 5% розчин хлоридної кислоти HCl .

У суху пробірку на висоту 10 мм помістіть ретельно розтерту в ступці суміш безводого натрію ацетату

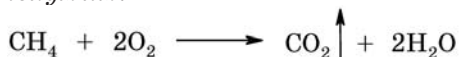
Насичені вуглеводні

CH_3COONa і натронного вапна¹ у співвідношенні 1:2. Пробірку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою. Тримайте її в горизонтальному положенні, нагрівайте в полум'ї пальника. *Виділяється газ* — метан:



Кінець газовідвідної трубки по черзі опускайте (занурюйте) в окремі пробірки з бромною водою і блідо-рожевим розчином калію перманганату. В умовах досліду *видимих змін не спостерігається*. Метан у цих умовах не реагує з бромом, тому що він є насиченим вуглеводнем. Подібно до метану, і інші вуглеводні не реагують з калію перманганатом та бромною водою.

Не припиняючи нагрівання, підпаліть газ, що виділяється з газовідвідної трубки. Метан горить *блакитнуватим полум'ям*.



Іноді воно буває жовтим за рахунок іонів натрію, що містяться в склі. При внесенні в полум'я метану фарфорової пластинки *не з'являється нальоту сажі*, що свідчить про *насиченість* отриманого вуглеводня.

Натрію карбонат, що утворюється в ході реакції, можна виявити за виділенням *пухирців карбону (IV) оксиду* при додаванні в пробірку декількох крапель 5% розчину хлоридної кислоти HCl :



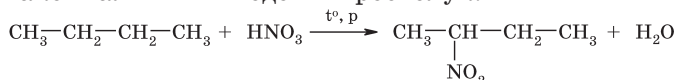
Цікавим є факт, що у 1830 р. німецький хімік *К. Райхенбах* виділив з букової смоли насичений вищий вуглеводень, який не взаємодіяв ні з концентрованою нітратною кислотою, ні з іншими сильними реагентами. Вважаючи, що він отримав один вуглево-

¹ Для реакції використовують натронне вапно — суміш NaOH та CaO , тому що чистий натрію гідроксид роз'їдає скло під час нагрівання.

день (насправді — суміш вищих алканів), Райхенбах назвав його парафіном (від лат. *parrum affinis* — «не має спорідненості»).

У 1850–1860-х рр., коли вже були виділені інші алкани: етан, бутан, пропан, гептан, гексан, з'ясувалося, що вони також мали властивості, подібні до парафіну. Тому у 1868 р. англійським хіміком Х. Уетсом, який дійшов висновку, що всі вони енергетні (а це не зовсім відповідає дійсності), було запропоновано всі ці сполуки об'єднати в один клас, названий також *парафінами*. Назва «парафіни» в сучасній органічній хімії зрідка використовується як друга назва класу алканів.

За образним визначенням російського хіміка-органіка Михайла Івановича Коновалова, алкани тривалий час з моменту свого відкриття були, а точніше, вважалися «хімічними мерцями». Ситуація змінилася наприкінці 1880-х рр., коли у 1887–1893 рр. ним був розроблений метод нітрування насичених вуглеводнів. Здійснюючи численні експерименти з вуглеводнями нафти у 1889 р., він показав, що при нагріванні не більше +130°C в запаєних ємкостях, 12,7% нітратна кислота HNO_3 діє на насичені вуглеводні з утворенням і максимальним виходом нітросполук:



Реакція Коновалова, що стала основою його докторської дисертації «Нітруюча дія нітратної кислоти на насичені вуглеводні», знайшла застосування для з'ясування структури вуглеводнів при вивченні хімії нафти. Процес на основі цієї реакції нині впроваджений у промисловість. Саме ця реакція «...оживила хімічних мерців, якими довгий час вважали насичені вуглеводні...».

Нітроалкани дуже стійкі до хімічних впливів, не викликають корозії металів і тому застосовуються як розчинники, а також в органічному синтезі: з нітроетану отримують оцтову кислоту, відновленням нітро-

Насичені вуглеводні

алканів отримують аміни та інше. Більш докладно про нітроалкани можна дізнатися з *розділу 5* — «Азотомісні органічні сполуки».

За певних умов алкани також вступають у реакції галогенування, а при окисленні утворюють суміш продуктів, що складаються з карбонових кислот, альдегідів, кетонів та спиртів. При згорянні утворюють CO_2 та H_2O .

Скориставшись дійсно низькою реакційною активністю алканів, можна провести кілька цікавих дослідів.

Дослід 1.1.3. Написи на склі (травлення скла)

- парафін;
- плавикової кислоти HF .

Щоб вигравіювати напис або малюнок на склі, залийте його поверхню розплавленим парафіном. Потім гостро заточеним олівцем без сильного натиску нанесіть малюнок або напис на парафін. По цих лініях препарувальною голкою або гострою паличкою зніміть шар парафіну зі скла. Скло *обережно* змочіть плавиковою кислотою HF . Через декілька хвилин *акуратно* змийте її водою і видаліть весь парафін. На склі залишається *витравлений напис* або *малюнок*. Цим способом можна наносити будь-які малюнки на скло.

Замість плавикової кислоти можна використовувати суміш сульфатної кислоти H_2SO_4 і кальцію фториду CaF_2 , але в цьому випадку дослід проходитиме удвічі довше.

Дослід 1.1.4. «Вічні написи»

Такі написи зустрічаються висіченими в мармурі на старовинних пам'ятниках.

- парафін;
- розведена хлоридна кислота HCl ;
- розчин соди NaHCO_3 .

На мармуровій пластинці зробіть напис олівцем, потім покрийте напис розплавленим парафіном (краще наносити його на підігріту пластинку). Потім занурте пластинку на 15 хвилин у розведену хлоридну кислоту HCl. Після промийте в слабкому розчині соди і ополосніть у гарячій воді. Залишок парафіну зніміть ваткою — і напис готовий.

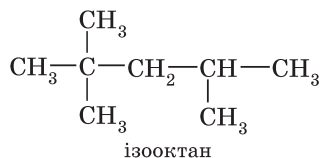
Розглянемо також інші цікаві представники алканів.

Етан, пропан та бутан є безбарвними газами, що мають слабкі наркотичні властивості. У невеликій кількості містяться в нафтовому газі. Завдяки здатності зріджуватися застосовуються у побуті як паливо в балонах. Сам природний газ не має запаху. Задля запобігання нещасним випадкам до побутового газу додають домішки етилмеркаптану, який навіть у мізерних концентраціях має характерний сильний неприємний запах:



Гексан — у вигляді різних ізомерів міститься в авіаційному бензині.

Ізооктан, або *2,2,4-триметилпентан* — цінна складова авіаційного бензину, є стандартом рідкого палива. Октановим числом характеризують якість бензину.



Вазелінове масло — олієподібна безбарвна рідина без смаку і запаху. Містить суміш насичених вуглеводнів з кількістю атомів карбону до 15. Є основою технічних змащувальних олій. Застосовується у фармації та парфумерії. Використовується для виготовлення сус-

Насичені вуглеводні

пензій нерозчинних речовин при внутрішньому'язових введеннях, а також як основа мазей.

Вазелін — безбарвна (або світло-жовтого кольору) суміш рідких та твердих вуглеводнів з кількістю атомів карбону від 12 до 25 (C_{12} - C_{25}), яку отримують з нафти. Не має запаху, нерозчинний у воді. Застосовується в фармації як основа для приготування мазей, особливо очних; також він виявляє протизапальну дію та захищає від подразнень. Але вазелін не може замінити жири, оскільки він не вбирається шкірою і перешкоджає всмоктуванню лікарських речовин.

Озокерит, або *гірський віск* — тверда маса темно-бурого або чорного кольору із запахом нафти, що складається з природної суміші твердих насичених вуглеводнів, алкенів, смол та мінеральних олій. Очищений озокерит застосовується з тією ж метою, що і парафін: у терапії для лікування теплом при радикулітах, невралгіях, невритах, виразці та інших захворюваннях.

Парафін — суміш твердих алканів (C_{17} - C_{36}), яку отримують при переробці нафти. Має вигляд білої напівпрозорої маси кристалічної структури, жирної на дотик. Розрізняють *м'який* парафін з температурою плавлення від $+45^{\circ}\text{C}$ до $+60^{\circ}\text{C}$ та *твердий* — з температурою плавлення вищою, ніж $+60^{\circ}\text{C}$. У фармації застосовується для виготовлення мазей та для парафінолікування.

1.2. ЦИКЛОАЛКАНИ

Циклоалкани — це циклічні насичені вуглеводні, в молекулах яких атоми карбону з'єднані між собою тільки простими ковалентними зв'язками.

За розміром циклів розрізняють циклоалкани:

– з малими циклами: *три-* та *чотиричленні* (циклопропан, циклобутан);

– зі звичайними циклами: *п'яти-*, *шести-* та *семичленні* (циклопентан, циклогексан, циклогептан);

Цікава органічна хімія

– із середніми циклами: *восьми-* та *дев'ятичленні* (циклооктан, циклононан);

– макроцикли: *дванадцять атомів карбону в циклі* і більше.

За кількістю циклів:




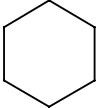
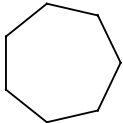
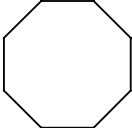
– моноциклічні: *один* цикл;

– біциклічні: *два* цикли;


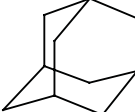
– поліциклічні: *більше двох* циклів.

Таблиця 1.2.1

Деякі циклоалкани

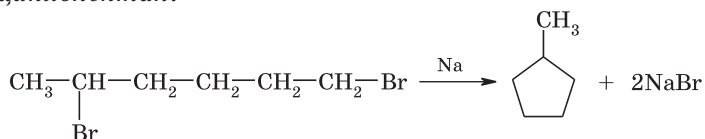
Структурні формули	Назви
1	2
	циклопропан
	циклобутан
	циклопентан
	циклогексан
	циклогептан
	циклооктан

Насичені вуглеводні

1	2
	кубан
	адамтан

Циклоалкани найчастіше добувають методом:

1) взаємодії дигалогенопохідних алканів з активними металами. У такий спосіб у 1888 р. англійський хімік-органік *Вільям Генрі Перкін* отримав перший синтетичний вуглеводень циклопентанового ряду — *метилциклопентан*:

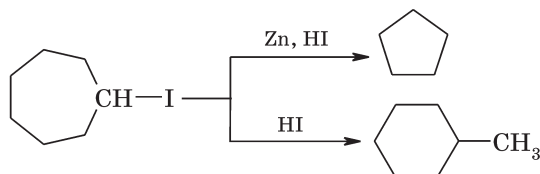


2) піролізу солей дикарбонових кислот;

3) реакції циклопрієднання та іншими способами.

Хімічні властивості сполук цього класу подібні до хімічних властивостей алканів. Крім того, їм властиві реакції приєднання, що супроводжуються розкриттям циклу, а також реакції звуження та розширення циклів.

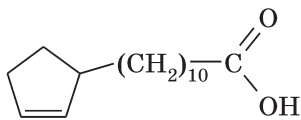
У 1890 р. та пізніше *В. В. Марковников* синтезував аліциклічні сполуки з циклами у 4, 7 та 8 атомів карбону та дослідив сполуки з циклами у 5 та 6 атомів карбону, що були вперше синтезовані *В. Перкіном*, *І. Вісцеліусом* та *М. Д. Зелінським*, а у 1892–1893 рр. описав умови та характер полімеризації семичленного циклу в шестичленний:



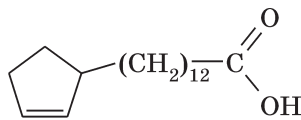
Розглянемо деякі цікаві представники циклоалканів:

Циклопропан — безбарвний газ, легко займається, утворює з киснем або нітрогену (IV) оксидом вибухові суміші. Має наркотичні властивості і застосовується для інгаляційного наркозу.

Циклопентан — безбарвна рідина, застосовується в органічному синтезі. Похідними циклопентану (циклопентену) є *гіднокарпова*, або *циклопентенундеканова*, та *хаульмугова*, або *циклопентентридеканова*, кислоти, які у вигляді гліцеридів входять до складу хаульмугової олії, котру добувають з насіння рослин чальмугра (хаульмугра), або гіднокарпус Курца (*Hydnocarpus kurzii*) родини флакуртієві (*Flacouritiaceae*), що росте у вологих тропічних лісах Бірми, Тайланда та Асама:



гіднокарпова кислота

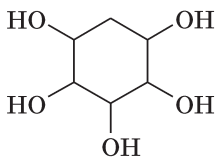


хаульмугова кислота

Ці кислоти мають сильні бактерицидні властивості і є одними з небагатьох засобів лікування прокази.

Похідними циклопентану також є гормони простагландини, що розглянуті у частині 10.2 розділу 10 — «Біоорганічні сполуки».

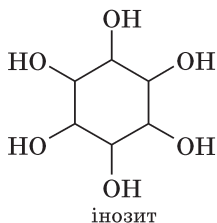
Циклогексан — безбарвна рідина, міститься в нафті. Застосовується в органічному синтезі. Похідним циклогексану, наприклад, є циклічний п'ятиатомний спирт *кверцетин*, або *циклогексанпентол*, що міститься в жолудях та соці дуба звичайного (*Quercus robur*) родини букові (Fagaceae), від латинської назви якого (*Quercus*) і походить його власна назва:



кверцетин

Насичені вуглеводні

і циклічний шестиатомний спирт *інозит* (*мезінозит*), що міститься у тваринних (у печінці, нирках, мозку, м'язах) та рослинних (в бобах, горосі) тканинах, грибах та бактеріях:



Адамантан є безбарвною кристалічною речовиною зі слабким запахом камфори. Уперше його було виділено з нафти у 1933 р. Похідні адамантану використовують у фармації як лікарські засоби противірусної дії.

Прикладом похідного циклоалкану з великою кількістю атомів карбону є *мускон*, який виділяють із залоз самців мускусної кабарги (*Moschus moschiferus*):



Ця сполука широко застосовується в парфумерії як запахна речовина (в низьких концентраціях; у великих — має неприємний запах) та як фіксатор запаху.

Розділ 2. НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

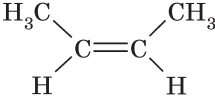
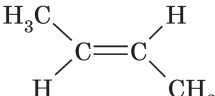
У розділі «Ненасичені вуглеводні» ми розглянемо алкени, алкадієни та алкіни. Структурні формули та назви деяких ненасичених вуглеводнів наведено в таблицях 2.1.1, 2.2.1 та 2.3.1.

2.1. АЛКЕНИ

Алкени, або **олефіни**, — це ненасичені аліфатичні вуглеводні, молекули яких містять один подвійний — $C = C$ — зв'язок. Суфікс-*ен* у назві «алкени» та в назвах окремих представників цього класу вказує на наявність подвійного зв'язку. Назва «олефіни», що означає «олієподібні», «маслянисті», зумовлена здатністю першого члену гомологічного ряду алкенів етилену утворювати олієподібну рідину при взаємодії з хлором, що було відзначено першими дослідниками. Загальною формулою алкенів є $C_n H_{2n}$.

Таблиця 2.1.1

Деякі алкени

Структурні формули	Назви
1	2
$CH_2=CH_2$	етилен (етен)
$CH_2=CH-CH_3$	пропілен (пропен)
	<i>цис</i> -бутен-2
	<i>транс</i> -бутен-2
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	ізобутилен (2-метилпропен)

Ненасичені вуглеводні

1	2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	α -амілен (пентен-1)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	β -амілен (пентен-2)

Назви алкенів утворюються від назв відповідних алканів із заміною суфіксу *-ан* на *-ен* та позначенням положення подвійного зв'язку за допомогою локанту.

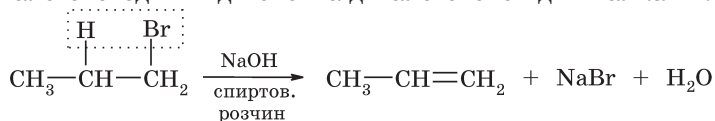
За фізичними властивостями алкени етилен, пропен та три ізомери бутену — газоподібні речовини (за нормальних умов), наступні, з кількістю атомів карбону від 5 до 17 ($\text{C}_5\text{-C}_{17}$), — рідини, алкени з кількістю атомів карбону більше 15 — тверді речовини.

Добування алкенів найчастіше відбувається за такими методами:

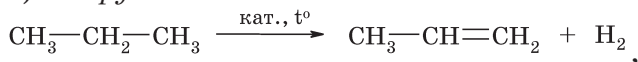
1) з *природних джерел* — алкени у невеликій кількості містяться у деяких родовищах нафти та природного газу;

2) *дегідратацією* ненасичених спиртів (дивись Дослід 2.1.1. Добування і властивості етилену);

3) *дегідрогалогенуванням* — відщепленням молекули галогеноводнів від моно- та дигалогенопохідних алканів:



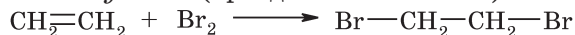
4) *дегідруванням алканів*:



а також іншими способами.

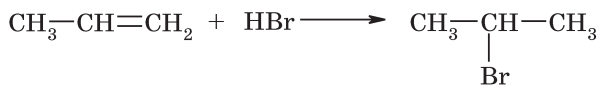
Для алкенів характерні реакції електрофільного приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку, а також реакції відновлення, окиснення та полімеризації:

1) *галогенування* (приєднання галогенів):

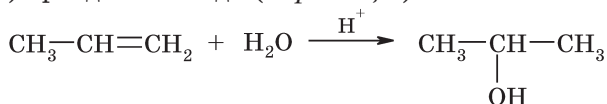


2) приєднання галогеноводнів (*гідрогалогенування*), яке відбувається за *правилом Марковникова*¹:

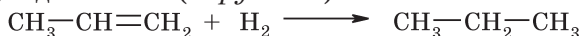
¹ *Правило, або закономірність Марковникова*: при взаємодії галогеноводнів і споріднених їм сполук з несиметричними алкенами атом гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атома карбону, тобто атома карбону, який зв'язаний з більшою кількістю атомів гідрогену.



3) приєднання води (*гідратація*):

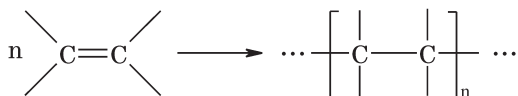


4) відновлення (*гідрування*):



5) *окиснення* (дивись Дослід 2.1.1. Добування і властивості етилену);

6) *полімеризація*:



Найпростішим алкеном є *етилен*, або *етен* — безбарвний газ зі слабким, злегка солодкуватим запахом, що міститься в невеликій кількості у природних газах, а також у світільному газі. Етилен певний час мав назву «*олієподібний газ*» (*gas olefiant*), тому що з хлором він утворює олієподібний етиленхлорид. Його суміш з повітрям є вибухонебезпечною. На відміну від етану, здатний викликати наркоз, завдяки чому застосовувався при хірургічних операціях.

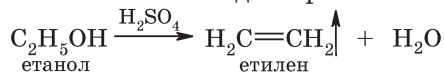
З етилену отримують етиловий спирт, етиленгліколь, різні галогенопохідні, оцтовий альдегід, оцтову кислоту, стирол, хлористий вініл, полімери та інше. Цікавим є факт його застосування як речовини, що прискорює досягання плодів (фруктів та овочів), зокрема його застосовують для пришвидшення досягання та забарвлення цитрусових.

Історія досліджень етилену починається у XVII столітті, коли німецький хімік, лікар і винахідник¹ *Йоганн-Іоахим Бехер* у 1666 р. почав проводити досліді

¹ Бехер зробив численні винаходи у таких галузях: агрономії, хімії, філософії, мовознавстві, медицині та текстильному виробництві; зокрема він багато зробив для поширення в Європі картоплі, винайшов прядильну та ткацьку машини, брав участь у створенні міжнародної мови, був радником з фінансів при австрійському дворі тощо.

Ненасичені вуглеводні

з сульфатною кислотою H_2SO_4 . В одному з дослідів він замість додавання до нагрітої концентрованої сульфатної кислоти ще однієї її порції підлив етанол, який знаходився поряд у склянці, і отримав нове «повітря», як тоді називали гази та газоподібні речовини:



Бехер встановив, що отримане «повітря» схоже на вже відомий на той час болотний газ, але є більш хімічно активним та має слабкий часниковий запах. Окрім того, за дослідженнями *Бехера*, «повітря» горіло полум'ям, що коптить, легко вступало в реакції з різними речовинами, особливо з кислотами. Але «повітря» так і залишилось «повітрям», всупереч детальним дослідженням, назви *Бехер* йому так і не дав.

Дослідження газу, що пізніше набув назви «повітря Бехера», було продовжено тільки через сто років. У 1775 р. група голландських хіміків разом з *І. Дейманом* детально описали спосіб отримання газу з етилового спирту та сульфатної кислоти, а також його властивості. Вони встановили, що «повітря Бехера» складається з карбону та водню, тобто є вуглеводнем; що він вступає в реакції з хлором і утворює олієподібну рідину. Його сполуку з хлором — 1,2-дихлоретан — почали називати «олією голландських хіміків». За цю особливість французький хімік *А. Фуркуа* дав газу назву «олефіновий», або «олієродний». Тільки з середини XIX століття газ Бехера одержав назву «етилен». Ця назва і залишилася в хімії до наших днів. Структура етилену була встановлена пізніше.

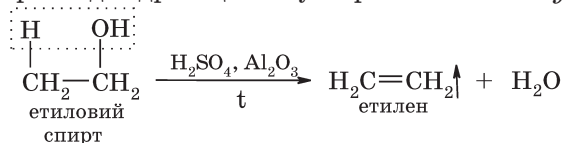
Дослід 2.1.1. Добування і властивості етилену

- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- алюмінію оксид Al_2O_3 ;
- 1% водний розчин калію перманганату KMnO_4 ;
- бромна вода.

У *суху* пробірку помістіть 5 крапель етилового спирту C_2H_5OH , *обережно* додайте 8–10 крапель концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 і декілька крупинок алюмінію оксиду Al_2O_3 як каталізатора. Пробірку щільно закривайте пробкою з газовідвідною трубкою і *обережно* нагрівайте в полум'ї пальника до початку рівномірного виділення газу з реакційної суміші.

Відчувається *приємний запах* алкену, що добувається.

Нагрівання етилового спирту з концентрованою сульфатною кислотою супроводжується внутрішньомолекулярною дегідратацією з утворенням *етилену*:



Добування етилену з етилового спирту є *окремим випадком* добування ненасичених вуглеводнів зі спиртів.

Кінець газовідвідної трубки по черзі опускайте у заздалегідь підготовлені пробірки з водним розчином калію перманганату блідо-рожевого кольору і розчином бромної води. Під час пропускання етилену через розчин калію перманганату блідо-рожевого кольору спостерігається *зникнення первинного забарвлення* розчину. У разі надлишку калію перманганату — поява *пластівцевого осаду бурого кольору* — мангану (IV) оксиду:

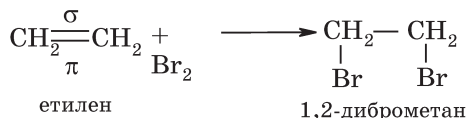


Розбавлений розчин $KMnO_4$ у нейтральному або лужному середовищі окислює алкени до двоатомних спиртів — гліколів (у даному випадку — етилен до

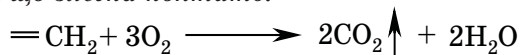
Ненасичені вуглеводні

етиленгліколю). Ця реакція (*реакція Вагнера*¹) була відкрита у 1887 р. російським хіміком-органіком Єгоров Єгоровичем Вагнером і широко застосовується для виявлення *подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку*².

Під час пропускання етилену через бромну воду спостерігається *швидко знебарвлення жовтого забарвлення розчину* внаслідок розриву π -зв'язку. За місцем зв'язку відбувається приєднання бромів з утворенням 1,2-диброметану:



Далі, в ході виконання досліду, продовжуючи нагрівання, швидко підпалить газоподібний етилен біля кінця газовідвідної трубки. Етилен горить *світлим полум'ям, що злегка коптить*:



Якщо внести в полум'я етилену фарфорову пластинку, на її поверхні з'являється *чорна пляма сажі*. Ці спостереження свідчать про *ненасичений характер* етилену.

У 1860 р. *О. М. Бутлеров*, досліджуючи взаємодію йодметану з галогеновіднімаючими засобами, отримав етилен і зробив висновок, що в молекулі ненасиченої сполуки повинен бути подвійний зв'язок. Пізніше *Е. Ерленмейер* припустив, що у ненасичених сполуках два атоми карбону пов'язані один з одним двома валентностями. Ці пояснення потім підтримав *Кекуле* і вони стали загальноприйнятими. Позначати подвійний зв'язок при написанні формул як $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, а потрібний як $\text{HC}\equiv\text{CH}$ почав *Ерленмейер* у 1865 р. Загалом інтенсивне вивчення

¹ В англійських та німецьких виданнях переважно наводиться як реакція Байера.

² Однак слід мати на увазі, що знебарвлення розчину калію перманганату не в усіх випадках є доказом наявності в молекулі подвійного зв'язку. Знебарвлення відбувається при взаємодії з будь-якою сполукою, що здатна відновлювати калію перманганат.

алкенів почалося у 1870-х рр. з роботами *Бутлерова*, *Ф. М. Флавицького* та *А. П. Ельтекова*.

Надзвичайно цікавою є ботанічна частина історії етилену.

У XIX столітті, під час впровадження зовнішнього освітлення із застосуванням світильного газу, група німецьких вчених помітила, що витік цього газу з газопроводу або з ліхтарів спричиняє опадання листя у дерев, що ростуть уздовж тіньового боку вулиці. Коли світильний газ набув більш інтенсивного використання, цей факт повідомили та підтвердили дослідники інших країн.

У 1901 р. аспірантом Ботанічного інституту Петербурзького університету *Дмитром Нелюбовим* було відкрито, що активним компонентом, який спричиняє зазначені явища, є етилен. Пізніше різними вченими також було виявлено, що етилен має вплив майже на всі процеси росту, розвитку та старіння рослин. Сучасна фізіологія і біохімія рослин розглядає етилен як рослинний гормон, адже етилен є природним продуктом метаболізму рослин.

У 1910 р. було виявлено, що газу, які виділяють апельсини, прискорюють досягання бананів, а у 1935 р. ідентифіковано етилен як природний продукт, що виділяється плодами і рослинними тканинами. Пізніше його було знайдено в усіх досліджених типах плодів, у квітках, листі, стеблах та коренях багатьох видів рослин, а також у деяких грибах.

Дія етилену на дозрівання рослин має практичне значення, найчастіше його застосовують для прискорення досягання томатів, які збирають зеленими, зберігають за відсутності етилену і оброблюють ним безпосередньо перед реалізацією. Також його застосовують для прискорення досягання горіхів та винограду.

Дослід 2.1.2. Стимулююча дія етилену на досягання плодів

- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Ненасичені вуглеводні

Приготуйте суміш з 10 мл спирту C_2H_5OH і 40 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 і отримайте шляхом її нагрівання етилен як у попередньому досліді. У колбу або пробірку можна додати кілька пористих кип'ятільних камінців для рівномірного кипіння при нагріванні суміші.

У герметичний ящик покладіть незрілі помідори і щодня через гумову трубку вводьте туди етилен з розрахунку: 1 об'єм етилену на 100 об'ємів повітря. В однаковому за об'ємом ящику, але без введення етилену, помістіть *контрольні* помідори.

Під час досягання у м'ясистих плодах зазвичай відбувається руйнування хлорофілу та поява інших пігментів — плоди стають більш помітними; пришвидшується ферментативне руйнування пектину, в результаті чого м'ясиста частина плоду стає м'якою; в той же час крохмаль та органічні кислоти перетворюються на цукри — плоди стають більш смачними.

На 6–7 добу помідори, що піддавалися дії етилену, інтенсивно червоніють, тоді як у контрольних помідорів спостерігається лише пожовтіння шкірки. Найкращі результати виходять при температурі $+22-24^{\circ}C$.

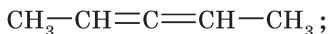
Крім того, здатність етилену спричиняти опадання листя, квітів та плодів за рахунок активації ферментів, що руйнують клітинні оболонки, застосовується на практиці для більш легкого відділення плодів вишні, ожини, винограду та чорниці, а також для проріджування зав'язі у персиків та слив у великих садах. Також етилен, ймовірно, відіграє важливу роль у детермінації статі квіток у деяких однодомних рослин: наприклад, у гарбуза звичайного (*Cucurbita pepo*) та огірка посівного (*Cucumis sativum*) родини гарбузові (*Cucurbitaceae*). Обробка їх етиленом спричиняє утворення більшої кількості жіночих квіток.

Іншим представником алкенів є *пропілен*, або *пропен*, — безбарвний газ зі слабким запахом. Його отримують шляхом крекінгу та піролізу нафтопродуктів, а також каталітичного дегідрування пропану. Пропілен

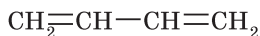
застосовується для отримання ізопропілового спирту, кумолу, гліцерину, ацетону, поліпропілену, синтетичного каучуку та інших сполук.

2.2. АЛКАДІЄНИ

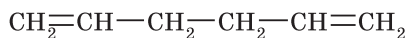
Алкадієни, або **діолефіни**, — це аліфатичні вуглеводні, молекули яких містять два подвійних $-C=C-$ зв'язки. Розрізняють алкадієни з *кумуляваними* подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розміщені біля одного атому карбону):



алкадієни зі *спряженими* подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком):



та алкадієни з *ізольованими* подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені двома або більше простими зв'язками):



Таблиця 2.2.1

Деякі алкадієни

Структурні формули	Назви
$CH_2=CH-CH=CH_2$	дивініл (бутадієн-1,3)
$\begin{array}{c} CH_2=C-CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	ізопрен (2-метил- бутадієн-1,3)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2=C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2,3-диметилбутадієн

Ненасичені вуглеводні

Назви алкадієнів утворюються від назв відповідних алканів із заміною суфіксу-ан на -дієн та позначенням за допомогою локантів положення подвійних зв'язків.

Добування алкадієнів здійснюють шляхом:

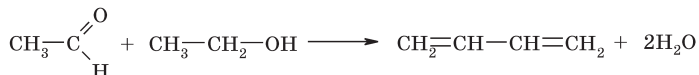
- 1) каталітичного дегідрування алканів та алкенів;
- 2) дегідrataції двохатомних спиртів;
- 3) гідrataції ненасичених спиртів;
- 4) дегідrataції та дегідрування етилового спирту за способом С. В. Лебедева, який було винайдено у 1932 р., та іншими способами.

Для алкадієнів, як для ненасичених сполук, характерні реакції приєднання та полімеризації:

- 1) гідрування (приєднання водню);
- 2) галогенування (приєднання галогену);
- 3) гідрогалогенування (приєднання галогеноводнів);
- 4) полімеризація та дієновий синтез, відкритий у 1928 р. німецькими хіміками О. Дільсом та К. Альдером (Нобелівська премія 1950 р.).

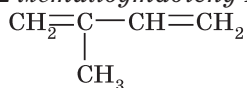
Дивініл, або бутадієн-1,3, — рідина, що кипить при +34°C. Уперше було отримано з натурального каучуку нагріванням без доступу повітря. Отримують крекінгом нафти. У високих концентраціях виявляє наркотичну дію, в малих — подразнює слизові оболонки дихальних шляхів та очей.

У 1862 р. французький вчений Ж. Каванту отримав газ дивініл під час пропускання через нагріту залізну трубку сивушної олії. У 1872 р. М. Бертло синтезував бутадієн із суміші етилену з ацетиленом також під час пропускання її через нагріту залізну трубку. У 1878 р. російський хімік-технолог О. О. Летній виділив бутадієн з продуктів піролізу нафти, встановив його склад як C₄H₆ і назвав його «кротоніленом». А у 1915 р. І.І. Остромисленський розробив спосіб отримання бутадієну з оцтового альдегіду та етилового спирту в присутності каталізатора за температури +450°C:



За цим методом (з невеликими модифікаціями), наприклад, за часів Другої світової війни отримували бутадієн у США в дуже великих кількостях. Бутадієн-1,3 є основою багатьох природних сполук: терпенів, стероїдів. Він застосовується у виробництві каучуку, запашних речовин та лікарських засобів.

Натуральний каучук, який отримують із молочного соку деяких тропічних видів рослин, як це остаточно було встановлено у 1931 р. Г. Штаудінгером, є полімером ізопрену, або 2-метилбутадієну-1,3:



Ізопрен було відкрито першим зі спряжених алкадієнів у 1861–1862 рр. англійським хіміком К. Уільямсом. Під час вивчення продуктів сухої перегонки каучуку він виділив вуглеводень з молекулярною формулою, що відповідає сучасній C_5H_8 . Спостерігаючи його полімеризацію, К. Уільямс припустив, що каучук може бути полімером ізопрену. Полімеризацію ізопрену також спостерігав у 1898–1900 рр. російський вчений В. О. Макиєвський.

Назва «каучук» походить від інд. *cao* — дерево та *o-chu* — текти, плакати, тобто каучук — це «сльози дерева». Приблизно 90% натурального каучуку, який добувається нині у світі, одержують з рослини південноамериканських тропічних дощових лісів, гевеї бразильської, або каучукового дерева (*Hevea brasiliensis*) родини молочайних (Euphorbiaceae), що росте в басейні Амазонки та широко культивується у тропічній Азії: на острові Шрі-Ланка, півострові Малакка, Малайському архіпелазі. Є також великі плантації в декількох країнах Африки, наприклад, в Нігерії. У Бразилії, Перу та Болівії як каучуконосну рослину також культивують гевею Бентама (*H. benthamiana*). Сік цих дерев є латексом (колоїдним водним розчином полімеру), його збирають з надрізів, зроблених ножем на корі рослин віком від 7 до 15 років (приблизно так, як збирають живицю із сосен). Латекс містить

Ненасичені вуглеводні

приблизно 30–50% каучуку, його крихітні частинки зважені у воді. Сік зливають в алюмінієвий посуд і додають кислоту, яка примушує каучук коагулювати.

Потім каучук вулканізують, тобто оброблюють сіркою, або хлористим сульфуром, при цьому поглинається частина сірки і значно покращується якість каучуку: він стає більш еластичним і набуває здатності зберігати свою еластичність при значних коливаннях температури, стає більш стійким до хімічних впливів. При застосуванні великої кількості сірки (25–40%) отримують винайдений у 1858 р. американцем Ч. Гудвіром твердий продукт *ебоніт*, який є цінним ізоляційним матеріалом.

Існує точка зору, що першими європейцями, що познайомилися з каучуком, були учасники другої подорожі Христофора Колумба (1493–1496 рр.), які на острові Гаїті побачили гру туземців у м'яч, виготовлений з «еластичної смоли». Пізніше конкістадори у Центральній та Південній Америці бачили, як індієці промазували соком деяких видів рослин човни та кошики, а також просочували ним одяг для того, щоб вони не пропускали воду.

У 1735 р. Паризькою академією наук було послано до Південної Америки геодезичну експедицію для вимірювання довжини меридіану, що перетинає цей материк. У 1736 р. академія отримала звіт учасника експедиції Ш. Ла Кондаміна, де вперше було описано каучуконосне дерево гевея:

«...Найчастіше дерева, які називають тут гевеями, зустрічаються в лісах провінції Есмральдес. Якщо зробити на стовбурі надріз, то з нього витікає рідина молочного кольору, поступово застигаючи і набуваючи на повітрі темного кольору. Туземці використовують цю смолу для виготовлення факелів діаметром до півтора пальця і завдовжки до двох футів. Ці факели добре горять і без гніту, даючи красиве світло і поширюючи приємний запах. Такий факел може горіти протягом 24 годин.

У провінції Кіто цією смолою обмазують тканини, після чого їх використовують як клейонку. Це ж дерево росте і по берегах Амазонки.

Смола, яку добувають з нього індійці майнаса, називають каучуком. З нього роблять суцільнолітні чоботи, які виглядають як шкіряні. З каучуку вони також роблять і різний посуд. Для цього використовується глиняна форма у вигляді пляшки. Її обмазують каучуком і розбивають, як тільки каучук затвердіє. Після видалення через отвір осколків виходить дуже легка і небитка пляшка, в якій можна зберігати будь-яку неїдку рідину...».

Дослід 2.2.2. Добування каучуку з фікусу

- кальцію хлорид CaCl_2 ;
- 0,5% розчин калію перманганату KMnO_4 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- хлороформ CCl_3 або бензол C_6H_6 .

Зріжте 1–2 листки фікуса (*Ficus elastica*) родини шовковицевої (Moraceae) — поширеної кімнатної рослини — і зберіть у пробірку молочний сік, який виділяється з живців. До зібраних крапель соку підлийте трошки води і додайте 0,5 г кальцію хлориду CaCl_2 . Суміш добре струсіть і підливайте до неї по краплях етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Дуже скоро на поверхні розчину з'являться пластівці каучуку.

Перенесіть частину пластівців скляною паличкою в пробірку і розчиніть їх у 2–3 мл хлороформу CCl_3 або бензолу C_6H_6 . Додайте до однієї частини розчину блідо-рожевий розчин калію перманганату KMnO_4 . Обезбарвлення розчину вказує на ненасичений характер каучуку.

Іншу частину розчину помістіть на годинникове скло і обережно випарте. Після видалення розчинника на склі утворюється еластична плівка каучуку. Пластівці каучуку можна розтягнути пінцетом у тонкі нитки.

У 1770 р. англійським хіміком Д. Прістлі було виявлено, що каучук добре витирає написане олівцем,

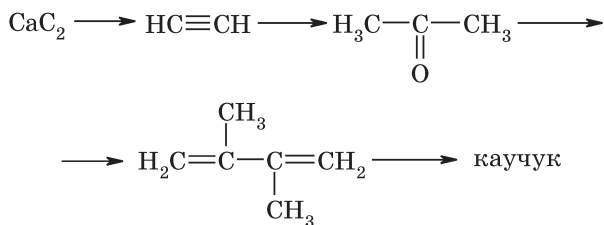
Ненасичені вуглеводні

і він назвав його «індійською стиралкою» (indian rubber). У 1822 р. склад каучуку досліджував англійський хімік А. Юр, який виявив, що до складу каучуку входить тільки два елементи: карбон та гідроген. У 1826 р. М. Фарадей встановив, що за результатами його досліджень співвідношення карбону та гідрогену в каучуку повинно складати 8:7. У 1834 р. Ж. Дюма виділив з продуктів піролізу каучуку сполуку, що містила 88% карбону та 12% гідрогену. Ці дані були пізніше підтверджені англійським дослідником Ф. Хімлі, який під час піролізу каучуку отримав дві фракції: легку — складу C_5H_4 , яку він назвав *фарадеїном*, та більш важку — складу $C_{20}H_{16}$, яку він назвав *каугіном*. Потім у своїх роботах, присвячених детальному дослідженню каучука, Т. Уільямсон назвав фарадеїн *ізопреном* і вказав на його полімеризацію в каучук.

Полімеризацію ізопрена вперше здійснив французький хімік Г. Бушард у 1879 р. дією на ізопрен концентрованої хлоридної кислоти з утворенням каучукоподібної маси, яка, за свідченням Бушарда, «...мала еластичність і інші якості природного каучука: не розчинялася у спирті, набухала в етері і сіркокарбоні та розчинялася в них так само, як і природний каучук...». У цьому ж р. У. Тільден виділив під час піролізу скіпідару ізопрен і перетворив його на еластичну масу.

У 1897 р. російський хімік В. М. Іпатьєв отримав ізопрен з відповідного галогеналкану дією спиртового розчину натрію гідроксиду, а у 1911 р. К. Гарріс отримав його з ацетону та етилену. У 1912 р. англієць У. Перкін-молодший отримав ізопрен зі спиртів. У 1898–1901 рр. російський хімік-органік І. Л. Кондаков знайшов, що ізопрен, який зберігався протягом року у запаяних трубках на світлі, перетворився на речовину, що нагадувала каучук, і зробив висновок, що ізопрен здатний до мимовільної полімеризації. Також він запропонував проводити полімеризацію ізопрену в присутності металічного натрію.

У 1898 р. німецький хімік *Ф. Гофман* запропонував синтезувати каучук за схемою



У 1916 р. за цим методом було розпочато перше промислове виробництво каучуку в Німеччині, але перший промисловий метод був надто дорогим, а тому економічно не вигідним. Так чи інакше, але згодом перше підприємство з вироблення каучуку було закрито. Нині промислове виробництво каучука (різних його видів) переважає над добуванням натурального каучуку з природних джерел.

Повернімося до історії його практичного застосування.

У 1823 р. шотландський хімік *Ч. Мак-Інтош* під час досліду з натуральним каучуком необережно пролив на халат його розчин в бензині. Через деякий час він помітив, що тканина, оброблена таким чином і висушена, стає непромокальною: бризки води стікають по ній, але не просочують її. Через рік *Мак-Інтош* організував виробництво такої тканини і пошив дощових плащів, що здобули його ім'я, — «макінтоші». Макінтоші швидко стали популярними, особливо зважаючи на погодні умови Великобританії, але вони мали два суттєві недоліки: на холоді ставали твердими та ламкими, а в спеку — липкими. У 1824 р. англієць *Т. Уелс* розпочав виробництво каучукових калош, але вони мали ті ж вади, що і плащі Мак-Інтоша.

У 1832 р. німецький хімік *Людендорф* виявив, що каучук, який оброблено розчином сірки у скіпідарі, стає більш стійким до зовнішніх впливів. Приблизно того ж часу американець *Хейворд* встановив, що властивості каучука покращуються, якщо до нього додавати сірку.

Ненасичені вуглеводні

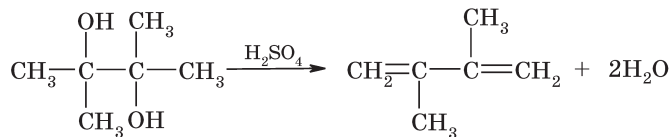
Подальший розвиток цих досліджень пов'язаний з американцем *Ч. Гудьїром*.

Чарльз Гудьїр проводив досліди з каучуком, намагаючись його модифікувати, зокрема пересипав каучукові пластинки сіркою. При цьому вони дійсно втрачали липкість, але тільки в поверхневому шарі. Одного разу в 1841 р. він упустив шматок каучуку, обробленого сіркою, на нагріту піч. Другого дня, готуючи піч до досліду, *Гудьїр* підняв цей шматок і виявив, що каучук не тільки не лип, але й став міцнішим, пружним та еластичним. Це спостереження *Гудьїра* стало основою розробленого пізніше процесу вулканізації гуми. Під час вулканізації лінійні макромолекули каучуку взаємодіють із сіркою, утворюючи тривимірні ґрати макромолекул, в результаті чого каучук перетворюється на гуму. Згодом *Гудьїр* писав: «Я визнаю, що моє відкриття не є підсумком наукового хімічного дослідження, але воно є результатом наполегливості і спостережливості».

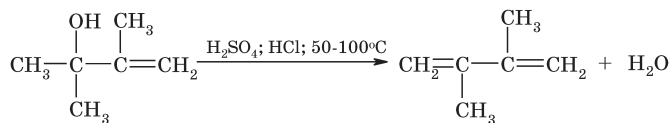
Незалежно від *Гудьїра* англієць *Т. Генкок* у 1843 р. винайшов аналогічний спосіб, який саме він назвав «*вулканізацією*» (від імені стародавнього бога Вулкана), а новий продукт — гумою, або резиною (від лат. *resina* — смола). У 1846 р. *А. Паркс* отримав гуму при обробці каучуку парою напівхлористого сульфуру, а також при обробці розчином напівхлористого сульфуру в бензині або сірководні, без високих температур. Цей метод отримав назву «*холодна вулканізація*». Особливо популярним каучук став після винайдення *Д. Денлопом* у 1888 р. пневматичної гумової шини.

Нині каучук застосовують для виготовлення автомобільних, велосипедних камер та шин, а також камер та шин для шасі літаків, гумового взуття, ізоляції електричних дротів, численних медичних виробів та іншого.

2,3-диметибутадієн було вперше синтезовано у 1892 р. французьким дослідником *Ф. Кутюр'є* з пінакону при його дегідратації розведеною сульфатною кислотою:



У 1889 р. 2,3-диметибутадієн отримав також М. М. Марица:



і він же першим спостерігав полімеризацію цієї сполуки під дією розведених розчинів сульфатної та хлоридної кислот.

Дослід 2.2.3. Досліди з каучуком та гумою

- каучук невулканізований;
- гума;
- бензин або бензол.

У два циліндри з притертими пробками ємністю по 100 мл налийте по 75 мл бензину або бензолу. В один із циліндрів вмістіть 3–5 г дрібно нарізаного каучуку, а в інший — стільки ж дрібно нарізаної гуми і залишіть на кілька днів.

На наступному занятті зверніть увагу на те, що каучук розчинився, утворивши колоїдний розчин, а гума в розчині тільки набухла.

2.3. АЛКІНИ

Алкіни — це аліфатичні вуглеводні, що містять потрійний $-\text{C}\equiv\text{C}-$ зв'язок. Загальною формулою алкінів є $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Структурні формули та назви деяких алкінів наведено в таблиці 2.3.1.

Деякі алкіни

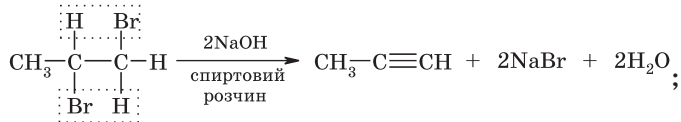
Структурні формули	Назви
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	ацетилен (етін)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	алілен (метилацетилен, пропін)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	етилацетилен (бутін-1)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	диметилацетилен (бутін-2)

Назви алкінів утворюються від назв відповідних насичених вуглеводнів зі зміною суфікса *-ан* на *-ін*. Місце потрійного зв'язку в молекулі позначається локантом (номером того атому карбону, від якого відходить потрійний зв'язок).

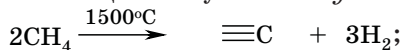
За фізичними властивостями алкіни від C_2H_2 до C_4H_6 за звичайних умов є газами, від C_5H_8 до $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ — рідинами, а починаючи з $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ — твердими речовинами.

Алкіни добувають:

1) відщепленням молекул галогеноводнів від дигалогенопохідних алканів та галогенопохідних алкенів:



2) добуванням ацетилену з метану:



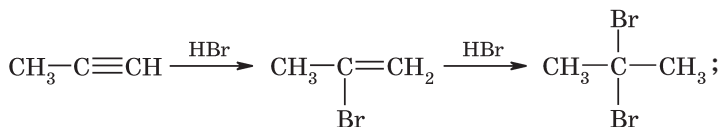
3) добуванням ацетилену з карбиду кальцію та іншими способами.

Для ацетилену та алкінів властиві такі реакції:

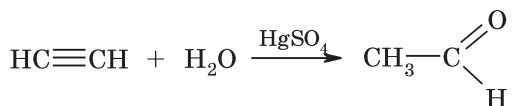
I. Реакції електрофільного приєднання за місцем розриву потрійного зв'язку:

1) галогенування (приєднання галогенів) — дивись Дослід 2.3.1. Приєднання бром.

2) *гідрогалогенування* (приєднання галогеноводнів), яке відбувається за правилом Марковнікова:



3) *гідратація за реакцією Кучерова* (приєднання води в присутності солей ртуті Hg^{2+}):



При цьому ацетилен перетворюється на оцтовий альдегід, а його гомологи — на кетони. Цю реакцію відкрито у 1881 р. російським хіміком-органіком *Михайлом Григоровичем Кучеровим*. Перший патент на виготовлення оцтового альдегіду за реакцією Кучерова був заявлений у 1910 р., перші промислові установки створені у 1914–1916 рр., а виробництво почалося у 1916 р. в Німеччині, Італії, Англії, Франції, Швейцарії та Канаді.

II. *Реакції заміщення* (характерні для ацетилену і алкінів з кінцевим потрійним зв'язком $\text{-C}\equiv\text{H}$).

III. *Реакції окиснення та відновлення:*

4) *окиснення з розщепленням* молекули алкіну за місцем розриву потрійного зв'язку й утворенням карбонових кислот;

5) *відновлення* у присутності каталізатору з утворенням алканів.

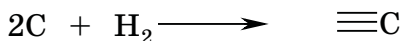
IV. *Реакції димеризації та тримеризації* (більш детально у Розділі 3. *Ароматичні вуглеводні*).

Ацетилен, або *етін*, — за звичайних умов безбарвний газ без запаху. Має слабку наркотичну дію, але в більшій мірі, ніж етилен. У невеликій кількості утворюється при сухій перегонці органічних сполук і міститься у світільному газі (0,06–0,07%). Чистий ацетилен не має запаху, а сильний неприємний запах технічного ацетилену зумовлений токсичними домішками: PH_3 та AsH_3 .

Ненасичені вуглеводні

Ацетилен було відкрито у 1836 р. *Е. Деві* під час дії води на кальцію карбід. *Деві* назвав речовину, що отримав, «новим газоподібним двокарбоним воднем» і встановив молекулярну формулу, що відповідає сучасній C_2H_2 . Він дослідив властивості ацетилену, за якими він легко спалахував, розчинявся у воді, реагував з киснем, сульфатною кислотою і хлором (на світлі з вибухом). Він же вперше відзначив, що «...якщо вдасться добувати такий газ зручно та дешево, то його можна буде застосовувати для освітлення...».

У 1862 р. *М. Бертло* отримав ацетилен з елементів, під час пропускання водню крізь електричну дугу, в якій електродами були стрижні з вугілля:

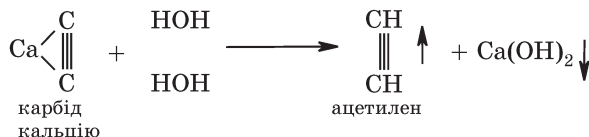


У 1862 р. німецький хімік *Ф. Велер* при спробі виділити з вапна (кальцію карбонату $CaCO_3$) кальцій шляхом тривалого прожарення суміші, що складалася з вапна та вугілля, одержав масу сіруватого кольору, що спеклася, але ознак металу в ній не знайшов. Як непотрібний продукт, кам'яниста маса була залишена на звалищі у дворі. Під час дощу лаборант *Велера* помітив виділення з викинутої маси якогось газу. Аналіз газу показав, що це — ацетилен, і це поклало початок промислового добуванню ацетилену з кальцію карбиду. За словами *Велера*, «...вуглецевий камінь, який утворився, має чудові властивості розкладатися під дією води на гідрат окислу кальцію і ацетилен — той самий вуглеводень, який спочатку був відкритий *Деві*, а у наш час отриманий *Бертло*...».

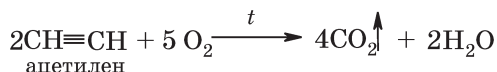
Дослід 2.3.1. Добування і властивості ацетилену

- кальцію карбід CaC_2 ;
- водний розчин калію перманганату $KMnO_4$;
- бромна вода;
- аміачний розчин купруму (I) хлориду $[Cu(NH_3)_3]Cl$.

У пробірку помістіть невеликий шматочок карбіду кальцію CaC_2 (розміром з горошину) і додайте декілька крапель води. Швидко починає виділятися газ — ацетилен¹.

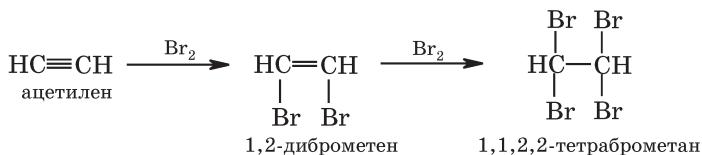


Газ обережно підпалить біля отвора пробірки. Ацетилен спалахує і горить полум'ям, яке світиться і сильно коптить, що вказує на ненасичений характер ацетилену:

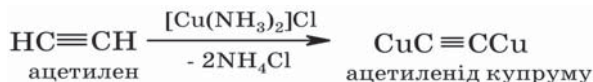


Якщо виділення газу припиняється, треба знов додати декілька крапель води і швидко закрити пробірку пробкою з газовідвідною трубкою.

Кінець газовідвідної трубки по черзі опустить у пробірки, що містять водний розчин калію перманганату і розчин бромної води. Спостерігається знебарвлення розчинів:



Якщо до кінця газовідвідної трубки піднести шматочок фільтрувального паперу, змоченого безбарвним аміачним розчином купруму (I) хлориду, з'являється червонувато-коричнева пляма внаслідок утворення купруму ацетиленіду:



¹ Хімічно чистий ацетилен майже не має запаху. Характерний неприємний запах, що може з'явитися в ході досліду, пов'язаний з отруйними домішками (зокрема фосфіном PH_3), що утворюються під час обробки технічного карбіду кальцію.

Ненасичені вуглеводні

Купруму ацетиленід утворюється тільки в присутності амоніаку (амоніак необхідний для зв'язування хлороводню, що виділяється під час реакції). Реакція є дуже чутливою — її застосовують для виявлення домішок ацетилену в повітрі промислових підприємств, що використовують ацетилен.

Купруму ацетиленід *потребує обережного поводження*, адже у висушеному вигляді він *дуже небезпечний*, тому що *вибухає при ударі або нагріванні*.

Цей дослід можна виконати і інакше — у вигляді досліду-забавки «Сніг, що палає».

Дослід 2.3.2. «Сніг, що палає»

- кальцію карбід CaC_2 ;
- сніг.

Візьміть фарфорову чашку, заповніть її на 3/4 снігом, покладіть 3–4 шматочки кальцію карбіду CaC_2 , зверху засипте снігом та *обережно* піднесіть запалений сірник.

Сніг спалахує і горить полум'ям, що сильно коптить.

Ефект досліду пояснюється тим, що при взаємодії кальцію карбіду з водою (або в нашому випадку — зі снігом), як і в попередньому досліді, виділяється ацетилен, що горить.

У 1892 р. одразу троє винахідників незалежно один від одного запропонували отримувати ацетилен з карбідів: у березні — французький хімік *Л. Макені*, у травні — канадський інженер *Т. Уїлсон*; а у грудні — французький хімік *А. Муассон* (вперше виділив фтор у вільному вигляді; лауреат Нобелівської премії за дослідження високотемпературних процесів і введення у промислову практику електропечей). У 1895–1897 рр. заводи з виготовлення кальцію карбіду з'явилися в США, Німеччині, Франції та інших країнах.

У 1895 р. французький дослідник *А. Ле Шательє* виявив, що суміш однакових об'ємів ацетилену і кисню утворює під час горіння полум'я з температурою 3000°C і більше. А з 1906 р. в США ацетилен стали використовувати для автогенної зварки металів.

Нині ацетилен застосовується в атогенній сварці та різці металів. Є сировиною багатьох хімічних виробництв: синтезу ароматичних сполук, отримання вінілацетату, хлоропрену, синтезу каучука, для отримання оцтового альдегіду за реакцією Кучерова, а також оцтової кислоти та етилового спирту. Є вихідною речовиною для синтезу деяких розчинників (тетрахлоретилену), полімерів тощо.

Розділ 3. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

У цьому розділі ми розглянемо *одно-* та *багато-*ядерні ароматичні сполуки. Назва «ароматичні» зумовлена тим, що перші сполуки цього класу були виділені з природних ароматних, запашних речовин або самі мали приємний запах. У подальшому виявилось, що частина ароматичних вуглеводнів має неприємний запах, частина не має запаху зовсім, і нині назва «ароматичні» втратила колишнє значення.

У сучасній органічній хімії **ароматичні сполуки, ароматичні вуглеводні, або арени** — це органічні сполуки, в основі структури яких лежить ароматичний цикл, та їх похідні. Залежно від кількості циклів розрізняють *одноядерні* та *багатоядерні* арени, серед останніх — залежно від способу з'єднання — багатоядерні арени з *конденсованими* циклами та багатоядерні арени з *ізолюваними* циклами:

I. Одноядерні арени (бензол, толуол, стирол).

II. Багатоядерні арени.

2.1. З конденсованими (анельованими) циклами
– з *лінійним розміщенням циклів* (нафталін, антрацен, тертрацен);

– з *кутовим (ангулярним) розміщенням циклів* (фенантрен, хрізен).

2.2. З ізолюваними циклами
– *сполучені зв'язком* (біфеніл);
– *сполучені аліфатичним вуглецевим ланцюгом* (дифенілметан, трифенілметан).


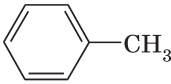
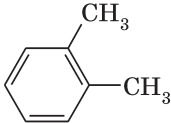
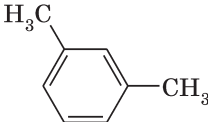
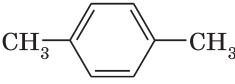
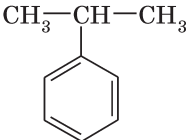
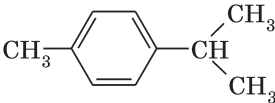
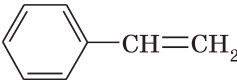
Структурні формули та назви деяких одно- та багатоядерних аренів наведено в таблицях 3.1.1. та 3.2.1.

3.1. ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ

Одноядерні арени — це органічні сполуки, що містять у своєму складі один ароматичний цикл: насамперед, це бензол, а також його похідні.

Таблиця 3.1.1

Деякі одноядерні ацени

Структурні формули	Назви
	бензол
	толуол (метилбензол)
	<i>o</i> -ксилол ¹ (<i>o</i> -диметилбензол, 1,2-диметилбензол)
	<i>m</i> -ксилол (<i>m</i> -диметилбензол, 1,3-диметилбензол)
	<i>p</i> -ксилол (<i>p</i> -диметилбензол, 1,4-диметилбензол)
	кумол (ізопропілбензол)
	<i>p</i> -цимол (1-ізопропіл-4-метилбензол)
	стирол (вінілбензол)

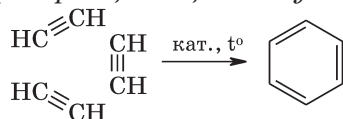
¹ Терміни для позначення положення двох замісників в ароматично-му циклі: *орто*-, або *o*- (від грецьк. *прямий*) для тих, що знаходяться поряд, *мета*-, або *m*- (від грецьк. «після») — для тих, що знаходяться через один атом карбону та *пара*-, або *p*- (від грецьк. «через») — для тих, що знаходяться через два атоми карбону ввів у 1874 р. В. Кернер.

Ароматичні вуглеводні (арени)

За фізичними властивостями за звичайних умов нижчі члени ряду є рідинами із сильним специфічним запахом.

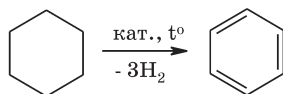
Арени добувають:

- 1) з нафти;
- 2) з кам'яного вугілля;
- 3) циклотримеризацією ацетилену та інших алкінів:



Уперше цю реакцію було відкрито у 1868 р. П'єром-Еженом-Марселеном Бертоло під час пропускання ацетилену через розжарену до 500°C залізну трубку. Крім бензолу, за цих умов утворюються також деякі інші ароматичні сполуки, наприклад, нафталін. У 1948 р. німецький хімік-органік Вальтер-Юліус Рене, директор концерну «ІГ Фарбеніндустрі» запропонував реакцію перетворення ацетилену в бензол за цією ж схемою при тиску 1,5 МПа і температурі 60°C у присутності каталізатора — нікелю ціаніду $\text{Ni}(\text{NC})_2$ — з більшим виходом і більш чистим продуктом.

- 4) Дегідруванням циклогексану:

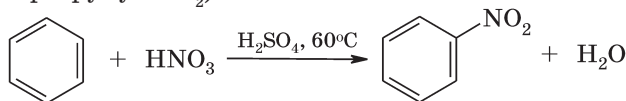


та іншими способами

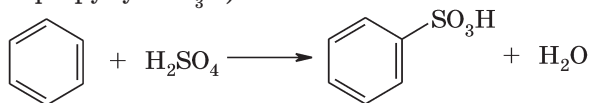
Хімічні властивості одноядерних аренів можна розділити на кілька груп:

I. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному циклі:

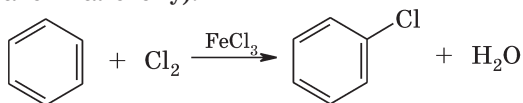
1) реакція нітрування (заміщення атому гідрогену на нітрогрупу $-\text{NO}_2$):



2) реакція *сульфування* (заміщення атому гідрогену на сульфогрупу $-\text{SO}_3\text{H}$)



3) реакція *галогенування* (заміщення атому гідрогену на атом галогену):



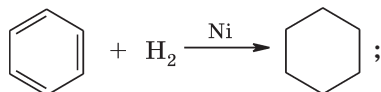
4) *алкілювання і ацилювання за Фріделем-Крафтсом* (заміщення атому гідрогену на алкільцій або ацильний радикал).



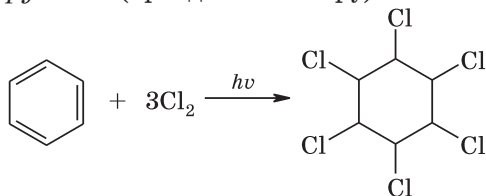
Реакція алкілювання ароматичних вуглеводнів у присутності алюмінію хлориду була відкрита одним із засновників Французького хімічного товариства, французьким хіміком *Шарлем Фріделем*, та американським хіміком *Мейсоном Крафтсом* у 1877 р.

II. Реакції приєднання:

5) *гідрування* (приєднання водню):



6) *хлорування* (приєднання хлору):



Ароматичні вуглеводні (арени)

III. Реакції окиснення бензолу (за жорстких умов з руйнуванням циклу) та його гомологів (окиснення бокових ланцюгів під дією сильних окислювачів).

Бензол — перший представник ряду ароматичних вуглеводнів — є безбарвною отруйною речовиною з характерним, доволі приємним запахом. Застосовується в синтезі барвників, вибухових речовин, поверхнево-активних речовин, лікарських препаратів та іншого. Добувають із кам'яновугільної смоли та нафти.

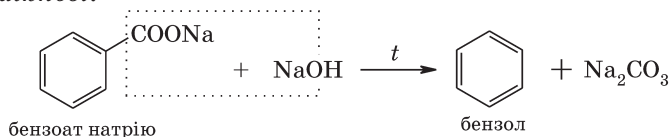
Дослід 3.1.1. Добування бензолу і нітробензолу

Увага! Дослід виконують у витяжній шафі!

- натрію бензоат C_6H_5COONa ;
- натронне вапно ($NaOH + CaO$);
- концентрована нітратна кислота HNO_3 ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- концентрована хлоридна кислота HCl .

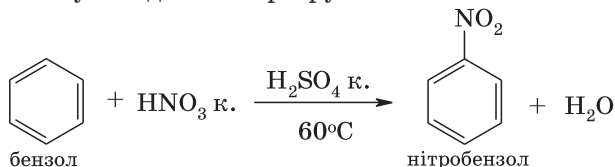
У суху пробірку на висоту близько 5 мм помістіть суміш рівних кількостей натрію бензоату C_6H_5COONa і натронного вапна ($NaOH + CaO$). Пробірку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою, її кінець опустіть у пробірку з 2 краплями концентрованої нітратної кислоти HNO_3 і 3 краплями концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Пробірку з речовинами розташуйте горизонтально і почніть нагрівання *верхньої* її частини, а потім — *нижньої*.

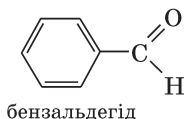


Через декілька хвилин у пробірці над шаром *нітруючої суміші* спостерігається поява *темної краплі нітробензолу*. Припиніть нагрівання і видаліть газовідвідну трубку. У пробірку з нітруючою сумішшю додайте 8–10 крапель води і збовтайте розчин.

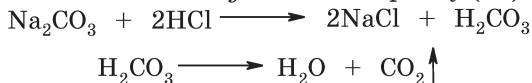
Наявність нітробензолу визначається за запахом *гіркою мигдалю*, який є характерним для ароматичних нітросполук з однією нітрогрупою.¹



Нітробензол дуже отруйний. Треба стеретися тривалого вдихання його парів. Хоча в парфумерії та кондитерській промисловості є потреба в мигдальному запаку, застосування для цього нітробензолу *категорично заборонено* через його токсичність. Натомість звичайно з цією метою застосовується більш безпечний бензальдегід, який має такий же запах:



Для доказу утворення в ході реакції натрію карбонату в пробірку після охолодження суміші можна додати краплю концентрованої хлоридної кислоти HCl і спостерігати *виділення бульбашок* карбону (IV) оксиду:



Дослід 3.1.2. «Заморожування» бензолу

- бензол;
- сніг або лід.

Налійте в кристалізатор холодну воду і додайте в неї шматочки льоду (або снігу). Охолоджуюча суміш повинна мати температуру 0°C, яку контролюють термометром.

В одну з пробірок налійте 5 мл бензолу, а в іншу — стільки ж води. Занурте одночасно обидві пробірки

¹ Специфічний запах бензолу достатньо слабкий, тому його перетворюють на *нітробензол*, який має більш інтенсивний запах.

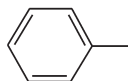
Ароматичні вуглеводні (арени)

в охолоджуючу суміш. Через декілька хвилин вийміть пробірки з суміші: вода залишається рідкою, а бензол застигає в білу кристалічну масу, оскільки він твердне при температурі близько 5°C.

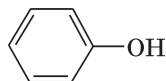
Історія дослідження бензолу є надзвичайно цікавою і починається з 1814 р., коли в Лондоні з'явилося газове освітлення (а незабаром воно з'явилося також у Нью-Йорку, Берліні та Петербурзі). Світильний газ (дивись *розділ 1. Насичені вуглеводні*), що затосовувався з метою освітлення вулиць, зберігали в спеціальних залізних балонах під тиском. З невідомих причин він, на відміну від теплої пори р., не давав яскравого світла взимку. Власники газового заводу звернулися по допомогу до хіміка і фізика *Майкла Фарадея*, члена Лондонського королівського наукового товариства. Фарадей встановив, що взимку частка світильного газу збирається на дні балонів у вигляді прозорої рідини (бензолу), яку він спочатку назвав «*карбюрованим воднем*». 16 червня 1825 р. *М. Фарадей* доповів Лондонському науковому товариству про відкриття ним нового вуглеводню — «*двокарбонowego водню*» — і навів для нього формулу C_2H (що є невірним). Честь відкриття залишилася за *Фарадеєм*, а назву «*бензол*» (від *Benzoë* — ладан), яка застосовується і в сучасній органічній хімії, новій речовині дав німецький хімік *Юстус Лібіх*, але вона була не єдиною.

У 1840–1860 рр. було здійснено багато досліджень, пов'язаних з бензолом. Так, похідне бензолу — бензойна кислота та її похідні — були детально досліджені німецьким хіміком *Е. Мітчерлінгом* у 1833 р. У 1834 р. *Е. Мітчерлінх* відзначив, що бензойна кислота при сухій перегонці з вапном перетворюється на вуглеводень складу C_6H_6 , якому він дав назву *бензин*. *Юстус Лібіх*, вважаючи, що це слово асоціюється з назвами таких малоприємних речовин, як стрихнін, хінін та інші, незабаром перейменував його на «*бензол*», виходячи, окрім зазначеного, також з аналогії з олією (нім. *öl* — олія). У 1837 р. *О. Лоран* дав ще одну назву — *фен* (від грецьк.

файно — той, що несе світло), виходячи з того, що речовину було відкрито у світільному газі. Вона збереглася у позначенні радикалу $-C_6H_5$ — *феніл*, та назві гідроксильного похідного бензолу — *фенол*:



феніл

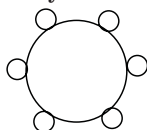


фенол

У 1845 р. бензол було виділено А. Гофманом з кам'яновугільної смоли.

Августом-Фрідріхом Кекуле фон Страдоніцем — німецьким хіміком-органіком, що розробив теоретичні основи синтезу низки складних сполук, була передбачена кільцева структура бензолу, що наочно відображала вперше висловлене ним же уявлення про чотиривалентність атому карбону. До речі, цікавим є той факт, що вперше ідея, що валентність карбону повинна дорівнювати чотирьом, а також, що атоми карбону можуть з'єднуватися один з одним з утворенням довгих або коротких ланцюгів, за свідченням самого Кекуле, прийшла до нього уві сні, коли він задрімав в омнібусі: «...Атоми танцювали у мене перед очима. І раніше, коли б ці крихітні часточки не з'являлися переді мною, вони завжди були в русі. Тепер, однак, я бачив, як два атоми меншого розміру з'єднувалися, утворюючи пару, як атом більшого розміру заключав два менші атоми в обійми, а атоми ще більшого розміру утримували разом по три або навіть чотири менші атоми, і при цьому всі вони разом продовжували рухатися у запаморочливому танці. Я бачив, як атоми більшого розміру утворювали ланцюги, захоплюючи за собою атоми меншого розміру... Вигук кондуктора «Кленхем Роуд» збудив мене...».

У 1861 р. австрійський фізик І. Лошмідт у книзі «Конституційні формули органічної хімії в графічному зображенні» запропонував графічні формули для 368 органічних сполук, у тому числі і для бензолу:

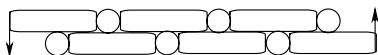


Ароматичні вуглеводні (арени)

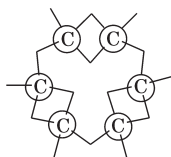
Замкнувши шість атомів карбону в кільце, він в усіх ароматичних сполуках, що були ним розглянуті, ароматичне ядро зображував у вигляді великого кола.

Використовуючи, очевидно, уявлення *І. Лошмідта* про будову бензолу та гіпотезу *Ерленмейєра* про існування кратних зв'язків, *А. Кекуле* у 1865 р. розробив теорію структури ароматичних сполук. Ось фрагмент його статті «Про конституцію ароматичних сполук»: «...усі ароматичні сполуки мають якусь спільну групу, щось накишталт ядра, котре утворене шістьма атомами карбону. Всередині цього ядра карбон знаходиться, якщо можна так висловитися, в більш конденсованому вигляді, ніж у жирних сполуках. До цього ядра потім приєднуються інші атоми карбону в той же спосіб, або в такому ж вигляді, як і в жирних сполуках...».

У 1865 р. *А. Кекуле* запропонував таку структуру бензолу:



А у 1866 — запропонував формулу бензолу, що нагадує сучасну:

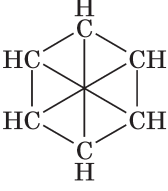
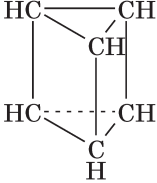
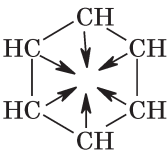
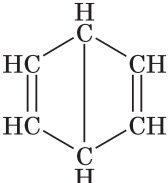


Існує точка зору, що ідея кільцевої структури бензолу C_6H_6 з'явилася у *Кекуле* після судового процесу із вбивства графині Герліц, на якому він виступав як свідок з цієї справи, оскільки жив неподалік (цікавим є той факт, що як експерта для розглядання деяких питань цієї ж справи також було залучено професора органічної хімії *Юстуса фон Лібіха*). Як доказ на цьому процесі демонструвався перстень у вигляді двох переплетених (платинової та золотої) змійок.

За свідченням самого *Кекуле*, картина бензолового циклу у вигляді сплетених змійок виникла у нього

багато років опісля, під час роздумів про структуру бензолу і теж уві сні: «...Я сидів і писав підручник, але щось мені заважало, і думки мої десь витали. Я присунув крісло до каміна і задрімав. Атоми взялися танцювати перед моїми очима. Цього разу маленькі групи скромно трималися на другому плані. Мій уявний погляд, заострений від повторення тих самих образів, міг тепер розрізнити структури більшого розміру в різноманітних конфігураціях. Довгі ланцюги дуже часто зближувалися, всі вони згиналися і поверталися, подібно до змій. Але що це? Одна зі змій вчепилася у власний хвіст і глузливо закрутилася перед моїми очима. Як від спалаху блискавки, я прокинувся; залишок ночі я провів, обдумуючи наслідки моєї гіпотези...».

Після 1865 р. багато дослідників пропонували свої версії формули бензолу, припускаючи, що їх спосіб зображення краще передає його властивості.

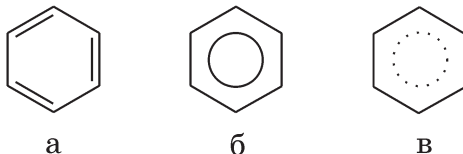
	
<p>діагональна за А. Клаусом (Німеччина)</p>	<p>призматична за А. Ладенбургом</p>
	
<p>центрична за Г. Армстронгом (Англія)</p>	<p>за Дьюаром (Англія)</p>

Але всі вони мали свої недоліки. Проблему структури бензолу вдалося вирішити у ході досліджень на початку ХХ століття. За експериментальними даними,

Ароматичні вуглеводні (арени)

бензольне ядро має формулу плоского правильного шестикутника, в кутах якого міститься шість атомів карбону.

У сучасній органічній хімії застосовуються наступні графічні зображення структурної формули бензолу та його похідних:



Формули б та в — рівноцінні, вони є такими, що більш повно відповідають розподіленню електронної густини в ароматичному ядрі. Користування формулою а (формулою Кекуле) також є припустимим, адже вона є дуже зручною для описання механізмів реакцій, але, використовуючи її, треба пам'ятати, що чергування простих та кратних зв'язків в ароматичному циклі не існує.

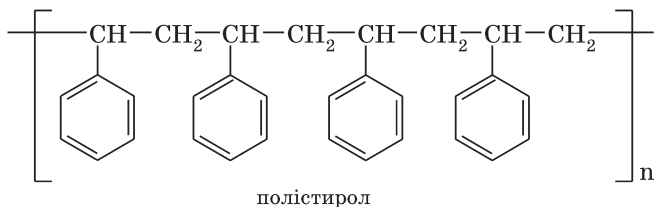
Задовго до остаточного з'ясування ароматичної структури (1820–1850 рр.), були відкриті анілін, фенол, хінон, гідрохінон та інші сполуки, які теж містили бензольний цикл. Сполуки, схожі за будовою, були знайдені також в яванському ладані, що має приємний аромат. Тому в 1860 р. Кекуле об'єднав усі ці речовини в один клас і назвав їх «ароматичними». Як ми зазначали, згодом виявилось, що не всі ароматичні сполуки мають приємний запах, а деякі не мають запаху зовсім.

Толуол, або *метилбензол*, — рідина з характерним запахом, має слабкі наркотичні властивості. Застосовується для виготовлення вибухових речовин, сахарину, бензойної кислоти, барвників та лікарських препаратів.

о-, м-, п-Крезол, або *о-, м- та п-диметилбензоли*, — затосовуються як розчинники.

п-цимол, або *1-ізопропіл-4-метилбензол*, — безбарвна речовина з приємним запахом. Міститься в ефірних оліях рослин, зокрема в чебреці звичайному (*Thymus vulgaris*) родини ясноткові (Lamiaceae).

Стирол, або вінілбензол, — вперше отримано перегонкою природної рослинної смоли стіракс, звідси і назва. Є рідиною з приємним запахом. Разом з бутадієном використовується для отримання деяких синтетичних каучуків. Полістироли застосовуються як електроізоляційні матеріали.



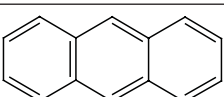
Кумол, або ізопропілбензол, — безбарвна рідина. Використовується у виробництві фенолу і ацетону.

3.2. БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ

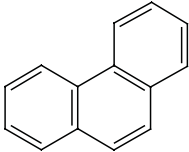
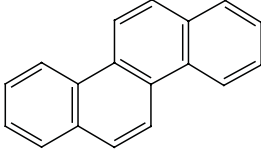

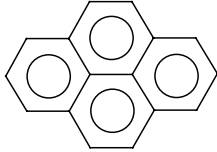
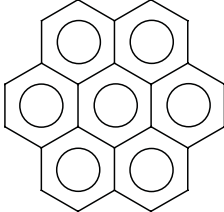
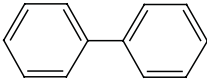
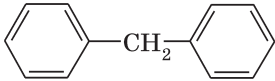
Багатоядерні ацени з конденсованими циклами містять у своїй структурі два або більше бензольних циклів, що мають спільні атоми вуглецю. **Багатоядерні ацени з ізольованими циклами** містять два та більше бензольних циклів, сполучених між собою зв'язком, або через аліфатичний вуглецевий ланцюг.

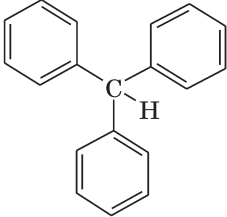
Таблиця 3.2.1

Деякі багатоядерні ацени

Структурні формули	Назви
1	2
1. 3 конденсованими циклами	
	нафталін
	антрацен

Ароматичні вуглеводні (арени)

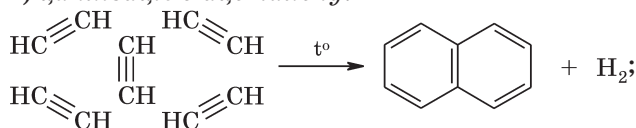
1	2
	фенантрен
	хризен
	тетрацен
	пірен
	коронен
2. 3 ізольованими циклами	
	біфеніл
	дифенілметан

1	2
	<p>трифенілметан</p>

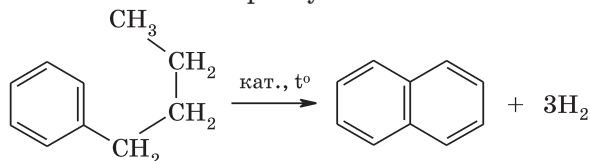
Багатоядерні арили добувають:

1) з кам'яновугільної смоли;

2) циклізацією ацетилену:



3) дегідроциклізацією бензолу з боковим ланцюгом з 4 або більше атомів карбону:



та іншими способами.

Для багатоядерних ариленів, як і для одноядерних, властиві реакції електрофільного заміщення, приєднання, відновлення та окиснення.

Нафталін — найпростіша сполука з конденсованими ароматичними циклами. За звичайних умов має вигляд безбарвних пластинок з характерним запахом. Міститься в кам'яновугільній смолі (8–10%). Вперше виявлений в ній як невідомий доти вуглеводень у 1819 р. англійським хіміком А. Гарденом. Назва «нафталін» запропонована у 1821 р. іншим англійським хіміком Дж. Кіддом, а склад встановлено М. Фарадеєм.

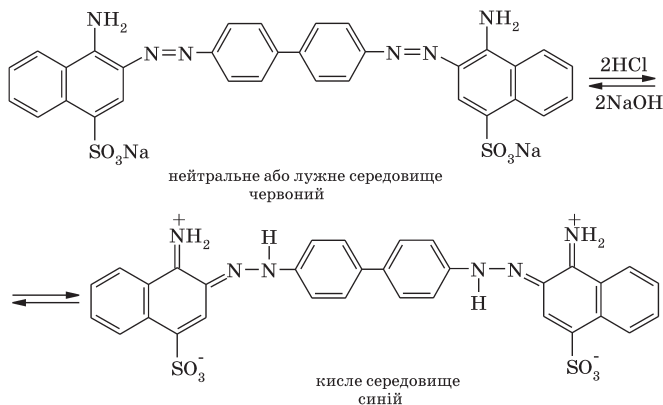
Структурна формула з двох бензольних циклів з двома спільними атомами карбону для молекулярної формули нафталіну C_{10}H_8 була запропонована у 1866 р.

Ароматичні вуглеводні (арени)

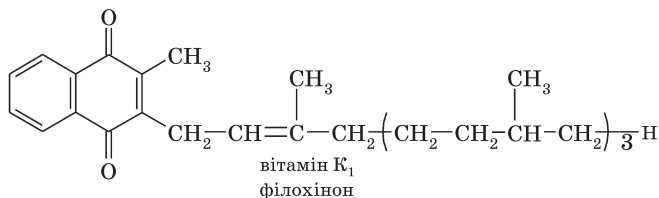
Е. Ерленмейером. Пізніше вона була підтверджена експериментальними дослідженнями *К. Гребе* та *Фіт-тінга*. Нерівноцінність зв'язків у нафталіні за допомогою рентгеноструктурного аналізу виявлено англійським вченим *Д. Робертсоном* у 1951 р.

Застосовується для виготовлення барвників, фталевого ангідриду, тетраліну, декаліну та лікарських засобів. Використовується як інсектицид, насамперед широко відомий як засіб проти молі.

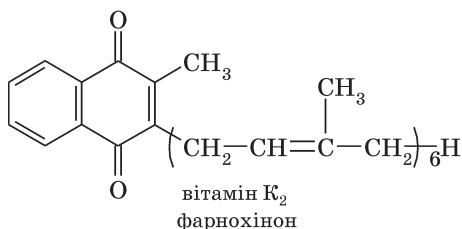
Похідним нафталіну є кислотно-основний індикатор *конго червоний*, який у кислому середовищі набуває синього кольору:



Похідним нафталіну (нафтохінону) також є *вітамін К₁*, або *філохінон* (2-метил-3-фітил-1,4-нафтохінон), що було виділено у 1939 р. з люцерни (*Medicago*) родини бобові (*Fabaceae*):



та *вітамін К₂*, або *фарнохінон* (2-метил-3-дифарнезил-1,4-нафтохінон), що було виділено з рибного борошна:



Вітаміни К₁ та К₂ впливають на систему згортання крові, є антигеморагічними вітамінами. Їх недостатність супроводжується кровотечами. Вони містяться в рослинних продуктах харчування: печінці, м'ясі, а також значна кількість вітаміну К синтезується кишковою мікрофлорою.

Дослід 3.2.1. Гілка з «інеєм». Сублімація нафталіну

- нафталін;
- гілочки.

На дно хімічного стакана насипте нафталін шаром 1 см і увіткніть у нього декілька гілочок. Наповніть холодною водою круглодонну колбу, накрийте нею стакан і поставте його на невеликий вогонь.

Через деякий час гілочки вкриються *блискучими кристалами*, що нагадують іній.

Ефект досліду пояснюється тим, що при нагріванні відбувається *сублімація* нафталіну. Під час подальшого охолодження пари нафталіну конденсуються і осідають на гілочках. Дно колби також укривається «інеєм».

Антрацен — більш складна система з трьох конденсованих ароматичних циклів. Уперше було виділено з кам'яновугільної смоли у 1832 р. французькими хіміками *Ж. Дюма* та *О. Лораном*. Як вуглеводень складу C₁₄H₁₀ також був виділений під час дослідження продуктів кам'яного вугілля у 1857 р. російським хіміком *К. Ф. Фріцше*. Назва «*антрацен*» походить від грецьк. *антракс* — вугілля.

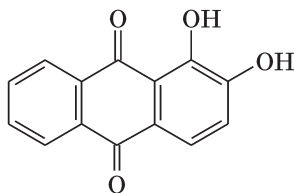
У 1866 р. німецький хімік *Лімпріхт* отримав антрацен з хлористого бензилу при нагріванні його з водою до 180°C. Пізніше *К. Гребе* та *К. Ліберман* отримали

Ароматичні вуглеводні (арени)

його з алізарину. Структурну формулу антрацену, яка є близькою до сучасної, вперше запропонував Гінсберг.

У промисловості антрацен отримують з кам'яно-вугільної смоли, з якої при температурі 270–360°C відганяють антраценову олію, очищують, промивають та шляхом кристалізації виділяють антрацен.

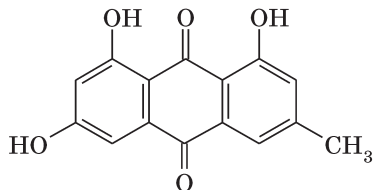
Антрацен в основному використовується для переробки в *антрахінон*, котрий застосовується у виготовленні барвників. Похідним антрацену (антрахінону) є згаданий вище барвник *алізарин*, або *1,2-дигідроксиантрахінон*, що має вигляд кристалів червоного кольору:



алізарин

Раніше його отримували з кореня марени красильної (*Rubia tinctorum*) родини маренові (Rubiaceae), де він міститься у вигляді глікозиду. Після з'ясування структури алізарину у 1865 р. були розроблені синтетичні методи його отримання.

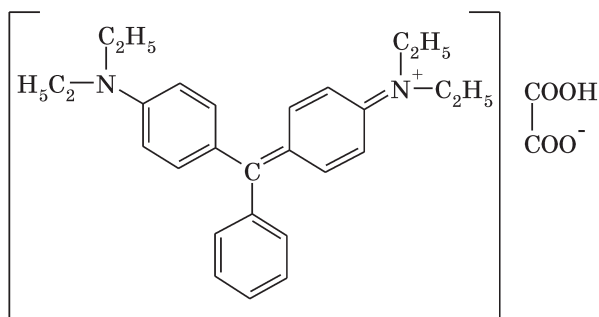
Також похідними антрацену є *емодини* — діючі речовини низки лікарських препаратів — проносних засобів, що виготовляються з алое деревовидного, або столітника (*Aloë arborescens*), родини асфodelові (Asphodelaceae), ревно тангутського (*Rheum tanguticum*) родини гречкові (Polygonaceae), жостеру проносного (*Rhamnus cathartica*) та крушини ламкої (*Frangula alnus*) родини жостерові (Rhamnaceae), касії вузьколистої (*Cassia angustifolia*) родини бобові (Fabaceae) та інших. Прикладом такої сполуки є *франгулоемодин*, або *3-метил-1,6,8-тригідроксиантрахінон*, що міститься в крушині:



франгулоемодин

Фенантрен — складається з чотирьох конденсованих ароматичних циклів. Отримують з кам'яновугільної смоли. Його похідні входять до складу багатьох природних фізіологічно активних сполук: стероїдів, алкалоїдів та інших.

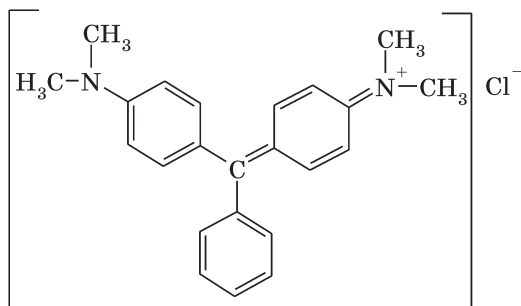
Похідні *трифенілметану* є відомими барвниками, наприклад, *брильянтовий зелений* — кристалічна речовина золотисто-зеленого кольору, розчини якої мають інтенсивне зелене забарвлення:



брильянтовий зелений

Він застосовується як антисептичний засіб у вигляді 1–2% водних або спиртових розчинів (добре відома всім «зеленка»), а також при виготовленні бактерицидних лейкопластирів.

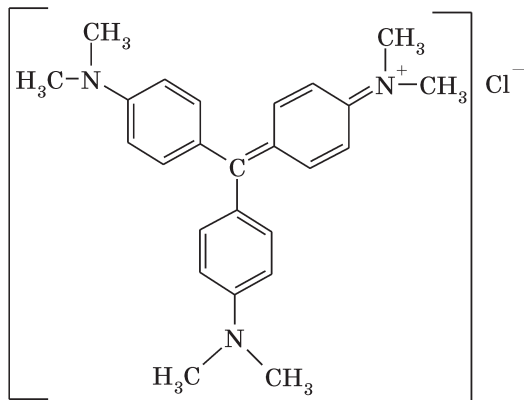
Малахітовий зелений застосовується для фарбування тканин:



малахітовий зелений

Ароматичні вуглеводні (арени)

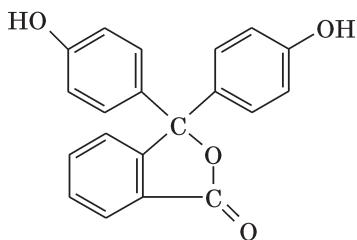
Кристалічний фіолетовий застосовується як кислотно-основний індикатор:



кристалічний фіолетовий

Він має два переходи забарвлення: за рН від 0 до 1 — жовте забарвлення, а за рН від 1,0 до 2,6 — зелене забарвлення переходить у фіолетове.

Як гідроксиоксидне трифенілметану можна розглядати також кислотно-основний індикатор *фенолфталеїн*:



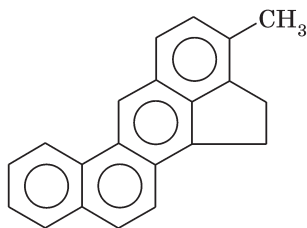
фенолфталеїн

Безбарвний у нейтральному та кислому середовищі, він набуває червоно-малинового забарвлення у лужному середовищі.

Частина ароматичних вуглеводнів є такими, що здатні викликати захворювання на рак, тобто є канце-

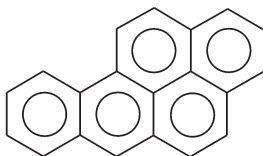
Цікава органічна хімія

рогенами (від лат. *cancer* — рак): *хризен*, *пірен*, *метилхолантерен* та інші:



метилхолантерен

Розглянутий нами в цьому розділі *бензол* є токсичним; іноді викликає анемію. Деякі ароматичні сполуки, наприклад, *3,4-бензопірен*, здатні викликати захворювання на рак у випадку потрапляння на шкіру:



3,4-бензопірен

Розділ 4. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

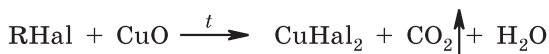
Галогенопохідні вуглеводнів — це вуглеводні, в молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщено на атоми галогенів (I, Br, Cl, F).

Дослід 4.1. Виявлення хлору в складі галогеноводнів за зеленим забарвленням полум'я

Проба Бейльштейна

– *хлороформ* CHCl_3 .

Проба Бейльштейна є методом виявлення атомів хлору, бромю, йоду в органічних сполуках, який ґрунтується на здатності купруму (II) оксиду при високій температурі розкладати органічні сполуки з утворенням купруму (II) галогенідів:



Для виявлення хлору в складі органічної сполуки за методом Бейльштейна нанесіть кілька крапель хлороформу на кінець попередньо прожареного мідного дроту довжиною близько 10 см, зігнутого у формі петельки; інший кінець дроту для зручності нагрівання вставляється у невелику кіркову пробку. Тримавши за пробку, змочену хлороформом петлю вносять до полум'я пальника. *Полум'я забарвлюється в красивий синьо-зелений колір.*

Ефект досліді пояснюється тим, що за наявності галогенів у досліджуваній речовині утворюються леткі купруму (I) галогеніди, які випаровуються і забарвлюють полум'я в *синьо-зелений* (CuCl , CuBr) або *зелений* (CuI) колір. Фторорганічні сполуки не забарвлюють полум'я, тому що купруму (I) фторид нелеткий.

Реакція є невибіркою у зв'язку з тим, що визначенню галогенів (хлору, бромю та йоду) можуть заважати ніт-

рили, сечовина, тіосечовина, окремі похідні піридину, карбонові кислоти, ацетилацетон та інші сполуки.

Залежно від структури вуглеводневого радикалу розрізняють *аліфатичні* (насичені та ненасичені), *аліциклічні* та *ароматичні* галогенопохідні. Залежно від кількості атомів галогену: *моно-*, *ди-*, *три-* та *полігалогенопохідні*. За природою гетероатому: *фторо-*, *хлоро-*, *бромо-* та *йодопохідні*.

Класифікація галогенопохідних вуглеводнів має такий вигляд:

1. Аліфатичні.
 - 1.1 Насичені
 - *галогеналкани.*
 - 1.2 Ненасичені
 - *галогеналкени;*
 - *галогеналкіни.*
2. Аліциклічні.
3. Ароматичні
 - *галогенарени;*
 - *арилгалогеніди.*

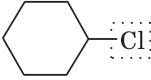
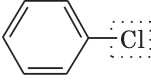
У таблиці 4.1 наведено структурні формули та назви деяких галогенопохідних.

Таблиця 4.1

Деякі галогенопохідні вуглеводнів

Структурні формули	Назви
1	2
I. МОНОГАЛОГЕНОПОХІДНІ	
1.1. Насичені	
$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}$	фторметан (метилфторид)
$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$	хлорметан (метилхлорид)
$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Br}}}$	бромметан (метилбромід)
$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}$	йодметан (метилйодид)

Галогенопохідні вуглеводнів

1	2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	хлоретан (етилхлорид) 1-хлорпропан (<i>n</i> -пропілхлорид) 1-хлорбутан (<i>n</i> -бутилхлорид)
1.2. Ненасичені	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$	хлоретен (вінілхлорид, хлористий вініл) фторетен (вінілфторид, фтористий вініл)
1.3. Аліциклічні	
	хлорциклогексан
1.4. Ароматичні	
	хлорбензол
II. ДИГАЛОГЕНОПОХІДНІ	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	Дихлорметан Дихлоретан
III. ПОЛІГАЛОГЕНОПОХІДНІ	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	хлороформ (трихлорметан) бромформ (трибромметан)

1	2
	<p>йодоформ (трийодметан)</p> <p>тетрахлоретан (перхлорметан)</p> <p>тетрафторметан (перфторметан)</p> <p>гесахлорбензол</p>

Назви галогенопохідних утворюються від назв відповідних вуглеводнів з додаванням префіксу *хлор-*, *бром-*, *фтор-* та *йод-*, які перелічуються в алфавітному порядку, локанту 1-, 2-, 3- і т.ін. та множильного префіксу *ди-*, *три-* та інших, якщо однакових атомів галогену кілька.

Також назви галогенопохідних можуть бути утворені шляхом додавання суфіксу *-фторид*, *-хлорид*, *-бромід* та *-йодид* до назви вуглеводневого радикалу.

За деякими галогенопохідними збереглися тривіальні назви.

За фізичними властивостями нижчі члени гомологічного ряду галогенопохідних за звичайних умов є газоподібними речовинами, середні — рідинами, а вищі — рідинами або твердими речовинами.

Існують численні способи отримання різних галогенопохідних:

1) *галогенування* алканів, алкенів, ароматичних вуглеводнів та алкіларенів;

Галогенопохідні вуглеводнів

2) приєднання галогеноводнів до алкенів та алкінів;
3) добування зі спиртів, альдегідів та кетонів дією галогенуючих реагентів та інші.

Галогенопохідним вуглеводнів притаманні:

I. Реакції нуклеофільного заміщення, що зумовлені полярністю зв'язку C—Hal:

- 1) гідроліз галогеналканів з утворенням спиртів;
- 2) взаємодія з алкоголями та фенолями з утворенням етерів (реакція Вільямсона);
- 3) взаємодія з солями карбонових кислот з утворенням естерів;
- 4) взаємодія з амоніаком з утворенням амінів.

II. Реакції відщеплення, або елімінування з утворенням ненасичених сполук, які відбуваються за правилом Зайцева¹.

III. Реакції з металами з утворенням металоорганічних сполук.

IV. Відновлення галогеналканів до алканів.

Для ароматичних галогенопохідних також характерні реакції нуклеофільного та електрофільного заміщення за ароматичним ядром.

Розглянемо окремі цікаві представники галогенопохідних вуглеводнів.

Хлорметан — застосовується в холодильній промисловості, а також у хімічному синтезі як метилуючий засіб.

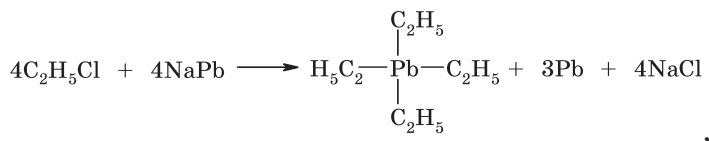
Бромметан — токсичний газ, що застосовується для боротьби з хробаками.

Хлоретан, етилхлорид, або хлористий етил, — газ або безбарвна летка рідина із запахом етеру і солодка на смак. Хлоретан кипить при +12,2°C, віднімаючи тепло від предметів, на які потрапляє. Зокрема при потраплянні на шкіру швидко випаровується, викликаючи різке охолодження та зниження чуттєвості

¹ *Правило, або закономірність Зайцева*: якщо в молекулі галогеналкана є декілька альтернативних шляхів відщеплення галогеноводню, то реалізується переважно той з них, при якому подвійний зв'язок утворюється при найбільш заміщеному атомі карбону, тобто разом з галогеном відходить гідроген від найменш гідрогенізованого сусіднього атома карбону.

ділянки шкіри, що використовується для місцевої анестезії, наприклад, при травмах, поверхневих порізах та невралгіях. Іноді застосовується для загального наркозу, виявляє сильну наркотичну дію, але його застосування обмежено, тому що він, як і хлороформ, негативно впливає на органи кровообігу, пригнічує дихання і може викликати дистрофічні зміни в паренхіматозних органах.

Застосовується як хладагент, як розчинник жирів та ефірних олій. Також його широко застосовують у виготовленні тетраетилплюмбуму:



який протягом кількох десятиліть був незамінним антидетонатором рідкого палива, адже додавання незначної кількості тетраетилплюмбуму (до 1% за масою) істотно покращує характеристики низькооктанового бензину. В останні роки застосування тетраетилплюмбуму скоротилося, оскільки були відкриті менш токсичні антидетонатори.

Дослід 4.2. Одержання хлоретану з етилового спирту¹

- натрію хлорид NaCl;
- етиловий спирт C₂H₅OH;
- концентрована сульфатна кислота H₂SO₄.

У пробірку на висоту близько 5 мм помістіть натрію хлорид NaCl і додайте 5 крапель етилового спирту C₂H₅OH.

Після змочування солі етанолом долийте 8–10 крапель концентрованої сульфатної кислоти H₂SO₄. Це потрібно для утворення HCl, який відіграватиме роль галогенуючого реагента. Пробірку закривайте пробкою

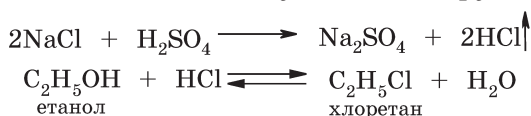
¹ Дослід 4.2. також може бути застосований під час розгляду теми «Спирти».

Галогенопохідні вуглеводнів

з газовідвідною трубкою і *обережно* нагрівайте на слабкому полум'ї пальника, *уникаючи бурхливого виділення хлороводню*. Періодично отвір пробірки підноситься до полум'я пальника.

Слід мати на увазі, що утворення хлоретану починається не одразу.

Хлоретан, що виділяється, спалахує, утворюючи вельми красиве *кільце зеленуватого кольору*:



У зв'язку з тим, що в реакції утворюється значна кількість хлороводню HCl (*обережно, отруйний!*), не слід намагатися визначити запах хлоретану, тому що його буде заглушено більш сильним і задушливим запахом хлороводню.

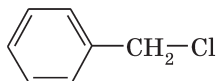
1,2-дихлоретан, хлористий етилен, або етилендихлорид, — безбарвна або злегка зелена отруйна рідина з солодкуватим запахом, має наркотичні властивості, викликає тяжкі ураження печінки. Уперше отримано в Голандії («голандська рідина») у 1795 р. Є сировиною для органічного синтезу. Широко застосовується у виробництві пестицидів; у фармацевтичній промисловості — при виробництві синтоміцину, гваякола, камфори та іншого. У зв'язку з високими дезінфікуючими властивостями застосовується як антисептик на елеваторах, у сільському господарстві — як фунгіцид. Є компонентом засобів для чищення одягу.

Хлоретен, або вінілхлорид, — за звичайних умов газ. Застосовується в техніці для отримання полімерних сполук (полівінілхлоридів), які є електроізоляційними матеріалами, імітаторами шкіри тощо. Також із нього виготовляють вінілові платівки та плівки.

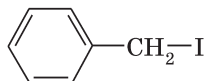
Трихлоретен, або трихлоретилен, — органічний розчинник, що застосовується для чищення одягу.

Хлорбензол — використовується у виробництві фенолу, аніліну та деяких лікарських засобів. *Бен-*

зилхлорид та бензилйодид є лакриматорами (від. лат. *lacrima* — сльоза), викликають сльозотечу і застосовуються як бойові отруючі речовини сльозоточивої дії:

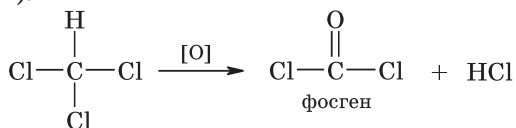


бензилхлорид

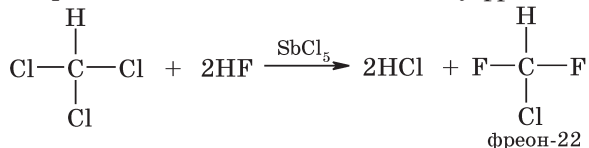


бензилйодид

Трихлорметан, або *хлороформ*, — безбарвна рідина з солодкуватим задушливим запахом. Вперше синтезовано одночасно *Лібихом* та *Субертаном* у 1831 р. Французький хімік *Е. Субертан* отримав його під час дії на етиловий спирт хлорним вапном CaOCl_2 , а німецький хімік *Лібих* — під час дії на етиловий спирт хлором. Точно його склад встановив у 1834 р. *Ж. Дюма*. Має наркотичні властивості, у 1848 р. вперше був застосований *Дж. Сімпсоном* в Англії для загального наркозу при хірургічних операціях, в Росії — хірургом *Пироговим* у період Кримської війни. Потім широко застосовувався в хірургічній практиці протягом століття, але його застосування для інгаляційного¹ наркозу нині обмежено внаслідок його токсичності (його місце посіли менш токсичні наркотичні та анестезуючі препарати). На світлі під дією кисню повітря хлороформ утворює хлороводень та токсичний *фосген* (від лат. «народжений світлом»):



У сучасній хімії хлороформ застосовують в основному як розчинник, а також для синтезу *фреонів*:



Трійодметан, або *йодоформ*, — тверда кристалічна речовина жовтуватого-лимонного кольору з різким

¹ Від лат. *inhalo* — «дихати».

Галогенопохідні вуглеводнів

нав'язливим характерним запахом. Кристали триїодметану мають форму зірочок або квадратних конвертиків. Застосовується як зовнішній антисептичний засіб у вигляді мазей, пов'язок та присипок, а також як знезаражуючий засіб при лікуванні зубів, інфікованих ран, фістул та виразок. Антисептична дія йодоформу зумовлена тим, що при нанесенні на рану він окислюється з виділенням йоду.

Дослід 4.3. Запах аптеки

Утворення йодоформу зі спирту (йодоформна проба).

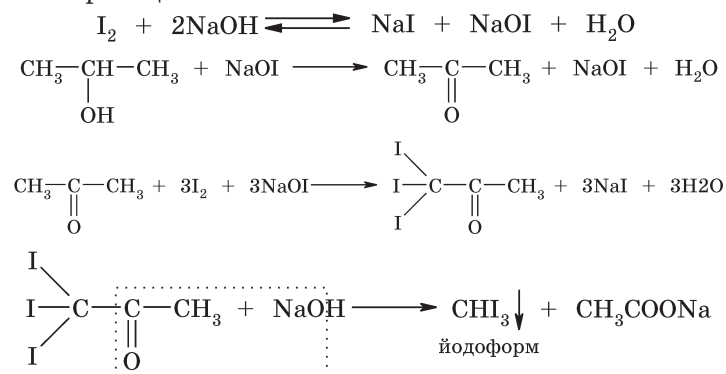
Спосіб А:

- ізопропіловий спирт C_3H_7OH ;
- розчин I_2 в KI ;
- 10% розчин натрію гідроксиду $NaOH$.

У пробірку помістіть 5 крапель ізопропілового спирту C_3H_7OH , 5 крапель розчину йоду в калію йодиді та 2–3 краплі 10% розчину натрію гідроксиду $NaOH$ (до знебарвлення розчину).

Вміст пробірки нагрівайте в полум'ї пальника і спостерігайте помутніння або появу осадку світло-жовтого кольору з характерним запахом йодоформу.

Процеси, що відбуваються, описуються такими схемами реакцій:



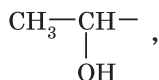
Спосіб Б:

- питна сода NaHCO_3 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- розчин йоду I_2 .

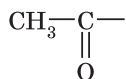
У невеликій колбі розчиніть 6 г питної соди NaHCO_3 в 6 мл чистої води, додайте 5 мл етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і кілька крапель розчину йоду I_2 . Суміш нагрівайте на водяній бані при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ до зникнення забарвлення йоду.

Колбу охолодіть. При цьому спостерігається випадіння в осад дрібних кристалів йодоформу, які мають специфічний запах. Кристали можна відфільтрувати та висушити.

Йодоформна реакція є характерною для спиртів, що мають у молекулі фрагмент



який під час окиснення перетворюється на групу



Тетрахлорметан, або чотирихлористий карбон, — безбарвна отруйна рідина, що не горить; пари тетрахлорметану важчі за повітря. Застосовується у спеціальних вогнегасниках, які використовуються під час гасіння палаючого бензину, нафти тощо — його важкі пари ізолюють бензин, що горить, від кисню повітря. Також застосовується як розчинник для жирів, олій, каучуку та екстрагент для алкалоїдів, смол та інших речовин. Є складовою частиною засобів для виведення плям.

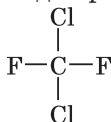
Ще більш цікавими за своїми властивостями і застосуванням, ніж розглянуті *хлоро-*, *бромо-* і *йодопохідні*, є фторозаміщені алкани, які, за образним висловом американських хіміків стосовно їх хімічної інертності та стійкості по відношенню до зовнішніх впливів, мають

Галогенопохідні вуглеводнів

«діамантове серце і шкіру носорога». Особливу міцність C—C зв'язку у фторалканах можна пояснити тим, що ковалентний радіус фтора (0,064 нм) у 2 рази більший за радіус атома гідрогену (0,032 нм). Тому атоми фтору утворюють надійний екран, котрий захищає вуглецевий скелет від впливу інших молекул.

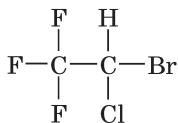
У 1901 р. бельгійським хіміком *Ф. Свартсом* отримано *фтористий вініл*, або *фторетен*, а французькі хіміки *П. Лебо* та *А. Дамієн* у 1926 р. виділили *перфторметан*, або *тетрафторметан*, але тривалий час ці сполуки не знаходили практичного застосування. Детальне вивчення фторорганічних сполук почалося за часів Другої світової війни, тому що саме того часу було виявлено, що ці речовини можуть бути успішно використані для розділення ізотопів урану ^{235}U та ^{238}U . Також було виявлено, що тільки тетрафторметан може витримувати тривалий час вплив таких агресивних середовищ, як урану гексафториди UF_6 . Але широко використовуватися фторозаміщені вуглеводнів почали тільки після розроблення спеціальних методів лабораторних та крупномасштабних синтезів (метод *Свартса* 1920-х р., метод американського хіміка *Саймонса*, відкритий ним у 1949 р. та інші), адже в природі ці сполуки не зустрічаються.

Дифтордихлорметан — газ, що застосовується в кондиціонерах і холодильних установках (фреон-12), раніше він також застосовувався для розпилення аерозолів:



дифтордихлорметан

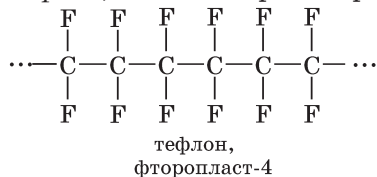
Фторотан, або *2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлоретан* — безбарвна рідина; має запах, що нагадує запах хлору. Має наркотичні властивості і застосовується для інгаляційного наркозу:



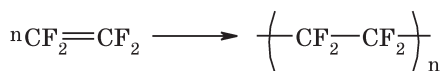
фторотан

Вважається більш ефективним та безпечним, ніж хлороформ (малотоксичний, наркоз швидше відходить).

Поліфторетилен, політетрафторетилен, фторопласт-4, або тефлон, — є полімером тетрафторетилену:



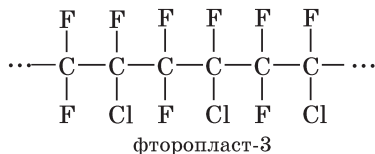
Під час заміщення в етилені всіх атомів гідрогену на фтор утворюється сполука *тетрафторетилен*: CF_2-CF_2 , що здатна до полімеризації. Цю властивість тетрафторетилену було випадково відкрито у 1938 р. американським науковцем *Р. Планкеттом*, коли одного разу в його лабораторії з балона з тетрафторетиленом перестав надходити газ. Ось як свідчить про це сам *Планкетт*: «...я відкрив кран повністю і прочистив дротом дірку, але газ не виходив. Тоді я струсив циліндр і відчув, що всередині циліндра — якась тверда речовина. Нарешті я розкрив ножем циліндр і висипав білий порошок. Я одразу зрозумів, що тетрафторетилен полімеризувався і що порошок — це полімер тетрафторетилену (молекулярна маса становить від 500000 до 2000000):



Я негайно почав вивчати властивості білого порошку і спосіб його отримання...». Тефлон є речовиною молочно-білого кольору, стійкою до високих температур та дії хімічних реагентів, включаючи царську горілку (суміш концентрованих нітратної H_2SO_4 та хлоридної HCl кислот у співвідношенні 1:3) та фтор. Його здатні зруйнувати тільки розплави лужних металів.

Схожі властивості має *поліфторхлоретилен*, або *фторопласт-3*:

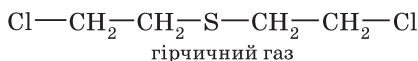
Галогенопохідні вуглеводнів



Зазначені полімери застосовують під час виготовлення арматури для хімічних апаратів, оболонки високочастотних кабелів, підшипників, плівки, посуду з антипригарним покриттям та іншого.

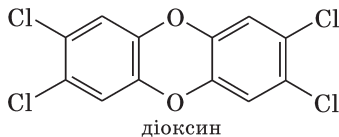
Розглянемо й інші цікаві або небезпечні галогеновмісні сполуки.

Як було зазначено, деякі з них певний час застосовувались як хімічна зброя. Сучасна хімічна зброя з'явилася під час Першої світової війни — це був *хлор* Cl_2 , який випускали з балонів. Пізніше почали використовувати *фосген* та *гірчичний газ* (*2,2-дихлордіетилсульфід*), якими наповнювали артилерійські снаряди:

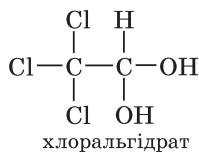


Під час Другої світової війни Німеччина виготовляла фторорганічні отруйні гази нервово-паралітичної дії, які, на щастя, не були застосовані.

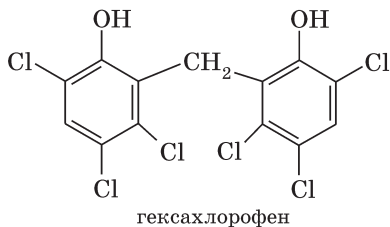
Під час війни у В'єтнамі США застосовували різні дефоліанти та сльозоточиві гази. В цілому, починаючи з часів застосування першої бойової отруюючої речовини — хлору — було створено та випробувано кілька тисяч різних отруйних речовин. Нижче, наприклад, наведено структурну формулу надзвичайно токсичної сполуки — *діоксину* (*2,3,7,8-тетрахлордобензол- α -діоксину*):



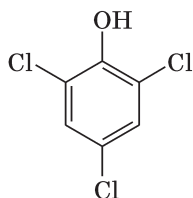
Багато галогеновмісних органічних сполук застосовуються в медицині. Окрім вже розглянутих в цьому розділі (йодоформу, хлороформу та інших), це ще *хлоральгідрат* — снодійне:



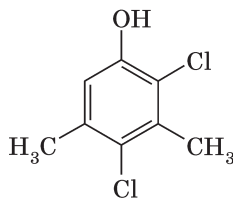
гексахлорофен — бактеріцидний засіб, що застосовується для полоскання рота:



ТХФ, або *2,4,6-трихлорфенол*, та *3,5-диметил-2,4-дихлорфенол* мають дезинфікуючі та антисептичні властивості:



2,4,6-трихлорфенол

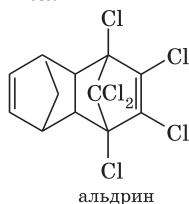


3,5-диметил-2,4-дихлорфенол,

а також багато інших.

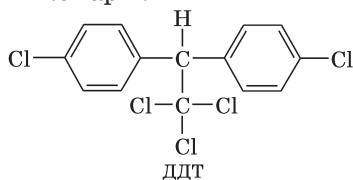
Галогеновмісні органічні сполуки також застосовують як засоби для боротьби з різними шкідниками (інсектициди, фунгіциди, гербіциди та інші).

Наприклад, *альдрин* — інсектицид проти комарів та шкідників бавовника:



Галогенопохідні вуглеводнів

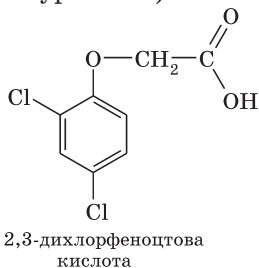
Сумнозвісний інсектицид ДДТ раніше також застосовувався проти комарів:



Поліхлорований фенол є фунгіцидом (застосовується проти грибків):



2,3-дихлорфеноцтова кислота є гербіцидом (засобом для боротьби з бур'янами):



Розділ 5. АЗОТОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

У цьому розділі ми розглянемо азотовмісні органічні речовини — *нітросполуки, азосполуки, діазосполуки та аміни*. Класифікація азотовмісних органічних сполук є такою:

I. Нітросполуки

1.1. Аліфатичні нітросполуки

– *насичені нітросполуки, або нітроалкани (нітрометан, нітроетан);*

– *ненасичені нітросполуки — нітроалкени та нітроалкіни.*

1.2. Ароматичні нітросполуки

– *нітроарени (нітробензол, нітротолуол);*

– *нітроалкіларени.*

II. Аміни

2.1. Алкіламіни, або аліфатичні аміни (триметиламін, етиламін).

2.2. Діаміни (путресцин, кадаверин).

2.3. Ариламіни, або ароматичні аміни (анілін, *о*-толуїдин, дифеніламін).

2.4. Аліциклічні аміни (циклогексанамін).

2.5. Змішані аміни (N,N-диметиланілін, N-етил-2-етиланілін).

III. Діазосполуки

3.1. Аліфатичні діазосполуки.

3.2. Ароматичні діазосполуки.

IV. Азосполуки

4.1. Аліфатичні азосполуки.

4.2. Ароматичні азосполуки.

5.1. НІТРОСПОЛУКИ ТА АМІНИ

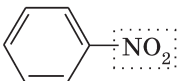
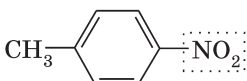
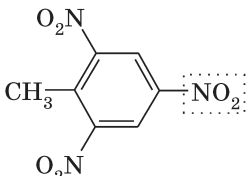
Нітросполуки — це похідні вуглеводнів, у складі яких один або кілька атомів гідрогену заміщено на нітрогрупу $-\text{NO}_2$. Як правило, це безбарвні або злегка

Азотовмісні органічні сполуки

жовтуваті отруйні рідини з приємним запахом. Структурні формули та назви деяких нітросполук подані в таблиці 5.1.1.

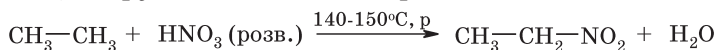
Таблиця 5.1.1

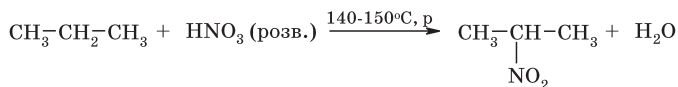
Деякі нітросполуки

Структурні формули	Назви
1. АЛІФАТИЧНІ	
CH_3-NO_2	нітрометан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	нітроетан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-метил-2-нітропропан
2. АРОМАТИЧНІ	
	нітробензол
	<i>p</i> -нітротолуол
	2,4,6-тринітротолуол

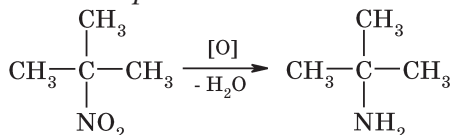
Нітросполуки отримують:

1) *нітруванням алканів за реакцією Коновалова:*

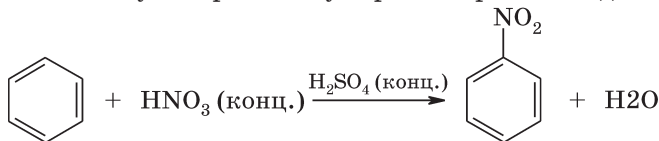




2) окисненням трет-алкіламінів:

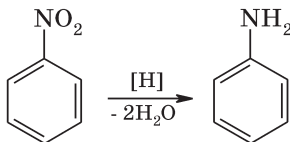
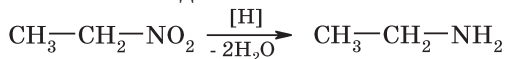


3) нітруванням аренів (дивись Дослід 3.1.1. Добування бензолу і нітробензолу. Аромат гіркокого мигдалю):



За хімічними властивостями нітросполуки:

- 1) здатні до *таутомерних перетворень* (нітро-аци-нітро-таутомерії) та утворення солей;
- 2) вступають у реакції з азотистою кислотою;
- 3) вступають у реакції з альдегідами та кетонами;
- 4) відновлюються до амінів:

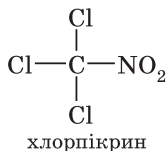


Ароматичні аміни також виявляють реакції за ароматичним циклом: реакції *нуклеофільного та електрофільного заміщення* (дивись Дослід 6.2.3. Добування синтетичного барвника — пікринової кислоти).

Цікавими представниками нітросполук, що мають важливе значення, є:

нітрометан — розчинник, застосовується у виробництві вибухових речовин та бойової отруйної речовини *хлорпікрину*:

Азотовмісні органічні сполуки



Нітробензол — рідина із запахом гіркою мигдалю (дивись *Дослід 3.1.1.* Добування бензолу і нітробензолу. Аромат гіркою мигдалю), отруйний. Застосовується в органічному синтезі.

Тринітротолуол — сильна вибухова речовина.

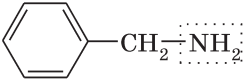
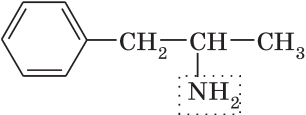
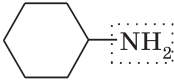
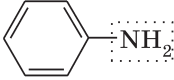
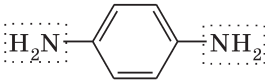
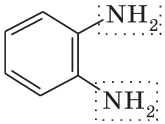
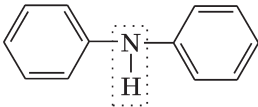
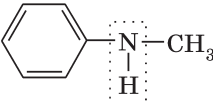
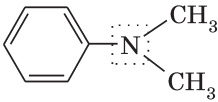
Аміни — це похідні амоніаку, в молекулі якого один, два або три атоми гідрогену заміщено на вуглеводні радикали. У таблиці 5.1.2 наведено структурні формули та назви найбільш відомих *аліфатичних, аліциклічних, ароматичних* та *змішаних* амінів та діамінів.

Таблиця 5.1.2

Деякі аміни та діаміни

Структурні формули	Назви
1	2
1. АЛІФАТИЧНІ	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \searrow \text{N} \\ \text{CH}_3 \nearrow \\ \text{CH}_3 \end{array} $	метиламін
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	етиламін діетиламін
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array} $	путресцин (тетраметилендіамін, або бутандіамін-1,4)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array} $	кадаверин (пентаметилендіамін, або пентандіамін-1,5)

Цікава органічна хімія

1	2
	бензиламін
	фенамін (1-фенілпропанамін-2)
2. АЛЦИКЛІЧНІ	
	циклогексиламін
3. АРОМАТИЧНІ	
	анілін (феніламін)
	<i>p</i> -фенілендіамін
	<i>o</i> -фенілендіамін
	дифеніламін
4. ЗМІШАНІ	
	N-метиламін
	N,N-диметиланілін

За фізичними властивостями метиламін, диметиламін та триметиламін за звичайних умов є газоподіб-

Азотвмісні органічні сполуки

ними речовинами, інші аміни — рідини або кристалічні безбарвні речовини. Метиламін має запах амоніаку, ди- та триметиламін — запах риби.

Деякі з фізико-хімічних властивостей амінів можна дослідити на прикладі аніліну в досліді «Розчинність аніліну та його солей у воді».

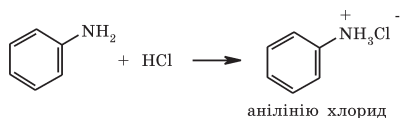
Дослід 5.1.1. Розчинність аніліну та його солей у воді

Увага! Дослід виконують у витяжній шафі!

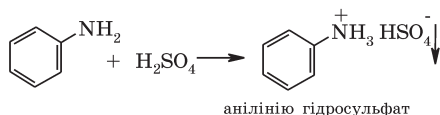
- анілін $C_6H_5NH_2$;
- 10% розчин хлоридної кислоти HCl ;
- 10% розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 .

У пробірку помістіть 1–2 краплі аніліну $C_6H_5NH_2$ і 5–6 крапель води. При енергійному струшуванні пробірки спостерігається *помутніння рідини* — утворення емульсії анілін-вода. До суміші додайте ще 5–6 крапель води і повторно струсіть пробірку. *Емульсія зберігається*, і це свідчить про *погану розчинність аніліну у воді*.

Вміст пробірки розділіть на дві частини. До однієї з них додайте 1–3 краплі 10% розчину хлоридної кислоти HCl . Емульсія зникає. Розчин стає прозорим у результаті утворення добре розчинної у воді солі — анілінію хлориду:



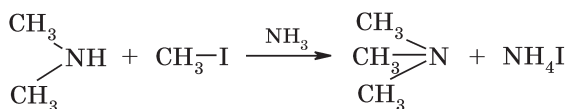
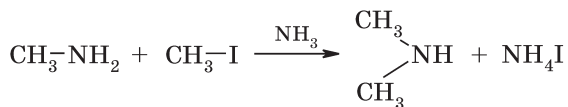
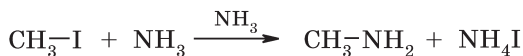
До іншої частини емульсії додайте 1–3 краплі 10% розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 . При струшуванні пробірки спостерігається *випадіння кристалічного осаду сульфатнокислої солі аніліну*, яка є малорозчинною у воді:



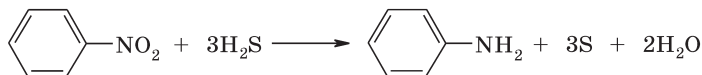
Тож солі аніліну мають різну розчинність у воді.

Аміни найчастіше отримують такими способами:

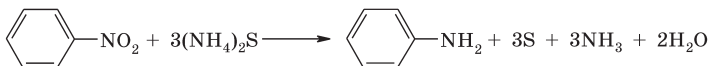
1) взаємодією галогенопохідних алканів з амоніаком за реакцією Гофмана:



2) відновленням нітроалканів, нітрилів і нітроароаренів. Цей метод — метод отримання ароматичних амінів відновленням нітросполук — було розроблено російським хіміком Миколою Миколайовичем Зініним у 1842 р.:

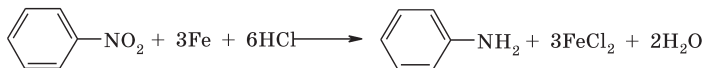


та:



Незабаром цей метод отримання аніліну було дещо змінено: замість відновника амонію сульфїту застосовано інші, більш швидкодіючі сполуки.

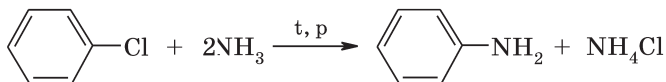
3) У 1859 р. французький хімік А. Бешан показав, що анілін легко утворюється при кипінні нітробензолу з концентрованим розчином оцтовокислого феруму (II) оксиду. За дослідями Бешана, анілін також можна отримувати при перегонці нітротолуолу з залізною тирсою та оцтовою кислотою:



Пізніше Ф.Ф. Бейльштейн замінив оцтову кислоту більш дешевою — хлоридною кислотою.

Азотвісні органічні сполуки

4) взаємодією галогенопохідних ароматичних вуглеводнів з амоніаком та амінами:



5) розщепленням амідів карбонових кислот натрію гіпобромітом та іншими способами.

Хімічні властивості амінів є такими:

1) аміни, як похідні амоніаку, виявляють основні властивості.

Дослід 5.1.2. Основність амінів

Увага! Дослід виконують під тягою!

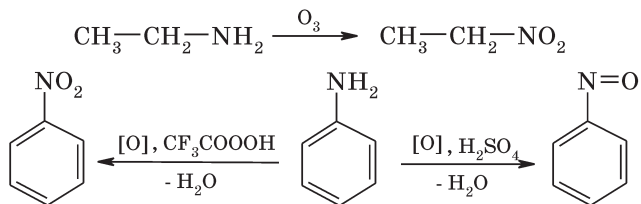
– 25% водний розчин аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

На універсальний індикаторний папір нанесіть 1 краплю 25% водного розчину аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. З'являється синє забарвлення паперу.

2) аміни вступають у реакції алкілування та ацилування;

3) взаємодіють з азотистою кислотою;

4) при окисленні утворюють нітросполуки:



У 1856 р. англійський хімік В. Перкін при окисленні аніліну отримав речовину мовеїн, забарвлену в красивий фіолетовий колір, котра була придатна для фарбування тканин. Це був один із перших барвників, що став виготовлятися в промисловому масштабі — в Англії з кінця 1857 р. (детальніше про цей та інші барвники можна дізнатися наприкінці цього розділу).

5) ароматичні аміни також вступають у реакції галогенування, нітрування та сульфування за ароматичним циклом.

6) первинні аміни дають специфічну ізонітрильну реакцію.

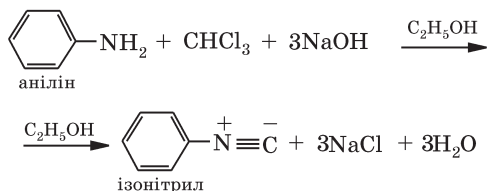
Дослід 5.1.3. Ізонітрильна проба

Увага! Дослід виконують тільки у витяжній шафі!

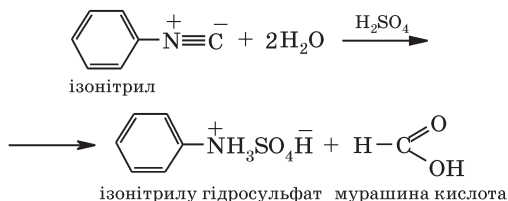
Не слід брати реактиви для досліду у великій кількості!

- анілін $C_6H_5NH_2$;
- 10% розчин натрію гідроксиду NaOH;
- хлороформ $CHCl_3$;
- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- 10% розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 .

У пробірку помістіть 1 краплю аніліну, 2–3 краплі 10% розчину натрію гідроксиду NaOH, 2 краплі хлороформу $CHCl_3$ і 10 крапель етанолу C_2H_5OH . При повільному нагріванні суміші до початку кипіння з'являється характерний, неприємний запах ізонітрилу (пробірку з-під тяги не виносити!):



Перш, ніж вилити розчин у банку для зливу хімічних реактивів, ізонітрил, що одержано, необхідно гідролізувати. У пробірку додайте 1 мл 10% розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 і кип'ятить суміш до зникнення характерного запаху:



Азотовмісні органічні сполуки

Також рекомендується провітрити приміщення одразу після закінчення досліду.

Ізонітрильна проба використовується в хімії для ідентифікації первинних алифатичних та ароматичних амінів.

Представниками амінів та діамінів є:

метиламін — газ з амоніачним запахом. Кипить при температурі $+6^{\circ}\text{C}$. У природі міститься в деяких рослинах. Використовується для виготовлення багатьох лікарських препаратів, алкалоїдів групи тропану, поверхнево-активних речовин, барвників та іншого.

Диметиламін — газоподібна речовина з неприємним запахом. Температура кипіння $+6,9^{\circ}\text{C}$. Утворюється, головним чином, при гнитті білків. Застосовується для синтезу дикаїну (препарат для місцевої анестезії), лікарського препарату аміназину та інших.

Триметиламін — газ, який перетворюється на рідину при температурі нижче $+2^{\circ}\text{C}$. У великих концентраціях має запах амоніаку, у малих — неприємний, нав'язливий характерний запах протухлої риби, який довго утримується шкірою та волоссям. Запах оселедцевого розсолу зумовлений присутністю в ньому саме триметиламіну. Відкритий у 1851 р. при перегонці оселедцевого розсолу з вапняною водою (водним розчином кальцію гідроксиду $\text{Ca}(\text{OH})_2$) під назвою «*риб'ячий газ*». Триметиламін є продуктом анаеробного¹ дихання морських організмів. Також утворюється при розкладанні білків мікроорганізмами, зокрема в осіданнях заболочених озер. Його вдалося виділити зі сліз людини, очної рідини, шлункового соку, жовчного міхура та підшлункової залози. Розповсюджений у природі, міститься у квітках одного з видів глоду (*Crataegus*) родини розові (*Rosaceae*), надаючи їм неприємного запаху, та у випорожненнях тварин. Метиламін, диметиламін та триметиламін застосовуються у виробництві лікарських засобів (ацетилхолінхлориду, карбахоліну, бензамону та інших), інсектицидів та фунгіцидів.

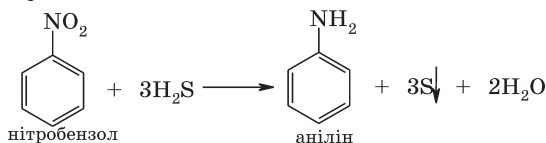
¹ Без участі кисню.

Цікава органічна хімія

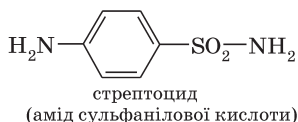
Путресцин, тетраметилендіамін, або бутандіамін-1,4, — кристалічна речовина. Утворюється в процесі гниття білків, зокрема в кишках з амінокислоти орнітину, має неприємний запах. Належить до групи *птомаїнів* — трупних отрут. Вперше відкрито у гнійних виділеннях (звідси назва: від лат. *putrescere* — гноїтися). З путресцину в організмі синтезуються поліаміни *спермін* та *спермідин*, які забезпечують функціональну активність рибосом та мембран.

Кадаверин, пентаметилендіамін, або пентандіамін-1,5, — безбарвна сиропоподібна рідина, що утворюється в процесі гниття білків. Утворюється з амінокислоти лізину при гнильному розкладанні трупів (назва від лат. *cadaver* — труп) і, як і путресцин, належить до трупних отрут. У природі був знайдений у червоному мухоморі (*Amanita muscaria*) класу базидіальні гриби (Basidiomycetes) та споринні пурпуровій, або магкових ріжках (*Claviceps purpurea*) класу сумчасти гриби (Ascomycetes); міститься у пивних дріжджах (*Saccharomyces carlsbergensis* та *S. uvarum*), сирі. З'являється у сечі у випадку деяких захворювань.

Анілін — безбарвна отруйна олієподібна рідина зі своєрідним запахом. Уперше було виділено з кам'яновугільної смоли у 1824 р. Формула встановлена *Шарлем Жераром* у 1848 р. Вперше отримано синтетично у 1842 р. *Миколою Миколайовичем Зініним*. Запропонована ним реакція одержала згодом його ім'я. Вона полягає у дії сірководню H_2S або амонію гідросульфіді NH_4HS на нітробензол у спиртному розчині:



Анілін застосовується для виготовлення лікарських засобів, зокрема сульфоніламідних препаратів: стрептоциду та інших.



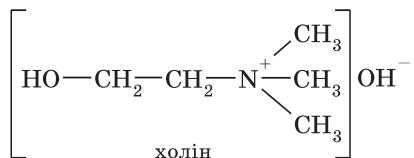
Азотовмісні органічні сполуки

Фенамін, або *1-фенілпропанамін-2*, — застосовується у вигляді сульфатнокислої солі як стимулятор центральної нервової системи.

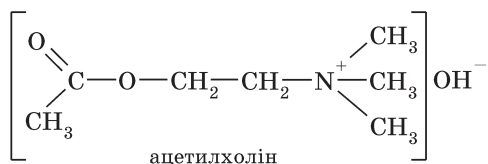
о-фенілєндіамін — застосовується у виробництві лікарських препаратів: дібазолу та інших.

Розглянемо також цікаві похідні амінів.

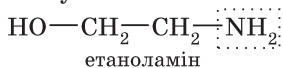
Холін, або *β-гідроксиетилтриметиламонію гідроксид*, — гігроскопічна безбарвна кристалічна речовина. Поширений у тканинах рослин та тварин, особливо в нервовій тканині, печінці та нирках. Є надзвичайно важливою фізіологічно активною речовиною. Він знижує артеріальний тиск та регулює процеси засвоєння жирів:



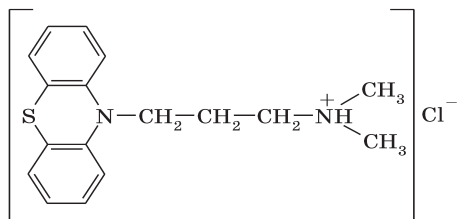
Ацетилхолін — відіграє важливу роль у функціонуванні нервової тканини, бере участь у передачі нервового імпульсу:



Коламін, або *етаноламін*, — входить до складу фосфоліпиду цефаліну:

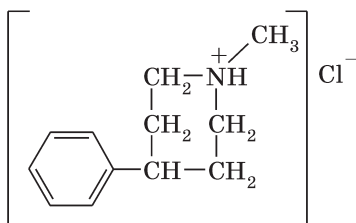


Хлоропромазину гідрохлорид — транквілізатор:



хлоропромазину гідрохлорид

Петидину гідрохлорид — анальгетик:

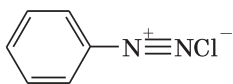


петидину гідрохлорид

5.2. ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ

Діазо- та **азосполуки** — це органічні речовини, що містять у своїй структурі угруповання з двох атомів нітрогену, котре сполучене з вуглеводневим радикалом та залишком мінеральної кислоти (у випадку *діазосполук*) або з двома вуглеводневими радикалами (*азосполуки*).

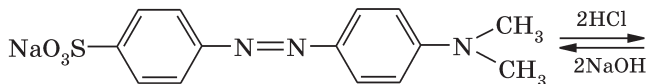
Прикладом діазосполуки може слугувати *бензолдіазоній хлорид*:



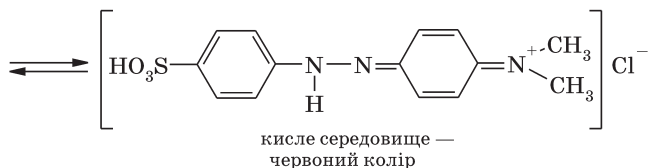
бензолдіазоній хлорид

Солі діазонію є нестійкими сполуками, зазвичай їх важко виділити з розчину. У сухому стані вони є нестабільними, легко розкладаються з вибухом навіть при незначному нагріванні, струсі чи ударі.

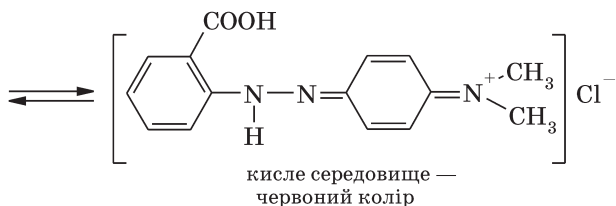
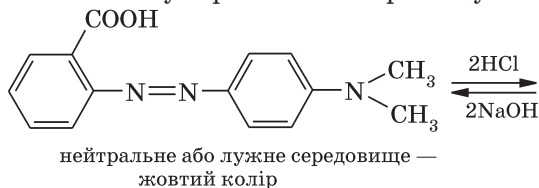
Прикладами азосполук є азобарвники *метиловий оранжевий* та *метиловий червоний*. Метиловий оранжевий (сіль 4'-диметиламоніазобензолсульфо кислоти) застосовують як кислотно-основний індикатор: у нейтральному та лужному середовищах він має жовтий колір, а у кислому — червоний:



нейтральне або лужне середовище — жовтий колір



З цією ж метою застосовують метиловий червоний (4'-диметиламонійсульфобензол-2-карбонову кислоту):



Дослід 5.2.1. Одержання азобарвника Діазотування первинних ароматичних амінів

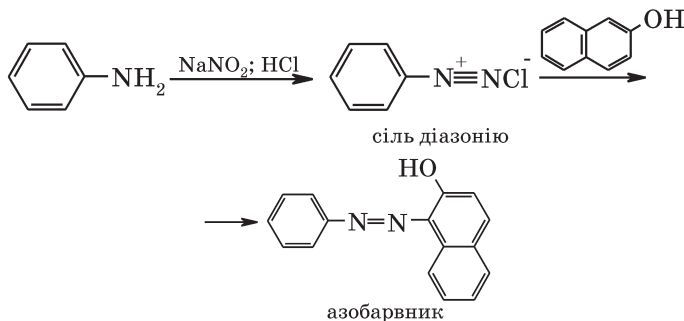
Реакція *діазотування* — отримання діазосполук під час дії нітритної кислоти на ароматичні аміни — була відкрита *П. Грісом* у 1857 р.

- концентрована хлоридна кислота HCl;
- 30% розчин натрію нітриту NaNO₂;
- лужний розчин β-нафтолу;
- анілін C₆H₅NH₂;
- лід.

Для діазотування в пробірку помістіть 5 крапель аніліну C₆H₅NH₂, 2–3 мл води і 20 крапель концентрованої хлоридної кислоти HCl. Пробірку занурьте в стакан із льодом, охолодіть до 0–5°C і під час струшування додайте

5 крапель 30% розчину натрію нітриту NaNO_2 , з якого присутня у розчині хлоридна кислота витісняє вільну нітритну кислоту. На 1 моль аніліну зазвичай беруть 2,5 молю кислоти, з яких 1 моль потрібен для витіснення нітритної кислоти з нітриту, 1 моль — для утворення солі діазонію та 0,5 моля — для стабілізації нестійкої солі діазонію, що легко переходить в інші сполуки. Щоб запобігти надлишку нітритної кислоти, за ходом діазотування слідкуйте за допомогою йодкрохмального паперу¹. Коли натрію нітриту виявиться достатньо для перетворення всієї солі аніліну у сіль діазонію, в реакційній суміші залишатиметься вільна нітритна кислота HNO_2 і йодкрохмальний папір при змочуванні реакційною сумішшю набуде синього кольору: нітритна кислота окислює іони йоду з калію йодиду KI в нейтральний йод I_2 , котрий утворює синє забарвлення з крохмалем (дивись Дослід 10.1.10. Якісна реакція на крохмаль).

Розчин солі діазонію, що одержано, підлийте в пробірку, яка містить 2 мл лужного розчину β -нафтолу. Спостерігається утворення яскравого *оранжево-червоного осаду* азобарвника:



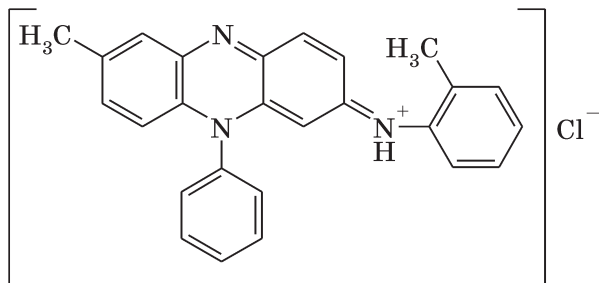
Ця реакція є *якісною на ароматичні сполуки з первинною ароматичною аміногрупою* — NH_2 .

Наприкінці цього розділу доцільно більш детально розглянути деякі цікаві барвники різної хімічної природи.

¹ *Йодкрохмальний папір* — це фільтрувальний папір, що просочений сумішшю розчинів калію йодиду KI та крохмального клейстеру і висушений.

Азотовмісні органічні сполуки

Один з перших штучних барвників під назвою *мовеїн*, або *аніліновий ліловий*, красивого фіолетового кольору було отримано *В. Перкіним* під час окиснення аніліну у 1856 р:



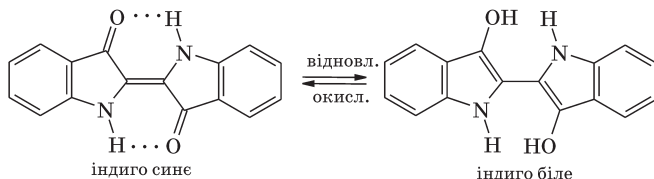
У 1856 р. польським хіміком *Якубом Натансоном* з неочищеного аніліну було виділено інший барвник — похідне аніліну яскраво-червоного кольору, яке пізніше було названо *фуксином*. Повторно так званий «червоний анілін» було відкрито у 1858 р. *Августом Вільгельмом Гофманом*, під час дії на анілін CCl_4 . Незабаром були винайдені й інші способи його отримання. Назву «*фуксин*» барвник отримав від французького хіміка *Г. Вергі*. Структуру фуксину було з'ясовано у 1878 р. в роботах *Е. Фішера* та *О. Фішера*.

Під час нагрівання фуксину з аніліном *Ш. Жерар* отримав новий барвник — *аніліновий синій*. Потім були отримані *везувін* — у 1863 р., *індулін* — у 1867 р., *хризойдин* — у 1875 та інші.

За промисловою класифікацією серед барвників розрізняють: *кубові*, *протравні*, *прямі*, *дисперсні*, *кислотні* та *основні* барвники.

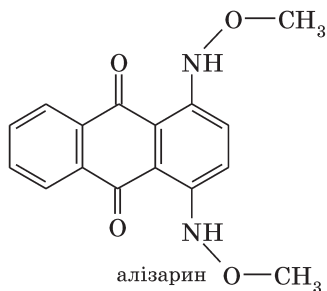
Кубові характеризуються швидкою дією. Перед фарбуванням їх переводять відновленням у водорозчинну форму. Після пофарбування тканину піддають дії повітря або окисника, в результаті цього барвник знову перетворюється на нерозчинну форму. Прикладом кубового барвника є індиго, застосування якого як природного барвника, відомо за 3000 років до н.е. Сама

красильна галузь в Європі почала свій розвиток у XVI столітті з застосування індіго:

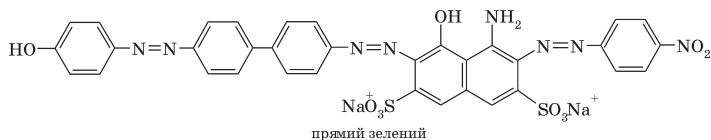


Індіго застосовується для пофарбування натуральних тканин, зокрема тканини, з якої шийють джинси.

Протравні барвники потребують попередньої обробки тканини якою-небудь протравою, без цього вони не абсорбуються волокнами. Прикладом протравного барвнику є *алізарин* — один з перших природних барвників, який стали отримувати синтетично. Він міститься в природній речовині кошенилі і був вперше отриманий у 1868 р. Структурною формулою алізарину, що отримують синтетично, є:

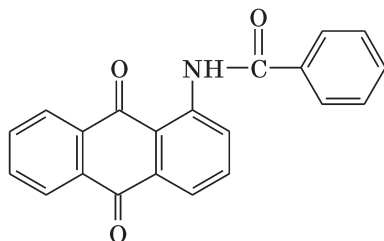


Прямі барвники не потребують попередньої обробки волокна протравою. Прикладом таких барвників є *прямий зелений*:



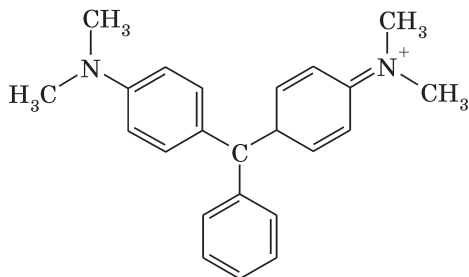
Дисперсні барвники є нерозчинними у воді і застосовуються у вигляді тонких водних дисперсій. Прикладом такого барвника є *дисперсний червоний-9*:

Азотвмісні органічні сполуки



дисперсний червоний-9

Кислотні, або аніонні, барвники — це, зазвичай, натрієві солі сульфонових кислот. Приклад — *метиловий оранжевий*. *Основні, або катионні, барвники* — містять четвертинну амонієву групу. Приклад — *кристалічний фіолетовий*:



кристалічний фіолетовий

Розділ 6. ГІДРОКСИСПОЛУКИ ТА ЕТЕРИ

У цьому розділі ми розглянемо гідроксильні похідні вуглеводнів — *спирти* та *феноли*, а також *етери* (прості ефіри). **Гідроксильними похідними** називають похідні вуглеводнів, у яких один або кілька атомів водню заміщені на гідроксильну групу. Класифікація цих сполук має наступний вигляд:

I. Спирти

1. Одноатомні спирти
 - 1.1. Насичені
 - *алканоли* (метанол, етанол);
 - *циклоалканоли* (ментол).
 - 1.2. Ненасичені
 - *алкеноли* (аміловий спирт);
 - *алкіноли* (пропаргіловий спирт);
 - *циклоалкеноли* (циклогексанол).
 - 1.3. Ароматичні
 - *арилалканоли* (бензиловий спирт).
2. Двоатомні спирти, діоли, або гліколі
 - 2.1. α -гліколі, або віцинальні гліколі (етиленгліколь)
 - 2.2. β -гліколі (пропандіол-1,3)
 - 2.3. γ -гліколі (бутен-2-діол-1,4)
3. Триатомні спирти, триоли, або гліцерини (гліцерин)
4. Багатоатомні спирти, або поліоли
 - 4.1. Чотириатомні, або еритрити
 - 4.2. П'ятиатомні, або пентити (ксилит, кверцетин)
 - 4.2. Шестиатомні, або гексити (сорбіт, інозит)
5. Еноли.

II. Феноли

1. Одноатомні, або ареноли (фенол, тимол, *o*-, *m*- та *p*-крезоли).
2. Двоатомні, або арендіоли (гідрохінон, пірокатехін, резорцин).
3. Триатомні, або арентриоли (пірогалол, флороглюцин).

4. Поліатомні, або аренполіоли.

III. Етери, або прості ефіри (діетиловий етер).

6.1. СПИРТИ

Спирти — це похідні аліфатичних вуглеводнів, у яких один чи кілька атомів гідрогену заміщені на гідроксильні групи $-OH$.

Залежно від кількості гідроксильних груп спирти поділяють на *одно-* (одна гідроксильна група), *дво-* (дві гідроксильні групи), *три-* (три гідроксильні групи) та *поліатомні спирти*. У свою чергу, вони поділяються на *насичені* або *ненасичені аліфатичні спирти* та *ароматичні спирти*. За розміщенням гідроксильної групи в вуглецевому ланцюгу розрізняють *первинні*, *вторинні* та *третинні спирти*.

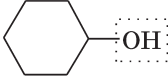
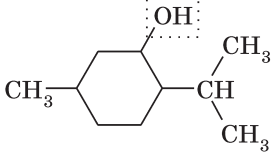
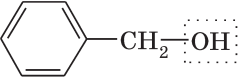
У таблиці 6.1.1 наведено структурні формули та назви деяких спиртів.

Таблиця 6.1.1

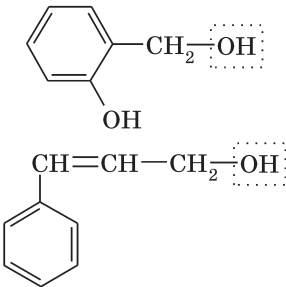
Деякі спирти

Структурні формули	Назви
1	2
I. ОДНОАТОМНІ СПИРТИ	
I.1. Насичені	
CH_3-OH	метиловий спирт (метанол)
CH_3-CH_2-OH	етиловий спирт (етанол)
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	пропіловий спирт (пропанол-1)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	бутиловий спирт (бутанол-1)
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	ізобутиловий спирт (2-метилпропанол-1)
$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	<i>втор-</i> бутиловий спирт (бутанол-2)

Цікава органічна хімія

1	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	<p><i>трет</i>-бутиловий спирт (2-метилпропанол-2)</p>
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	аміловий спирт (пентанол-1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ізоаміловий спирт (3-метилбутанол-1)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{OH}$	цетиловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{OH}$	міріциловий
1.2. Циклічні	
	циклогексанол
	ментол (ментанол-3)
1.3. Ненасичені	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	аліловий спирт (пропен-2-ол-1)
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	пропаргіловий спирт (пропін-2-ол-1)
1.4. Ароматичні	
	бензиловий спирт

Гідроксисполуки та етери

1	2
	<p>саліциловий спирт (<i>o</i>-гідроксибен- зойний спирт)</p> <p>коричний спирт (фенілаліловий спирт)</p>
II. ДВОАТОМНІ СПИРТИ	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	етиленгліколь (етандіол-1,2)
III. ТРИАТОМНІ СПИРТИ	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	гліцерин (про- пантриол-1,2,3)
IV. БАГАТОАТОМНІ СПИРТИ	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	ксиліт
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	сорбіт

Назви спиртів утворюються з назв вуглеводнів з відповідною кількістю атомів карбону у головному вуглецевому ланцюзі з додаванням суфіксу *-ол* або *-овий спирт*.

Молекули спирту асоційовані за рахунок водневих зв'язків, в утворенні яких беруть участь атоми оксигену та гідрогену гідроксильних груп. Унаслідок того, що молекули спирту асоційовані, їхні температури кипіння значно вищі, ніж температури кипіння відповідних алканів. За фізичними властивостями насичені спирти — безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом: метанол, етанол і пропанолі мають характерний «спиртовий» запах, бутаноли і пентаноли — неприємний «сивушний». Що стосується вищих аліфатичних, циклічних, ненасичених та аро-

матичних спиртів, то це — рідкі або тверді речовини з приємним запахом: циклогексанол має запах камфори, пропаргіловий спирт — запах герані, а α -фенілметанол — запах троянд.

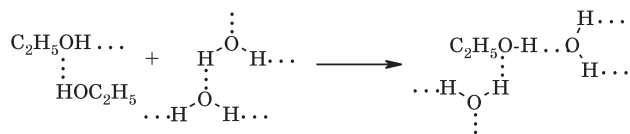
Дослід 6.1.1. Зміна об'єму (контракція, стиснення) спирту при змішуванні з водою

- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- вода.

У скляну трубку завдовжки 75 см і діаметром 1,5 см, запаяну з одного кінця і закріплену в штативі (або достатньо великий вузький циліндр), наливайте 48 мл води і *обережно* по стінці трубки додайте 52 мл спирту-ректифікату (спирт утворює шар над водою).

Верхній рівень розчину відзначте склוגрафом. Щільно закрийте верхній отвір трубки або циліндра пробкою, енергійно збовтайте вміст і знов відзначте верхній рівень розчину. Спостерігається *розігрівання* водно-спиртової суміші і *зменшення* сумарного об'єму розчину приблизно до 96 мл.

Ефект досліду пояснюється тим, що спирти і вода є асоційованими рідинами. Змішування етилового спирту з водою супроводжується розривом водневих зв'язків, що існували раніше, і утворенням нових водневих зв'язків — між молекулами спирту і води.



Розриви й утворення водневих зв'язків супроводжуються виділенням енергії і, в даному випадку, зменшенням об'єму.

З'ясуємо дещо стосовно концентрації спирту: 100% етиловий спирт називають абсолютним спиртом. У промисловості виробляють 95% спирт.

Гідроксисполуки та етери

Дослід 6.1.2. Визначення міцності спирту

- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- спиртометр.

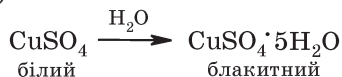
У мірний циліндр місткістю 1000 мл (1 л) налийте етиловий спирт C_2H_5OH до верхньої мітки й обережно опустіть спиртометр так, щоб той не торкався дна. Результат вимірювання визначається за шкалою спиртометра і фіксується в зошиті або лабораторному журналі.

Цей метод оснований на визначенні питомої ваги розчину. Концентрація спирту, виражена у відсотках і градусах, має різні числові значення. Так спирт-ректифікат, що містить 95 вагових відсотків, має міцність 96° , або 96 об'ємних відсотків.

Дослід 6.1.3. Виявлення води в спирті

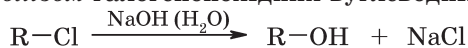
- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- зневоднений купрум (II) сульфат $CuSO_4$.

Налийте в пробірку 3 мл етилового спирту C_2H_5OH , додайте туди трохи зневодненого купрум (II) сульфату $CuSO_4$ і добре струсіть. Сіль забарвлюється в блакитний колір, що вказує на присутність води в спирті. Вода, що міститься в спирті, взаємодіє зі зневодненою сіллю, утворюючи кристалогідрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ яскраво-блакитного кольору:

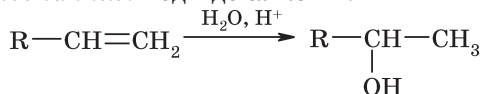


Спирти найчастіше отримують у такий спосіб:

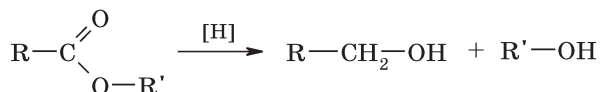
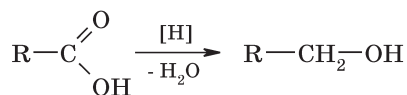
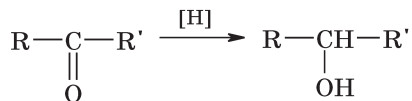
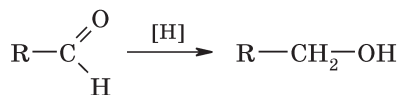
1) гідролізом галогенопохідних вуглеводнів:



2) приєднанням води до алкенів:



3) відновленням альдегідів, кетонів, карбонових кислот та естерів:



4) взаємодією альдегідів, кетонів та естерів з магнійорганічними сполуками;

5) спиртовим бродінням під час дії ферментів дріжджів: етиловий спирт — з цукристих речовин, вищі спирти — з білків та іншими способами.

Хімічні властивості спиртів:

1) спирти проявляють *слабкі кислотні та слабкі основні* властивості. Як кислоти, спирти реагують з лужними металами з утворенням *алкоголятів* (від лат. *alcohol* — «спирт»).

Дослід 6.1.4. Взаємодія етанолу з натрієм Отримання і гідроліз натрію етилату

- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- металевий Na;
- фенолфталеїн.

У суху пробірку помістіть 5–7 крапель етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і шматочок заздалегідь віджатого на фільтрувальному папері металевого натрію Na розміром 2×2 мм. Одразу ж починається бурхливе виділення водню H_2 :

Гідроксисполуки та етери



Водень, що виділяється, збирають, прикривши (але не закривши!) пробірку пробкою.

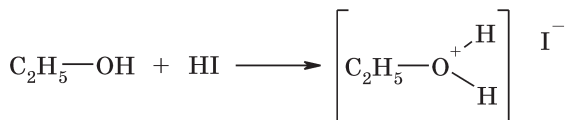
Пробірку піднесіть отвором до полум'я пальника. Водень спалахує, утворюючи кілечко блакитного кольору. Горіння суміші водню з повітрям супроводжується характерним звуком — хлопком.

Білий осад натрію етилату розчиніть у 4–5 краплях етанолу і додайте 1 краплю фенолфталеїну. Під час внесення в пробірку 1–3 крапель води з'являється малинове забарвлення, яке вказує на лужне середовище розчину, що одержано:



Ця реакція використовується для *відкриття гідроксигрупи в спиртах, що містять від 3 до 8 вуглецевих атомів*.

Основні спирти з сильними кислотами утворюють нестійкі солі алкілоксонію:



2) утворюють *естери* з мінеральними та органічними кислотами (*реакція етерифікації*).

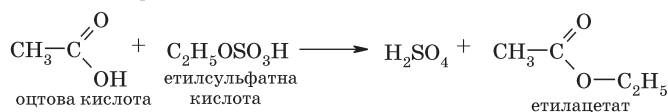
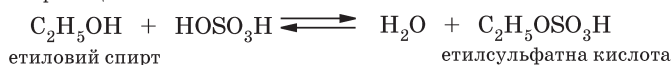
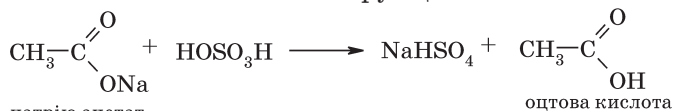
Дослід 6.1.5. Добування естеру¹

- натрію ацетат CH_3COONa ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

У суху пробірку помістіть на висоту близько 2 мм безводий натрію ацетат CH_3COONa , 6 крапель етанолу

¹ Дослід 6.1.5 також застосовується під час розгляду теми «Карбонові кислоти».

C_2H_5OH і 4 краплі концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Вміст пробірки обережно нагрійте в полум'ї пальника. Відчувається *характерний приємний освіжаючий запах* етилового естеру оцтової кислоти.



Ця реакція використовується для *ідентифікації спиртів і карбонових кислот*. Реакцію етерифікації детально вивчали М. Берто та М. А. Меншуткін.

Дослід 6.1.6. Зелене полум'я. Утворення естерів ортоборної кислоти

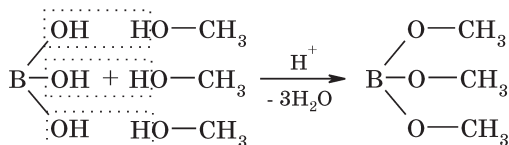
- ортоборна кислота $B(OH)_3$;
- метиловий спирт CH_3OH або;
- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

У фарфорову чашку налийте трошки етилового C_2H_5OH або метилового спирту CH_3OH та підпаліть його. Спирт горить безбарвним або блакитним полум'ям.

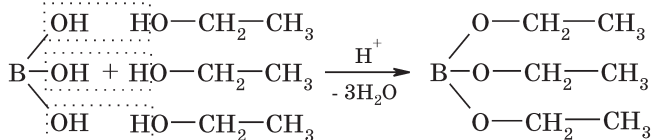
В іншій фарфоровій чашці скляною паличкою змішайте невелику кількість ортоборної кислоти $B(OH)_3$ або налийте приблизно 0,5 мл її насиченого розчину, обережно додайте кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 та 5 мл метилового CH_3OH або етилового спирту C_2H_5OH . Паличку внесіть в полум'я пальника або обережно підпалюйте вміст чашки.

Спостерігається поява красивого *яскраво-зеленого забарвлення* полум'я (в разі утворення триметилового естеру борної кислоти):

Гідроксисполуки та етери

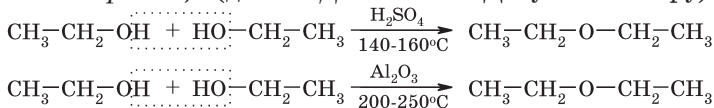


або зеленої облямівки полум'я (в разі утворення триетилового естеру борної кислоти):

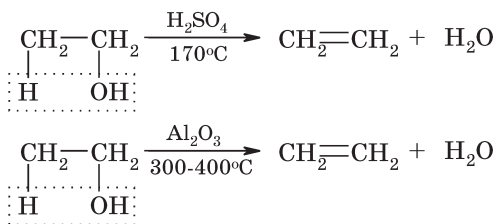


Ця реакція є специфічною реакцією метилового і етилового спиртів.

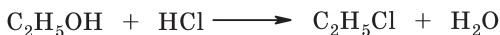
3) також спирти піддаються *дегідратації*: у присутності концентрованої сульфатної кислоти або алюмінію оксиду й утворюють етери в разі *міжмолекулярної дегідратації* (дивись Дослід 6.3.1. Добування етеру):



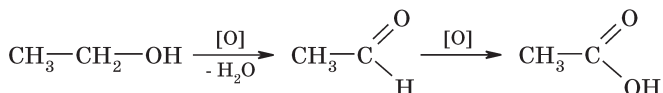
або алкени — в разі *внутрішньомолекулярної дегідратації* (дивись Дослід 2.1.1. Добування і властивості етилену):



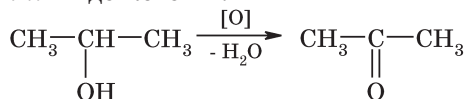
4) в реакціях з *галогеноводневими кислотами та галогенангідритами кислот утворюють галогеналкани* (дивись Дослід 4.2. Одержання хлоретану з етилового спирту):



5) окислюються: первинні спирти до альдегідів (дивись Дослід 7.1.1. Окиснення етилового спирту з утворенням альдегіду. Запах антонівських яблук), які, в свою чергу, можуть окислюватися до карбонових кислот:



вторинні — до кетонів:



третинні спирти зазвичай стійкі до окиснення.

ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

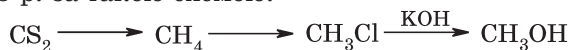
Метанол, метиловий, або деревинний спирт, — має запах, що нагадує запах етилового спирту, тому за виглядом та за запахом їх відрізнити майже неможливо. Є сильним токсином, діє переважно на нервову і серцево-судинну системи. При внутрішньому вживанні 5–10 мл викликає сп'яніння, нудоту, сильний головний біль, що супроводжуються погіршенням зору — до сліпоти, смертельна доза складає 25 мг (за деякими дослідженнями — 30 мл і більше). Під час окиснення в організмі перетворюється на формальдегід та мурашину кислоту. Інтوکсикація зумовлена дією як самого метилового спирту, так і в поєднанні його з формальдегідом. У пароподібному стані сильно подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і ока; проникає крізь шкіру, легені, вражає зорові центри та сітківку ока. Частково метиловий спирт може бути нейтралізований у печінці в результаті утворення глюкуронових естерів.

У природі метиловий спирт у невеликій кількості міститься в листях рослин: борщівника європейського (*Heracleum sphondylium*) та сибірського (*H. sibiricum*) родини селерові (Аріасеае), гіркокаштана звичайного

Гідроксисполуки та етери

(*Aesculus hippocastanum*) родини гіркокаштанові (Hippocastanaceae), липи серцевидної (*Tilia cordata*) родини липові (Tiliaceae), деяких ефірних маслах та від 25 до 245 мкг % — у крові здорової людини.

Метанол легко займається і горить блакитним полум'ям; з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші. Раніше його отримували сухою перегонкою деревини — звідси походить назва «деревинний спирт». У XVI столітті метанол також одержували під назвами «мефіль», «камфін» та «мефіловий спирт» і використовували для освітлення будинків, виготовлення лаків і політур. У 1834 р. Ж. Дюма та Е. Пеліго виділили метиловий спирт у чистому вигляді та встановили його молекулярну формулу CH_4O . Першим метанол синтезував М. Бертло у 1858 р. за такою схемою:



За сучасних умов метиловий спирт застосовується для виготовлення уротропіну, або гексаметилентетраміну (дивись Дослід 7.1.5. Одержання «сухого спирту») — лікарського засобу, протизапальна, бактерицидна, фунгіцидна і спороцидна дія якого зумовлена утворенням формальдегіду в кислому середовищі; як фіксуючий засіб у гістологічних дослідженнях мазків крові та інших лабораторних препаратів; як розчинник для багатьох барвників у мікроскопії; як органічний розчинник у клініко-біохімічних лабораторіях.

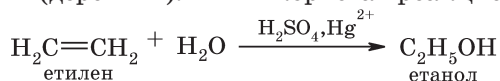
Етанол, етиловий, або винний спирт, — рідина з характерним приємним запахом. Викликає сп'яніння, у великих дозах — втрату свідомості, іноді зі смертельними випадками. У хімічній і фармацевтичній промисловості етиловий спирт застосовується для одержання діетилового етеру, етилового естеру оцтової кислоти та при виготовленні лікарських засобів: спиртових настоянок, екстрактів фармацевтично активних рослинних речовин, розчинів та іншого. У медицині застосовують 70% розчини етилового спирту як антисептика, зокрема в хірургії для обробки операційного столу, рук хірурга та хірургічного інструменту, а також

як лікарський засіб, що подразнює тканини організму, ослаблює або вбиває мікроорганізми. Міцніший спирт менш бактерицидний, оскільки спричиняє зсідання білків, а це перешкоджає проникненню його в глибину тканин. Зовнішньо застосовується для лікування опіків I та II ступенів, для компресів та як дезінфікуючий препарат. Також етиловий спирт використовується для приготування спиртних напоїв. Тривале вживання етилового спирту у вигляді спиртних напоїв викликає тяжкі захворювання нервової, травної та серцево-судинної систем. *Денатурований спирт*, або *денатурат*, — це етанол, до якого додають метанол, пропанол-2, бензол та інші домішки.

Народи Середземномор'я більше 4000 років до н.е. вміли готувати вино, зброджуючи виноградний сік. Виділяти з нього етиловий спирт навчилися значно пізніше. У V столітті арабські хіміки добували етиловий спирт (так званий *spiritus vini*) за допомогою перегонки вина. В XI столітті в Італії отримали етиловий спирт з вина методом перегонки і подальшої конденсації парів у змійовикоподібному холодильнику. Тривалий час хіміки називали етанол «палаючою водою», «водою життя» (*aque vitae*) та подібними назвами за його антисептичні властивості. Вперше назву «алкоголь» (від араб. *al-kohol* — «тонкий порошок») чистий етиловий спирт отримав від *Парацельса* у XVI столітті. Пізніше, у XIX столітті, за пропонуванням *Берцеліуса* цю назву дали всьому класу спиртів. *Г. Шталь* вважав, що етиловий спирт є сполукою води, рослинної олії та «тонкої кислоти». Тільки у 1780 р. *А. Лавуазьє* встановив, що етиловий спирт складається з карбону, гідрогену та кисню. У 1815 р. *Ж. Гей-Люсак* визначив густину пари етилового спирту і знайшов, що вона дорівнює сумі густини одного об'єму етилену та одному об'єму парів води. Виходячи з цього, він дійшов висновку, що спирт утворений етиленом та водою. У 1828 р. *Ж. Дюма* та *П. Булле* визначили формулу етилового спирту як $(4\text{H}_2\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$, а пізніше *М. Фарадей* та *Г. Геннель* отримали його з етилену та води в прису-

Гідроксисполуки та етери

тності сульфатної кислоти. У 1833 р. *Берцеліус* остаточно встановив формулу етилового спирту як C_2H_5OH , яка через 15 років була підтверджена *Жераром*. У 1854 р. *М. Бертло* також відкрив спосіб отримання етилового спирту без застосування бродіння харчової сировини: зерна, картоплі, цукру — і без гідролізу рослинних матеріалів (деревини). Він використав реакцію



У цій реакції етилен піддається гідратації у присутності сульфатної кислоти H_2SO_4 і каталізатора — іонів ртуті Hg^{2+} . За його словами: «...таким чином вперше було отримано спирт без допомоги бродіння...».

Із застосуванням етилового спирту можна провести численні досліди-забавки.

Дослід 6.1.7 «Чарівна паличка»

- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- калію перманганат $KMnO_4$;
- етиловий спирт C_2H_5OH .

А. Занурьте скляну паличку в кашку з калію перманганату $KMnO_4$ та сульфатної кислоти H_2SO_4 . Потім торкніться нею до гніту спиртівки: він одразу *зажевіє*.

Б. Кінець скляної трубочки або палички змочіть у концентрованій сульфатній кислоті H_2SO_4 , а потім нанесіть на неї кристали калію перманганату $KMnO_4$. Якщо швидко піднести паличку до гніту спиртівки або до ватки, змоченої етером, то вони *запалають*.

Дослід 6.1.8. «Свічко, запалися!»

- етиловий спирт C_2H_5OH .

А. На гніт свічки прикріпіть ватку, змочену етиловим спиртом. Змусьте свічку запалитися словами

«свічко, запалися!» і дотиком «чарівної палички» до зніту свічки. Свічка зажевріє.

Б. Спочатку робиться «свічка»: скляну пробірку облійте зовні стеарином. Гніт пропустіть через отвір у металевому ковпачку, який щільно закриває пробірку. У пробірку налейте спирт, щоб гніт добре просочився, й облійте ковпачок стеарином.

Свічка повинна *запалитися від дотику «чарівної палички»*. Запалювання пояснюється тим, що під час взаємодії сульфатної кислоти і калію перманганату виділяється тепло і звільняється кисень. Цього достатньо, щоб пари спирту спалахнули.

Дослід 6.1.9. Запалення вогню рідиною

Увага! Дослід проводьте обережно!

- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- калію перманганат KMnO_4 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

У фарфоровій чашці або на цеглині приготуйте небагато кашки з калію перманганату KMnO_4 та концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Навкруги цієї кашки розкладіть стружки і палички так, щоб вони не доторкалися до суміші (інакше відбудеться спалах із виділенням великої кількості сажі). Змочіть грудочку вати етиловим спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та обережно вичавте його на суміш калію перманганату і сульфатної кислоти. Вогнище вмиє *спалахує*.

Як і в попередньому досліді, спирт окислюється киснем, що виділяється в результаті взаємодії сульфатної кислоти з калію перманганатом, і горить, а від нього займаються стружки.

Дослід 6.1.10. Добування вогню без сірників

- хромовий ангідрид CrO_3 ;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Гідроксисполуки та етери

А. У фарфорову чашку, поміщену на дно великої хімічної склянки, покладіть декілька кристалів хромового ангідриду CrO_3 і обережно підлийте 5 мл етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Спирт *спалахне*.

- *концентрована нітратна кислота HNO_3 ;*
- *етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.*

Б. *Увага! Дослід виконується під тягою або на відкритому повітрі.*

У фарфорову чашку налийте 5 мл концентрованої нітратної кислоти HNO_3 і поступово *обережно* підлийте таку ж кількість спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Відбувається *запалювання спирту* та виділення *газоподібних бурих нітрогену оксидів*.

Дослід 6.1.11. «Вогники в рідині», або «Гроза в пробірці»

Увага! Дослід проводити обережно!

- *концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;*
- *калію перманганат KMnO_4 ;*
- *етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.*

А. У лапці штатива у вертикальному положенні закріпите чисту суху пробірку. Опустіть її в хімічну склянку з водою, так, щоб вода прикривала 2/3 пробірки.

Після цього вставте в пробірку тонку скляну паличку, яка повинна стояти на дні, не торкаючись до стінки пробірки. Притримуючи кінець палички рукою, візьміть в іншу руку наперед приготовану ще одну невелику хімічну склянку з 4 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Приставте носик склянки до палички й обережно поволі налейте кислоту в пробірку. Дослід не вийде, якщо кислота потрапить на стінки пробірки.

Наберіть у скляну піпетку 10 мл етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, вставте кінець піпетки в пробірку і поволі випустіть у неї спирт. Тепер у пробірці повинно бути два чітко розмежованих шари рідини.

Киньте в пробірку декілька кристалів калію перманганату KMnO_4 . Кристали затримуються на межі двох рідин, з'являються *спалахи*, які можуть продовжуватися кілька хвилин. Після їх закінчення можна кинути ще декілька кристалів калію перманганату.

Ефект досліду пояснюється дуже швидким окисненням спирту киснем, що виділяється в результаті взаємодії сульфатної кислоти з калію перманганатом: спалахи відбуваються при миттєвому запалюванні спирту.

Б. У великий вузький циліндр або велику пробірку налийте концентровану сульфатну кислоту H_2SO_4 до рівня 8–10 (або 3–4) см. Зверху обережно, за допомогою довгої воронки, налейте етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ шаром 6–8 (або 2–3) см. Потім у циліндр невеликими порціями всипте заздалегідь подрібнені кристали калію перманганату KMnO_4 . Падаючи, крупинки перманганату досягають межі, що розділяє спирт і сульфатну кислоту, утворюють на межі з сульфатною кислотою окислювальну суміш, що взаємодіє зі спиртом, і викликають у цьому шарі *яскраві безперервні білі спалахи, що потріскують*. Вони швидко утворюються, переміщуються та гаснуть. Це красиве явище усередині рідини можна спостерігати протягом декількох хвилин. Спалахи є особливо ефектними при вимкненому освітленні у затемненому приміщенні.

Увага! Циліндр із сумішшю струшувати не можна!

Дослід 6.1.12. «Вулкан»

- амонію дихромат $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На залізну пластинку насипте невелику купку амонію дихромату $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Зверху купки зробіть поглиблення, в яке крапніть декілька крапель етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Потім спирт можна

Гідроксисполуки та етери

підпалити «чарівною паличкою» (дивися Дослід 6.1.7). Відбувається бурхливий процес розкладання амонію дихромату з виділенням азоту, пари води і хрому оксиду.

Це нагадує виверження мініатюрного вулкана. У затемненій кімнаті особливо яскраво видно вогонь, що вилітає з «кратера».

Іншими цікавими представниками спиртів є:

пропіловий спирт, або *пропанол-1*, — міститься в сивушній олії¹ (до 75%). Був виділений з неї Г. Шанєслем. Використовується для отримання пропілонового альдегіду та деяких ліків. *Ізопропіловий*, або *пропанол-2*, було синтезовано у 1858 р. Ш. Фріделем під час дії натрію амальгами на водний розчин натрію ацетату, використовують для втирань.

Бутиловий спирт, або *бутанол-1*, — міститься в сивушній олії (до 24%). Застосовується для синтезу естерів, що мають приємний запах штучного мускусу, а також масляного альдегіду та масляної кислоти.

Аміловий спирт, або *пентанол-1*, *ізоаміловий спирт*, або *3-метилбутанол-1*, та їх ізомер — *2-метилбутанол-1* — є компонентами сивушної олії (до 68%). Використовуються для синтезу амілових естерів, що мають приємний запах та застосовуються у кондитерській та харчовій промисловості під назвою «есенцій».

З вищих спиртів, що містять більше 10 атомів карбону, важливими є *цетиловий спирт* $C_{16}H_{33}OH$, який у вигляді естеру входить до складу спермацету та китового жиру, *лауриловий спирт* $C_{12}H_{25}OH$ — складова частина молекул кокосової олії, *цериловий* $C_{26}H_{53}OH$ та *мірициловий* $C_{30}H_{61}OH$ спирти, які також у вигляді естеру входять до складу бджолиного та рослинного восків. Тривалий час вищі спирти отримували саме з природних жирів.

¹ *Сивушна олія* — це отруйна олієподібна рідина з неприємним запахом. Зазвичай вона містить 99% суміші пропілового, ізобутилового та амілових спиртів і 1% вищих спиртів (C_6-C_9), деяких жирних кислот та азотистих речовин, але її склад може коливатися.

Аліловий спирт є безбарвною рідиною з різким запахом. Використовується у виробництві гліцерину.

Пропаргіловий спирт — безбарвна рідина із запахом герані. Використовується в органічному синтезі.

Бензиловий спирт — міститься в ефірних оліях квітів жасміну, туберози, гіацинта та інших рослин, а також у перуанському і толуанському бальзамах. Є запашною речовиною і використовується в парфумерії як розчинник та як фіксатор запаху. Естери бензилового спирту також застосовуються в парфумерії.

Салициловий, або о-гідроксибензойний спирт, — у вигляді глікозиду салицину зустрічається в корі верби (*Salix caprea*) родини вербових (Salicaceae). Він виявляє слабку антисептичну та анестезуючу дію.

Вищі *цетиловий* та *мірициловий* спирти зустрічаються в природі у вигляді естерів жирних кислот або у вільному вигляді в складі восків рослинного та тваринного походження. Вони використовуються для виготовлення синтетичних миючих засобів, а також у фармацевтичній та косметичній промисловості.

У цьому розділі ми зустрілися з назвами *деревинний спирт* (метанол), *винний спирт* (етанол), але цікавим є той факт, що до кінця XIX століття до «спиртів» відносили цілий ряд літких рідин — *неорганічних* сполук, які, в сучасному розумінні органічної хімії, до спиртів не мають відношення. Це концентровані кислоти — хлоридна HCl («соляний», або «солений спирт»), нітратна HNO₃ («селітряний спирт», або «міцна горілка»), їх суміші («царська горілка»), розведена сульфатна кислота H₂SO₄ («купоросний», або «сульфатний спирт»), водний розчин амоніаку NH₃ («сечовий спирт»), тетрахлорид олова SnCl₄ («спирт сулеми»).

«Сухий спирт», що використовується в хімічних лабораторіях, є кристалічною речовиною із солодкуватим смаком, що під час горіння утворює жовтуватоблакитне полум'я. Це суміш уротропіну з невеликою кількістю парафіну. Вперше цю речовину синтезував *Бутлеров* ще в 1860 р. Сухий спирт дуже зручний: легко займається, легко гасне, якщо закрити його металевим

хіміком та фармацевтом *К. В. Шеєле* при нагріванні оливкової олії з плюмбуму оксидом у вигляді жовтуватої густої рідини, солодкої на смак («*олієподібний цукор*»), під час виготовлення пластиру. Незабаром ця речовина була знайдена у вершковому маслі та свинячому жири. «*Олієподібний цукор*» пізніше отримав назву *гліцерин* від грецьк. *glucos* — солодкий. Певний час він був відомий як речовина, з якої було отримано «*гримучу олію*» (тринітрогліцерин). У 1854 р. *Вюрцем* було встановлено, що гліцерин є триатомним спиртом. Утворення гліцерину з жирів та його структура також були детально досліджені *Шеврелем*, *Бертло* та іншими.

Гліцерин є гігроскопічним (поглинає до 40% води від власної маси), запобігає висиханню предметів, що ним змащені, тому застосовується у косметиці для пом'якшення шкіри, приготування різних косметичних засобів та лосьйонів для гоління, а також у промисловості при обробці шкір та тканин. Безводний гліцерин може викликати опіки. У біохімічних дослідженнях гліцерин використовується для екстракції білків, ферментів, при якій вони не втрачають свої властивості. Також широко застосовується в харчовій промисловості.

Як і етиленгліколь, гліцерин є антифризом.

Дослід 6.1.13. Гліцерин як антифриз

- 50% водний розчин гліцерину;
- розчини гліцерину інших концентрацій;
- охолоджуюча суміш (лід та сіль).

Налийте в одну пробірку водний розчин гліцерину, а в іншу воду. Занурте обидві пробірки одночасно в охолоджуючу суміш. Через декілька хвилин вийміть пробірку з охолоджуючої суміші: вода в пробірці замерзла, а розчин гліцерину залишився рідким. Це пояснюється тим, що чиста вода замерзає при температурі 0°C, а розчини гліцерину при більш низькій. Температура замерзання розчину гліцерину тим нижча, чим концентро-

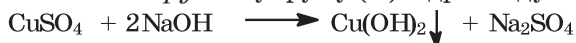
Запах жирів та олій, що підгоріли на гарячій сковороді (так званий «кухонний чад»), викликаний саме утворенням мізерних кількостей акролеїну.

Реакція утворення акролеїну з гліцерину є якісною реакцією на гліцерин і має назву *акролеїнова проба*.

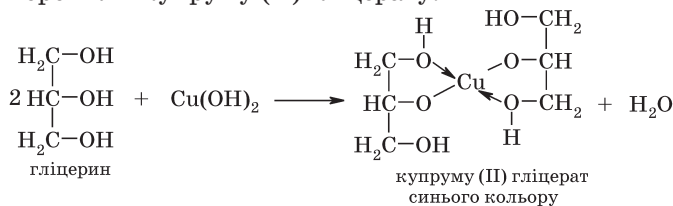
Дослід 6.1.15. Взаємодія гліцерину з купрум (II) гідроксидом

- 3% розчин купрум сульфату CuSO_4 ;
- 10% розчин натрію гідроксиду NaOH ;
- гліцерин.

У пробірку помістіть 5 крапель 3% розчину купрум сульфату CuSO_4 і по краплях — 5 крапель 10% розчину натрію гідроксиду NaOH . Вміст пробірки збовтайте і спостерігайте виділення *гелеподібного осаду блакитного кольору* — купрум (II) гідроксиду:



Частину осаду перенесіть у пробірку, що містить 4–5 крапель гліцерину. Спостерігають *розчинення осаду* і появу *синього забарвлення* розчину, зумовленого утворенням купрум (II) гліцерату:



Ця реакція є *якісною реакцією на багатоатомні спирти*, що містять у своїй структурі α -глікольний фрагмент. Вони утворюють із купрум (II) гідроксидом у лужному середовищі хелатний (від грецьк. *хеле* — клішня, щось роздвоєне) комплекс *інтенсивно-синього кольору*, що не розкладається при кип'ятінні.

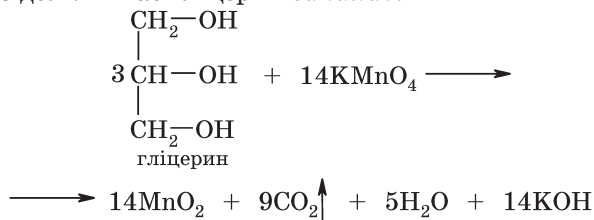
Також із гліцеином можна поставити декілька дослідів-забавок.

Гідроксисполуки та етери

Дослід 6.1.16. Рідина, що спалахує сама

- гліцерин;
- калію перманганат KMnO_4 .

А. У фарфорову чашку помістіть 0,5 г злегка розтертих у ступці кристалів калію перманганату KMnO_4 , а потім із піпетки нанесіть на них 3–4 краплі гліцерину. Через деякий час гліцерин *запалає*:



Полум'я спочатку буде *жовтим*, а потім калій, що міститься в солі, забарвить його у *фіолетовий* колір.

Б. Чашку з калію перманганатом KMnO_4 замаскуйте скалками, складеними, як у багатті, залишивши отвір для внесення гліцерину. Можна вмонтувати піпетку з гліцерином над калію перманганатом, а до піпетки піднести гумову трубку, з'єднану з грушею. Усе це замаскуйте матеріалом багаття. При натисканні на грушу гліцерин виллється і відбудеться *запалювання*.

В. Трохи калію перманганату KMnO_4 помістіть на папірець і сюди ж крапніть декілька крапель гліцерину, потім швидко скрутіть папірець. Спочатку спостерігається *шипіння*, а потім можливий *легкий вибух* — і папір *зажевріє*.

Дослід 6.1.17. Свічка, що спалахує сама

- гліцерин;
- калію перманганат KMnO_4 .

Розпряміть гніт свічки у вигляді віяла. З цигаркового паперу в 2–3 шари зробіть трубочку діаметром 1–2 мм,

заввишки 1 см і промажте її клеєм. З нижньої сторони трубочку змінить так, щоб з неї не висипався вміст.

Спочатку насипте на 1/3 об'єму трубочки дрібні кристали калію перманганату KMnO_4 , потім промитий і просушений річковий пісок. Товщина шару визначається експериментально і залежить від необхідного часу для самозапалювання. Трубочку-запал встановіть у центр віяла й укріпіть гнітом свічки; нанесіть 2–3 краплі гліцерину на верхню частину трубочки і поставте свічку в наперед обране місце. Через деякий час свічка спалахне сама.

Дослід 6.1.18. Хімічне реле часу

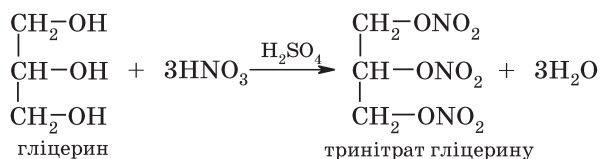
- гліцерин;
- калію перманганат KMnO_4 .

Калію перманганат KMnO_4 готується таким же чином, як і в Досліді 6.1.17, але поміщають його у фільтрувальний папір у вигляді конуса, в центрі якого роблять невелике заглиблення. У заглиблення нанесіть 3–4 краплі гліцерину. Краї паперу швидко загорніть до вершини конуса. Такий пакет внесіть під багаття з сухих стружок. Через декілька секунд спочатку *з'являється димок*, а потім *полум'я* — і багаття *займається*.

Багаття слід влаштовувати на листі з заліза, а лист ставити на вогнетривкі підставки: цеглу або керамічні плитки.

Більша частина гліцерину використовується під час виробництва *гліцерину тринітрату*, або *тринітрогліцерину*, — важкої олієподібної рідини, солодкої на смак. Тринітрогліцерин є дуже отруйною речовиною. При легкому ударі, струшуванні або нагріванні він вибухає — миттєво розпадається з виділенням великого об'єму сильно розігрітих газів. *Нітрогліцерин* було відкрито у 1846 р. італійським хіміком *Аськаніо Собреро* під час змішування гліцерину з охолодженою сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот:

Гідроксисполуки та етери



Хоча *А. Соберо* працював в Артилерійській академії Туріну, він ніколи не намагався запропонувати тринітрат гліцерину для військових цілей, настільки був уражений його вибуховою силою.

Під час Кримської війни 1853–1856 років російський хімік *Микола Миколайович Зінін* та генерал-майор артилерії *В. Ф. Петрушевський*, до яких пізніше приєднався фізик *Б. С. Якобі* (винахідник гальванопластики та електродвигуна), намагалися на основі нітрогліцерину створити більш безпечну вибухову речовину для застосування російською армією. Вони начиняли підводні міни нітрогліцерином та висаджували їх на відстані електричним струмом. Вони ж розробили промисловий метод отримання нітрогліцерину.

Цими ж питаннями цікавився також шведський інженер-хімік *Альфред-Бернард Нобель*, який у 1862 р. приступив до промислового виготовлення нітрогліцерину на фабриці під Стокгольмом. У 1864 р. на фабриці відбувся вибух, від якого загинуло п'ятеро людей, у тому числі і брат Альфреда Нобеля, *Еміль Нобель*. Того ж р. Нобель виявив, що нітрогліцерин можна зробити безпечним.

Існує точка зору, що перший динаміт було отримано випадково: звичайно бутлі з нітрогліцерином перевозили в ящиках, що засипані пористою гірською породою, так званою інфузорною землею, або кізельгуром (*кізельгур* — це відкладення, які утворюються з SiO_2 , що входить до складу організмів діатомових водоростей та деяких інфузорій). Це було необхідно, щоб уникнути пошкодження бутлів під час перевезення, що завжди призводило до вибуху нітрогліцерину. Одного разу в дорозі один із бутлів все-таки розбився, але вибуху не відбулося. З'ясувалося, що кізельгур ввібрав, як губка, всю рідину, що виділилася (майже триразову кількість нітрогліцерину в порівнянні з його власною масою).

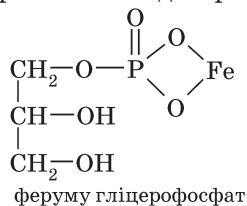
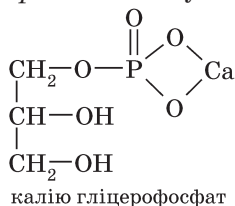
Провівши досліди, Нобель встановив, що кізельгур, просочений нітрогліцерином, від удару не вибухає. Вибух відбувається тільки від вибуху детонатора. Так було винайдено динаміт.

Вибух нітрогліцерину настільки сильний, що він не застосовується у вогнепальній зброї, а тільки для підривних робіт при будівництві каналів, доріг і тунелів.

Продовжуючи досліди, у 1875 р. Нобель, розчинивши піроксилін (целюлози нітрат) у нітрогліцерині, одержав желатиноподібну рідину, названу ним «*гримучим студнем*», або «*гримучим желатином*». Вона виявилася більш сильною вибуховою речовиною, ніж динаміт, і найсильнішою вибуховою речовиною того часу. «*Гримучий желатин*» містить 92% нітрогліцерину та 8% целюлози нітрату. Пізніше його стали використовувати для виробництва ще одного виду бездимного пороху — «баллісту».

У той же час 1% розчин нітрогліцерину — це лікарський засіб, що ефективно допомагає при гострих серцевих нападах, розширюючи судини серця і тим самим знімаючи спазми.

Солі гліцерину кальцію *гліцерофосфат* і феруму *гліцерофосфат* застосовуються при анемії та дистрофії:



БАГАТОАТОМНІ СПИРТИ (ПОЛЮЛИ)

Ксиліт — має вигляд безбарвних гігроскопічних кристалів, солодких на смак. Його отримують відновленням ксилози. Застосовується як стабілізатор вологості в паперовій промисловості, у виготовленні целофану та у парфумерії.

Гідроксисполуки та етери

Сорбіт — має вигляд безбарвних кристалів, солодкий на смак. Розповсюджений у природі, міститься в плодах багатьох рослин, зокрема горобини (*Sorbus aucuparia*) родини розові (Rosaceae), звідси походить його назва. Отримують відновленням *D*-глюкози. Застосовують як замітник цукру.

6.2. ФЕНОЛИ

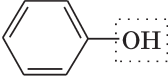
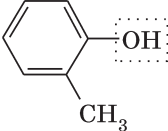
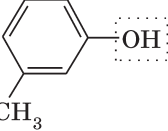
Феноли — це похідні ароматичних вуглеводнів, у яких один чи кілька атомів водню ароматичного циклу заміщено на гідроксильні групи $-OH$.

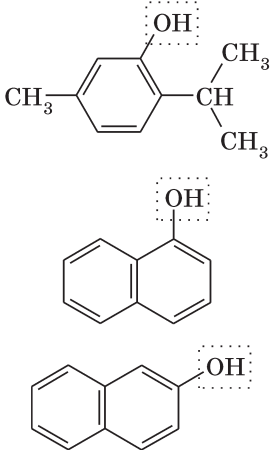
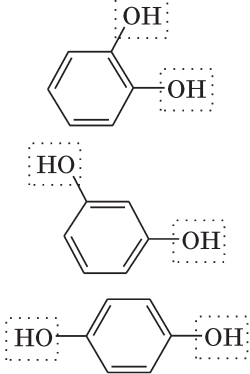
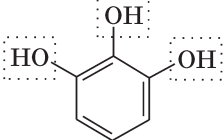
Залежно від кількості гідроксильних груп, розрізняють: *одно-* (одна $-OH$ група), *дво-* (дві $-OH$ групи), *три-* (три $-OH$ групи) та *поліатомні феноли* (більше трьох $-OH$ груп).

Структурні формули та назви найбільш важливих фенолів наведено в таблиці 6.2.1.

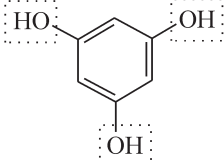
Таблиця 6.2.1

Деякі феноли

Структурні формули	Назви
1	2
1. ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ	
	фенол (гідроксибензол)
	<i>o</i> -крезол (2-метилфенол)
	<i>m</i> -крезол (3-метилфенол)

1	2
 <p>Chemical structures shown in column 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> 4-methylphenol (p-cresol): A benzene ring with a methyl group (CH₃) at the para position and a hydroxyl group (OH) at the 1 position. 2-isopropyl-5-methylphenol (thymol): A benzene ring with a methyl group (CH₃) at the 5 position and an isopropyl group (CH(CH₃)₂) at the 2 position, with a hydroxyl group (OH) at the 1 position. α-naphthol: A naphthalene ring system with a hydroxyl group (OH) at the 1 position. β-naphthol: A naphthalene ring system with a hydroxyl group (OH) at the 2 position. 	<p><i>n</i>-крезол (4-метилфенол)</p> <p>тимол (2-ізопропіл-5-метилфенол)</p> <p>α-нафтол</p> <p>β-нафтол</p>
<p>2. ДВОАТОМНІ ФЕНОЛИ</p>	
 <p>Chemical structures shown in column 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> catechol (o-dihydroxybenzene): A benzene ring with hydroxyl groups (OH) at the 1 and 2 positions. resorcinol (m-dihydroxybenzene): A benzene ring with hydroxyl groups (OH) at the 1 and 3 positions. hydroquinone (p-dihydroxybenzene): A benzene ring with hydroxyl groups (OH) at the 1 and 4 positions. 	<p>пірокатехін (<i>o</i>-дигідроксибензол)</p> <p>резорцин (<i>m</i>-дигідроксибензол)</p> <p>гідрохінон (<i>n</i>-дигідроксибензол)</p>
<p>3. ТРИАТОМНІ ФЕНОЛИ</p>	
 <p>Chemical structure shown in column 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzene): A benzene ring with hydroxyl groups (OH) at the 1, 2, and 3 positions. 	<p>пірогалол (1,2,3-тригідроксибензол)</p>

Гідроксисполуки та етери

1	2
	<p>флороглюцин (1,3,5-тригідрокисбензол)</p>

Зазвичай феноли за фізичними властивостями — це в'язкі рідини або низькоплавкі тверді речовини з сильним характерним запахом, що погано розчиняються у воді.

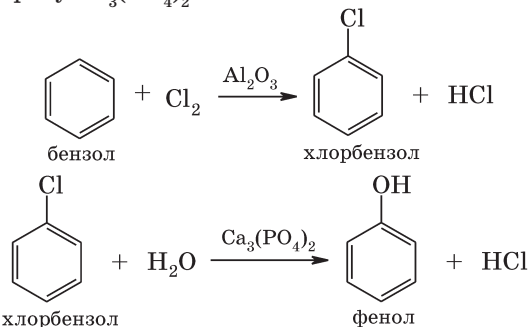
Отримання фенолів відбувається таким чином:

1) з *кам'яновугільної смоли* — природного джерела різних фенолів;

2) синтезом з *аренів та солей ароматичних сульфокислот*;

3) з *аніліну* — діазотуванням аніліну та його похідних з наступним розкладанням солей діазонію, що утворюються;

4) *промисловим методом* за розробкою німецького хіміка-технолога *Фрідріха Рашига*. Спочатку хлорують бензол у присутності каталізатора алюмінію оксиду Al_2O_3 , а потім продукт, що отримано, піддають гідролізу водяною парою з участю каталізатора кальцію ортофосфату $Ca_3(PO_4)_2$:



Ці реакції названі *реакціями Рашига*.

Хімічні властивості фенолів пов'язані з реакціями з участю зв'язків $O-H$ та $C-O$, з участю арильного радикалу, а також реакціями окиснення та відновлення.

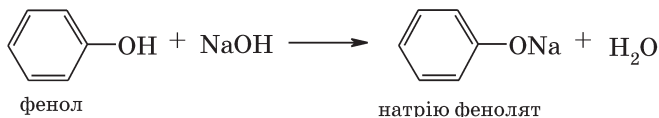
I. Реакції за участю зв'язку O—H.

1) Огюст Лоран називав фенол *феніловою кислотою*, або *фенілгідратом*, а Жерар вважав цю сполуку спиртом і дав йому іншу назву — *фенол*. Обидва французькі хіміки були праві: фенол має властивості як кислот, так і основ. Феноли — *більш сильні кислоти, ніж спирти*, вони утворюють феноляти не тільки з лужними металами (наприклад, металевим натрієм), але і з лугами:

Дослід 6.2.1. Доказ кислотного характеру фенолу

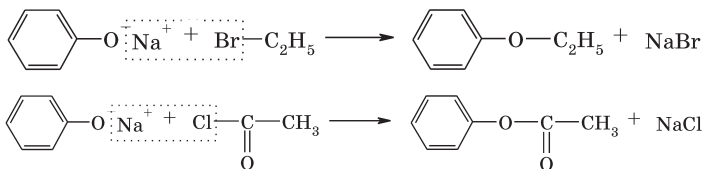
- водний розчин фенолу $C_6H_5OH^1$;
- 10% водний розчин натрія гідроксиду NaOH.

У пробірці до 10 крапель водного розчину (емульсії) фенолу C_6H_5OH додайте 1–2 краплі 10% розчину натрію гідроксиду NaOH. Емульсія миттєво перетворюється на прозорий розчин натрію феноляту:



Червоний лакмусовий папір або універсальний індикаторний папір, змочений розчином натрію феноляту, що отримано, забарвлюється в *синій колір*.

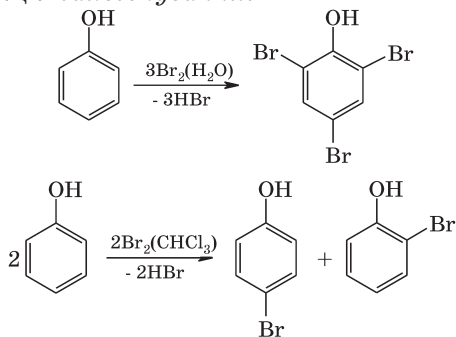
2) здатні утворювати *етери* та *естери*:



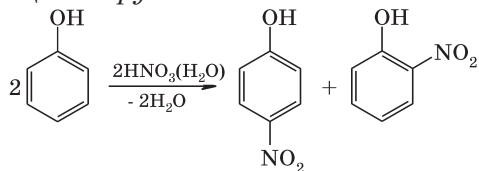
II. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному циклі:

¹ можна застосувати карболову кислоту — 3–5% або 0,1–0,5% водні розчини фенолу, що відпускаються аптеками і застосовуються відповідно для дезинфекції предметів домашнього лікарняного побуту, інструментів або для консервування лікарських препаратів.

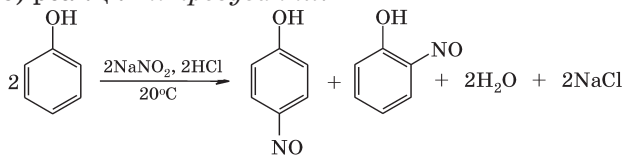
3) реакція галогенування:



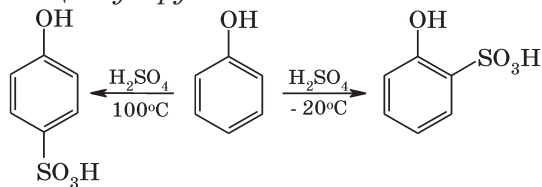
4) реакція нітрування:



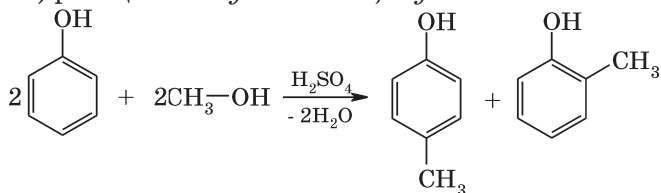
5) реакція нітрозування:

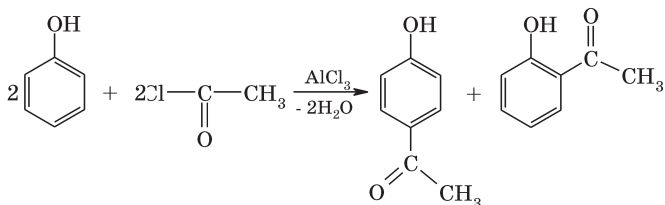


6) реакція сульфування:

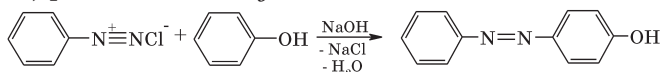


7) реакції алкілування й ацилування:



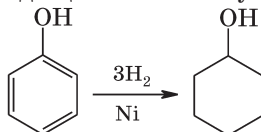


8) реакція азосполучення:

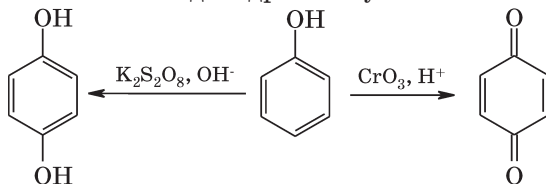


III. Реакції відновлення та окиснення:

9) відновлення до циклогеканолу:



10) окиснення — до гідрохінону або *p*-бензохінону:



Також феноли здатні осаджувати білки:

Дослід 6.2.2. Осадження білка фенолом ¹

- розчин яєчного білка;
- водний розчин фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

У пробірку помістіть 1 мл розчину яєчного білка і по краплях додайте насичений водний розчин фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Спостерігається помутніння розчину й утворення пластівців або згустків, що зумовлено денатурацією білка. Білки з фенолами утворюють

¹ Дослід 6.2.2 також можна застосовувати при розгляді теми «Білки».

малорозчинні продукти конденсації з участю аміногруп білкових молекул.

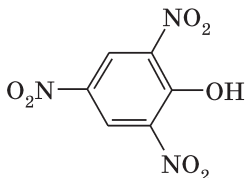
ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ

Фенол, або *карболова кислота*, — безбарвна, рожевіюча на повітрі внаслідок окиснення кристалічна речовина з різким запахом. Феноли отримали назву від старої назви бензолу — *фен*, яка була дана цьому ароматичному вуглеводню *Огюстом Лораном*. Уперше був виділений з кам'яновугільної смоли у 1834 р. німецьким хіміком *Ф. Рунге*. Назва «карболова кислота» походить від лат. *carb* — «вугілля» та *oleum* — «олія». Його склад встановлено *О. Лораном* у 1842 р., формула встановлена *Шарлем Жераром* у 1848 р. Є дезінфікуючою речовиною, але внаслідок токсичності застосовується лише як зовнішній антисептичний засіб, його 0,5–5% розчинами, наприклад, дезінфікують хірургічні інструменти. Існує точка зору, що розчини фенолу були першими антисептичними засобами в хірургії, введеними у 1867 р. англійським хірургом *Дж. Лістером*.

Під час конденсації з формальдегідом фенол утворює фенолоформальдегідні смоли, водні розчини яких швидко висихають, утворюючи еластичну плівку. Завдяки цьому вони застосовуються для покриття дрібних ран, садна та тріщин.

Фенолоформальдегідні смоли були першими синтетичними високомолекулярними сполуками. Уперше вони були отримані у 1872 р. німецьким хіміком *А. Байером* під час нагрівання фенолу з формальдегідом. Популярними вони стали з 1907 р., коли бельгійський хімік *Л. Бакеланд*, що працював на той час у США, показав, що фенолоформальдегідні смоли можуть бути придатні для технічних цілей при змішуванні їх із різними наповнювачами: азбестом, деревним борошном та іншими. На честь винахідника пластмаса, що таким чином утворювалася, отримала назву *бакеліту*, а з 1908 р. її почали виготовляти у промислових масштабах.

Фенол також застосовується для синтезу саліцилової кислоти, пікринової кислоти та інших лікарських засобів:



пікринова кислота

Пікринова кислота, або *2,4,6-тринітрофенол*, — є отруйною кристалічною речовиною жовтого кольору. Вперше її отримано у 1771 р. англійським хіміком П. Вульфом під час дії нітратної кислоти на барвник індиго. Назву «*пікринова кислота*» надано за пропозицією Ж. Дюма у 1836 р. внаслідок гіркої смаку (від грецьк. *pisros* — «гіркий») та кислотних властивостей. Будову (фенол, що містить три $-\text{NO}_2$ групи) встановлено О. Лораном у 1841 р. У 1849 р. як перший штучний барвник пікринову кислоту було застосовано для пофарбування шовку. Вибухонебезпечна — вибухає при терті, ударі, нагріванні до 300°C , контакті з металами та їх оксидами. У 1886 р. французом Е. Тюрпеном на основі пікринової кислоти з додаванням 2–3% тринітрокрезолу винайдена вибухова речовина, що була прийнята на озброєння під назвами *мелініт* (від лат. *mel* — «мед») — у Франції, *ліддит* (від назви міста Лідда, де вона виготовлялася) — в Англії та *шимозе* (за ім'ям спеціаліста з боєприпасів) — в Японії. З пікринової кислоти також отримували бойову отруюючу речовину *хлорпікрин*.

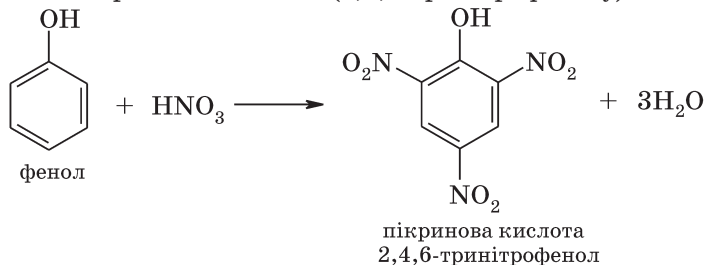
Солі пікринової кислоти називають *пикратами*. Калію та амонію пикрати є сильними вибуховими речовинами. Також пікринову кислоту застосовують у фармацевтичному аналізі, а її 2–3% водні розчини — при лікуванні опіків.

Дослід 6.2.3. Добування синтетичного барвника — пікринової кислоти

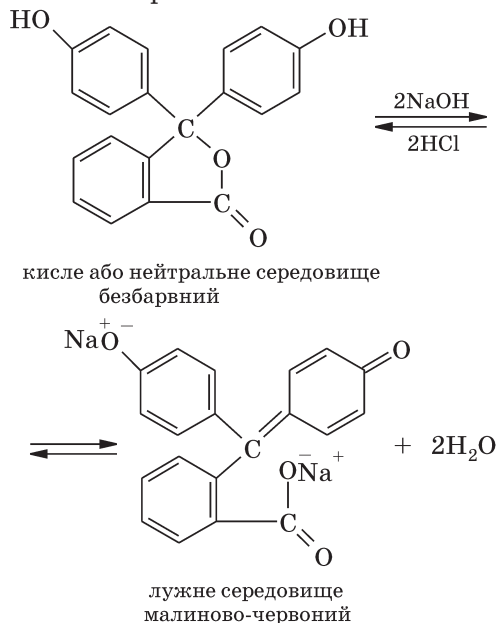
- фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
- нітратна кислота HNO_3 .

Гідроксисполуки та етери

У хімічну склянку з 10 мл нітратної кислоти HNO_3 по краплях вливайте 1 мл розплавленого фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Рідину постійно перемішуйте скляною паличкою, а потім нагрійте у витяжній шафі до кипіння. Під час охолодження вмісту склянки випадають *жовті кристали* пікринової кислоти (2,4,6-тринітрофенолу):



Похідним фенолу також є кислотно-основний індикатор *фенолфталеїн*, який у кислому та нейтральному середовищі є безбарвним, а в лужному набуває малиново-червоного забарвлення:



Фенолфталеїн отримують шляхом конденсації фенолу зі фталевим ангідридом у присутності концентрованої сульфатної кислоти. У фармації він застосовується під назвою *пурген* як сильний проносний засіб.

о-, *м*- та *п*-крезоли — разом з фенолом містяться в карболовій олії, яку отримують методом сухої перегонки кам'яного вугілля. Суміш ізомерів крезолу є темно-бурою олієподібною рідиною, що має бактерицидні властивості та (у суміші з милами) застосовується як дезінфікуючий засіб. Наприклад, *лізол* (50% розчин ізомерів крезолу в калійному милі, який застосовується у вигляді 3–10% розчинів) та *креолін* — у ветеринарній практиці. З них також отримують барвники, амбровий мускус, саліцилову та крезотинову кислоти.

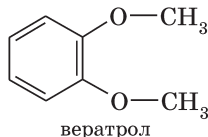
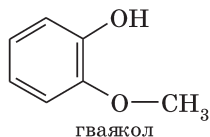
Тимол, або *2-ізопропіл-5-метилфенол*, — кристалічна речовина з ароматом чебрецю і пекучим смаком. Зустрічається в ефірних оліях деяких рослин, зокрема чебрецю звичайного (*Thymus vulgaris*) родини ясноткові (Lamiaceae). Відомий з XVIII століття, назву тимол отримав у середині XIX століття при виділенні з ефірної олії. Застосовується у фармації як антисептичний та протигельмінтний засіб. Використовується у виробництві *ментолу*.

β-нафтол, або *2-гідроксинафталін*, — білий кристалічний порошок. Використовується під час виробництва нафталінсульфокислот та антиоксидантів для каучуків, а також як реагент у фармацевтичному аналізі.

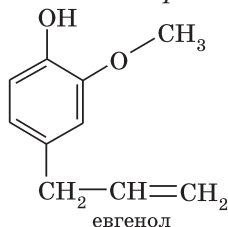
БАГАТОАТОМНІ ФЕНОЛИ

Пірокатехін, або *о-дигідроксибензол*, — кристалічна речовина, що темнішає при зберіганні. Зустрічається в багатьох рослинах та кінській сечі. Застосовується як проявник у фотографії. Його похідні — метиловий етер *гваякол*, який виділяють з букової (гваякової) смоли, та диметиловий етер *вератрол* — мають антисептичні властивості. Гваякол, наприклад, має здатність пригнічувати туберкульозну паличку (*Mycobacterium tuberculosis*). Калієві солі сульфокислот гваяколу — *тіокол* — застосовуються для лікування захворювань легень.

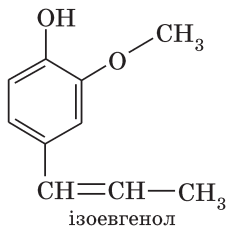
Гідроксисполуки та етери



Похідним гваяколу (та, відповідно, пірокатехіну) є *евгенол*, або *2-метокси-4-алілфенол*:

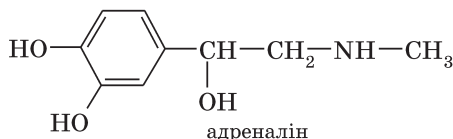


широко розповсюджений у рослинах, зокрема у великій кількості він міститься у гвоздичній олії, має приємний запах. Під час дії спиртового розчину калію гідроксиду KOH та нагрівання перетворюється на *ізоевгенол*:



який застосовується для синтезу ваніліну.

Пірокатехін також застосовується для отримання *адреналіну*:



гормону мозкової частини надниркових залоз (назва від лат. *ad* — «при» та *rena* — «нирка»), який застосовується у фармації у зв'язку з його здатністю викликати звуження дрібних кровоносних судин, підвищувати артеріальний тиск та стимулювати

діяльність серця. Адреналін діє на всі органи, що інервуються симпатичними нервовими волокнами: розширює зіниці, розширює бронхи, покращуючи тим самим легеневу вентиляцію, пригнічує перистальтику шлунково-кишкового тракту та перетравлення їжі, перешкоджає скороченню сечового міхура, підвищує вміст глюкози у крові за рахунок стимуляції перетворення глікогену на глюкозу в печінці та відіграє важливу роль у передачі нервового збудження. Адреналін — це перший гормон, який було отримано синтетично — у 1908 р. Про його існування знали ще у середині XIX століття, але виділити його з екстрактів надниркових залоз та встановити його склад вдалося тільки у 1902 р.

Резорцин, або *m-дигідроксибензол*, — безбарвна або злегка жовтувата кристалічна речовина, яка поступово набуває на повітрі червоного або бурого кольору. Має своєрідний солодкуватий смак. Застосовується як антисептичний засіб у вигляді мазей, водних та спиртових розчинів при захворюваннях шкіри. За токсичністю близький до фенолу, але є сильнішим антисептиком; інколи застосовується для прийняття всередину з метою дезінфекції шлунка.

Гідрохінон, або *p-дигідроксибензол*, — у природі міститься у зв'язаному вигляді у деяких рослинах, наприклад, у листі мучниці звичайної, або ведмежих вусок (*Arctostaphylos uva-ursi*) родини вересові (Ericaceae) — у вигляді глікозиду арбутину (назва глікозиду походить від старої назви рослини — *Arbutus uva-ursi*). Було отримано у 1820 р. сухою перегонкою хінної кислоти. Під час окиснення легко перетворюється на хінон, завдяки цьому застосовується як проявник у фотографії: відновлює солі аргентуму до металевого срібла.

Пірогалол, або *1,2,3-тригідроксибензол*, — отримують нагріванням галової кислоти (звідси назва). Застосовується при аналізі газів та як проявник у фотографії. У медицині застосовують при захворюваннях шкіри, оскільки він має кератолітичну дію.

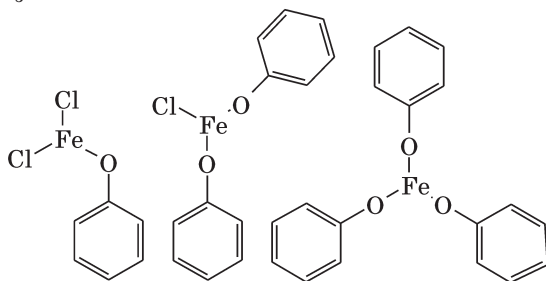
Гідроксисполуки та етери

Флороглюцин, або *1,3,5-тригідроксибензол*, — міститься в рослинах у вигляді глікозидів. Застосовується в аналітиці для кількісного визначення пентоз та іншого, а також як проявник у фотографії. Амінопохідні флороглюцину є складовим компонентом світлочутливих паперів та плівок.

Дослід 6.2.4. Кольорові реакції фенолів з феруму (III) хлоридом

- водні розчини фенолу, пірокатехіну, резорцину¹, гідрохінолу, пірогалолу, α - та β -нафтолу;
- 1% розчин феруму хлориду (III) FeCl_3 .

У пробірку помістіть 5 крапель прозорої фенолової води і додайте 1–2 краплі 1% розчину феруму (III) хлориду FeCl_3 . Спостерігайте появу фіолетового забарвлення, зумовленого утворенням суміші комплексних сполук $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$:



Інтенсивність забарвлення розчину посилюється при розбавленні водою, слабшає або повністю зникає при додаванні етанолу.

Реакції з іншими фенолами дають різне характерне забарвлення: з водним розчином пірокатехіну (1,2-дигідроксибензол) — *зелене*; резорцину (1,3-дигідрокси-

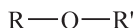
¹ Резорцин відпускається аптеками у вигляді порошку, 2–5% водних та спиртових розчинів, 5–10% мазей, присипок та паст як протимікробний та протигрибковий засіб.

бензол) — *синє*; гідрохінону (1,4-дигідроксibenзол) — *зелене*, що швидко переходить у *жовте*. Пірогалол з феруму (III) хлоридом утворює *червоне*, α -нафтол — *фіолетове*, β -нафтол — *зелене* забарвлення розчину.

Кольорова реакція з феруму (III) хлоридом використовується для *ідентифікації фенолів*.

6.3. ЕТЕРИ (ПРОСТІ ЕФІРИ)

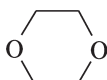
Етери, або **прості ефіри**, — це похідні спиртів та фенолів, у яких атом гідрогену гідроксильної групи замінено на вуглеводневий радикал. Загальною формулою етерів є:



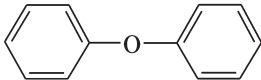
Розрізняють *аліфатичні* та *ароматичні* етери, а також *симетричні* етери та *змішані*. Структурні формули та назви деяких етерів наведено в таблиці 6.3.1.

Таблиця 6.3.1

Деякі етери

Структурні формули	Назви
1	2
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	діетиловий етер
	діоксан
$CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-CH_3$	бутилвініловий етер
$CH_3-O-C_6H_5$	анізол (метоксибензол, метилфеніловий етер)
$CH_3-CH_2-O-C_6H_5$	фенетол (етоксибензол, етилфеніловий етер)

Гідроксисполуки та етери

1	2
	дифеніловий етер

Між молекулами етерів не можуть утворюватися водневі зв'язки, тому їх температура кипіння значно нижча, ніж відповідних спиртів. У порівнянні зі спиртами етери інертні: вони не реагують із металевим натрієм, кислотами, лугами, не окислюються під дією м'яких окислювачів. З йодидною кислотою HI вони утворюють алкілгалогенід та спирт.

Етери є дуже вибухонебезпечними речовинами. На світлі, у присутності етанолу та вологи вони утворюють вибухові перекиси.

Діетиловий етер, або *етоксиетан*, — безбарвна летка рухлива легкозаймиста рідина із сильним характерним запахом, утворює з повітрям вибухові суміші.

Уперше діетиловий етер було отримано, відкрито та детально описано у книзі німецького лікаря *Ф. Кордуса* в 1552 р., цей етер також згадується в роботах різних хіміків: *Раймунда Луллія*, *Василія Валентина* та інших. *Василій Валентин*, наприклад, описав його у 1625 р. під час перегонки «купоросної олії» (сульфатної кислоти H_2SO_4) з етиловим спиртом. *Парацельс* застосовував його в суміші з етиловим спиртом при лікуванні під назвою «істинно солодкої купоросної олії». У 1730 р. діетиловий етер був відкритий повторно *З. Фробеніусом*. За незвичайну леткість сполука отримала назву *етер* (від грецьк. *ether* — «найтонша матерія»). Його стара назва «*сірчаній етер*», набута ним у XVIII столітті, пов'язана саме з його утворенням під час дії на етиловий спирт концентрованої сульфатної кислоти, адже певний час помилково вважалося, що він містить сульфур. Французький хімік *П. Макер* першим вказав, що дія сульфатної кислоти, очевидно, полягає тільки у віднятті частини води від спирту, але і він не заперечував, що до складу діетилового етеру може входити також частина H_2SO_4 . *Е. Мічерліх* вважав, що

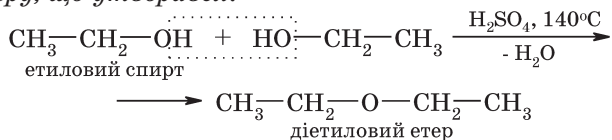
сульфатна кислота — це тільки каталізатор, і сама в реакції участі не бере. *Лібіх* вважав, що утворення етеру відбувається через проміжну стадію — утворення сульфатноетилової кислоти. Тільки у 1851 р. склад діетилового етеру був остаточно з'ясований англійським хіміком *Олександром Уільямсоном*.

Дослід 6.3.1. Добування етеру Міжмолекулярна дегідратація

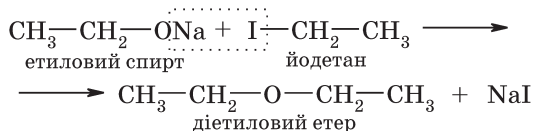
Міжмолекулярна дегідратація спиртів з утворенням етерів здійснюється при нагріванні спиртів до температури 140–160°C у присутності каталітичних кількостей мінеральної кислоти, наприклад, сульфатної.

- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

У суху пробірку помістіть 5 крапель етанолу C_2H_5OH та 5 крапель концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Суміш обережно нагрівайте в полум'ї пальника до початку кипіння. Забравши з полум'я пальника пробірку, в реакційну суміш додайте ще 4–5 крапель етанолу. Відчувається *характерний запах діетилового етеру, що утворився*:



У 1852 р. *О. Уільямсон* розробив загальний метод отримання етерів взаємодією алкоголятів з галогенопохідними алканів:



Діетиловий етер застосовується як розчинник органічних речовин — жирів, алкалоїдів та інших

Гідроксисполуки та етери

біологічно активних сполук рослинного та тваринного походження. Також він застосовується в хірургії для загального наркозу, і вперше з цією метою був запропонований *Джексоном* у 1842 р. Суміш діетилового етеру з етиловим спиртом для внутрішнього застосування носить назву *гофманівських крапель*, або *болетамуючої рідини Гофмана*.

Під дією кисню на світлі окислюється з утворенням токсичних та вибухонебезпечних перекисних сполук.

Дослід 6.3.2. Спалахування етеру в трубці

- *концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;*
- *калію перманганат KMnO_4 ;*
- *діетиловий етер $\text{H}_5\text{C}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$.*

Приготуйте кашку з концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 та калію перманганату KMnO_4 . Трохи кашки помістіть в один отвір скляної трубки, а в інший вставте змочену діетиловим етером $\text{H}_5\text{C}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$ вату і *до цього кінця* приєднайте гумову грушу, якою повільно *вдувайте* повітря в трубку.

Етер випаровується, його пари доходять до окислювальної кашки і *спалахують*. В отворі трубки утворюється *велике полум'я*.

Дослід 6.3.3. Виготовлення парфумів

- *діетиловий етер $\text{H}_5\text{C}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$;*
- *свіжозібрані пелюстки троянд, бузку, фіалки або інших квітів;*
- *листя запашної герані;*
- *кірки лимона й апельсина;*
- *хвоя сосни або ялини.*

Для виготовлення парфумів підберіть бажані квіти або плоди. У пробірку помістіть дрібні шматочки рослин та залийте діетиловим етером так, щоб він повністю їх покритив. Пробірку закрийте пробкою, вміст ретельно перемішайте, збовтайте і залиште на добу.

Наступного дня злийте розчин без шматочків рослин у хімічну склянку. Склянку, не закриваючи, поставте похило в провітрюваному приміщенні оддалік відкритого джерела вогню. Після випаровування етеру на дні склянки збереться густа олієподібна рідина, з якої можна зробити парфуми шляхом розчинення її в спирті.

Дослід ґрунтується на явищі екстракції: процесі розділення рідких або твердих речовин за допомогою селективних розчинників.

Іншими цікавими представниками етерів є:

діоксан — прозора отруйна речовина, ефективний розчинник органічних речовин. Є етером етиленгліколю.

Бутилвініловий етер — вихідна речовина при синтезі полівінілбутилового етеру — лікарського препарату, що застосовується під назвою *вінілін*, або *бальзам Шостаковського*, при лікуванні фурункулів, трофічних виразок, опіків та обморожень.

Анізол, або *метоксибензол*, *етилфеніловий етер*, — рідина, що подразнює слизові оболонки. Застосовується у синтезі запашних речовин.

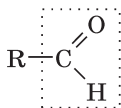
Фенетол, або *етилфеніловий етер*, — у природі міститься в олії троянд. Використовується як розчинник та у виготовленні запашних речовин.

Дифеніловий етер — рідина з запахом троянд, застосовується в парфумерії.

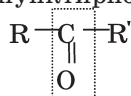
Розділ 7. ОКСИСПОЛУКИ

До оксисполук (оксипохідних вуглеводнів) належать *альдегіди* та *кетони*.

Альдегідами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі *альдегідну групу*, їх загальною формулою є (альдегідна група обведена пунктирною лінією):



Кетони — похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі *кетонну групу*, їх загальною формулою є (кетогрупа обведена пунктирною лінією):



Залежно від структури вуглеводневого радикалу розрізняють *аліфатичні*, *аліциклічні* та *ароматичні* альдегіди та кетони.

1. Альдегіди

1.1. Аліфатичні

– *насичені* (мурашиний альдегід, оцтовий альдегід, масляний альдегід);

– *ненасичені* (акролеїн, кротоновий альдегід).

1.2. Ароматичні (бензальдегід, саліциловий альдегід, ванілін).

2. Кетони

2.1. Аліфатичні (ацетон).

2.2. Аліциклічні (циклогексанон).

2.3. Ароматичні (ацетофенон, бензофенон).

Для альдегідів та кетонів застосовують тривіальні та систематичні назви. Тривіальні назви походять від назв кислот, на які вони перетворюються при окисненні. Систематичні — від назви вуглеводнів з тією

самою кількістю атомів у головному ланцюзі (включаючи атом карбону альдегідної або кетонної групи) додаванням суфіксу *-аль* для альдегідів або *-он* для кетонів. У випадку кетонів позначають цифрою атом карбону, який входить до кетогрупи.

Для кетонів також широко застосовують назви, складені з назв вуглеводневих радикалів (в алфавітному порядку) та суфіксу *-кетон*.

7.1. АЛЬДЕГІДИ

Назва «*альдегіди*» — *Alcohol dehydrogenatus*, — що отримав цей клас сполук у 1835 р. за пропозицією Ю. Лібиха, дослівно перекладається як «*безгідрогенові алкоголі*». Досліджуючи властивості спиртів, Лібих діяв на них різними окислювачами і встановив, що при цьому утворюються нові сполуки, в молекулі яких на два атоми гідрогену менше, ніж у відповідних спиртах.

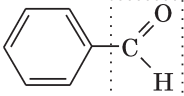
Назви та структурні формули деяких аліфатичних та ароматичних альдегідів наведено в таблиці 7.1.1.

Таблиця 7.1.1

Деякі альдегіди

Структурна формула	Назва
1	2
1 АЛІФАТИЧНІ	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	мурашиний альдегід (метаналь, формальдегід)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	оцтовий альдегід (етаналь, ацетальдегід)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{H}$	пропіоновий альдегід (пропаналь)

Окисполуки

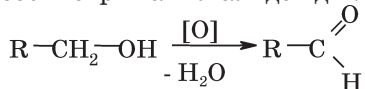
1	2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	масляний альдегід (бутаналь, бутиральдегід)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	валеріановий альдегід (пентаналь)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	пальмітиновий альдегід (гексадеканаль)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	стеариновий альдегід (октадеканаль)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	акролеїн (пропеналь)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	кротоновий альдегід
2 АРОМАТИЧНІ	
	бензальдегід (бензойний альдегід)

За фізичними властивостями найпростіший альдегід — формальдегід — є газоподібною речовиною, оцтовий альдегід — рідиною, що кипить при 20°C. Наступні представники — теж рідини. Вищі альдегіди, наприклад, пальмітиновий альдегід, — тверді речовини. Розчинність альдегідів у воді знижується зі збільшенням їх вуглецевого ланцюгу.

Багато альдегідів є складовою частиною ефірних олій рослин. Нижчі альдегіди мають гострий задушливий запах, деякі представники (C₉-C₁₀) мають приємний запах, що нагадує запах квітів.

Альдегіди добувають:

1) *окисненням* первинних спиртів — це перший з відомих способів отримання альдегідів:

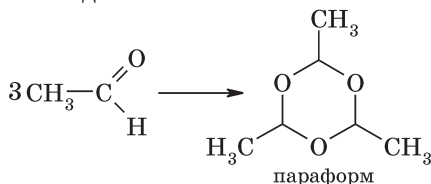


Добування альдегіду за цим способом можна здійснити за допомогою досліду 7.1.1 (А та Б).

Дослід 7.1.1. Запах антонівських яблук

Окиснення етилового спирту з утворенням оцтового альдегіду

Оцтовий альдегід, етаналь, або ацетальдегід, що утворюється в цьому досліді, — рухлива, безбарвна летка рідина, у великих концентраціях з різким запахом, у малих — має приємний запах яблук (і у невеликій кількості міститься в них). Його молекулярна формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (у сучасному розумінні) була встановлена *Ю. Лібіхом*, який займався дослідженням оцтового альдегіду. Продукт його конденсації — паральдегід параформ — застосовується в фармації як снодійний та заспокійливий засіб:



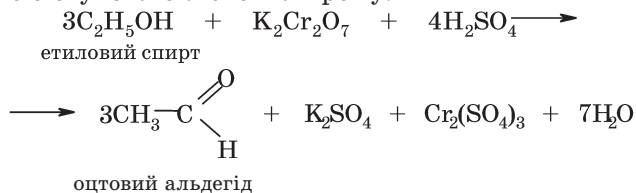
А. Окиснення етанолу хромовою сумішшю в кислому середовищі

- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- 10% розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 ;
- розчин калію біхромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

У пробірку помістіть 5 крапель етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2–3 краплі 10% розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 і 5 крапель 5% розчину дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Окисполуки

Вміст пробірки нагрійте в полум'ї пальника. Через декілька секунд спостерігається перехід *оранжевого забарвлення* розчину в *синьо-зелене*, що обумовлено зміною ступеня окиснення хрому:



Відчувається *характерний запах оцтового альдегіду*, що нагадує *запах антонівських яблук*.

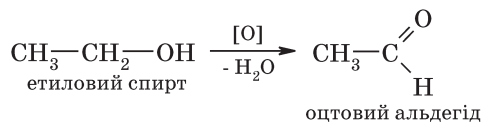
Ця реакція може бути використана для *відкриття етилового спирту*.

Б. Окиснення етанолу перманганатом калію

- *етиловий спирт* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- *5% розчин калію перманганату* KMnO_4 ;
- *10% розчин сульфатної кислоти* H_2SO_4 .

У пробірку помістіть 5 крапель етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5 крапель 5% розчину калію перманганату KMnO_4 та 7–8 крапель 10% розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 .

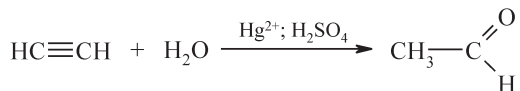
Спостерігається *знебарвлення рожево-фіолетового забарвлення розчину* і відчувається *запах оцтового альдегіду*, що нагадує *запах антонівських яблук* вже при слабкому нагріванні:



Первинні спирти за цих умов окислюються переважно до *альдегідів*, *вторинні* — до *кетонів*, а *третинні* на превелику силу в жорстких умовах утворюють суміш продуктів розщеплення.

Альдегіди також отримують:

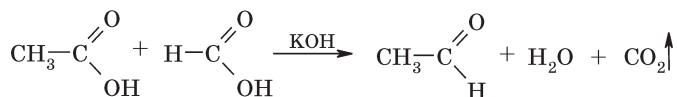
2) *гідратацією* ацетилену в присутності солей ртуті (реакція Кучерова):



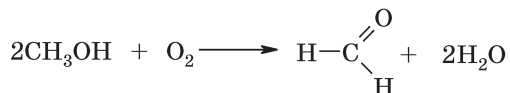
Цю реакцію було відкрито російським хіміком-органіком *Михайлом Григоровичем Кучеровим* у 1881 р.

Пізніше для отримання альдегідів стали використовувати *реакції Сабатьє й Адкинса*.

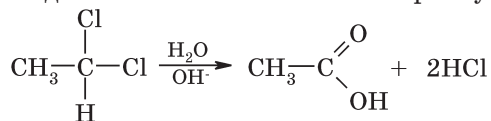
3) У 1912 р. французький хімік *Поль Сабатьє* — лауреат Нобелівської премії — встановив, що *оцтова кислота* може бути перетворена на оцтовий альдегід при дії *мурашиної кислоти* у присутності нагрітого до 300–350°C мангану діоксиду:



4) У 1931 р. американський хімік-органік *Гомер Адкинс* запропонував одержувати формальдегід *окисненням метанолу киснем повітря* при 250–400°C у присутності каталізатора феруму триоксиду. Формальдегід утворюється в *реакції Адкинса* практично без домішок метанолу:



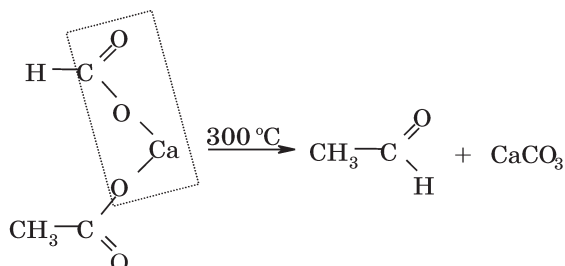
5) Також альдегіди отримують *гідролізом дигалогенопохідних алканів*, за умови, що обидва атоми галогену поєднані з одним і тим самим атомом карбону:



6) У 1856 р. італійський хімік *Рафаель Пірія* отримав альдегіди, піддавши *перегонці (піролізу) кальцієві*

Окисполуки

солі двох кислот: мурашиної та будь-якої іншої монокарбонової кислоти:

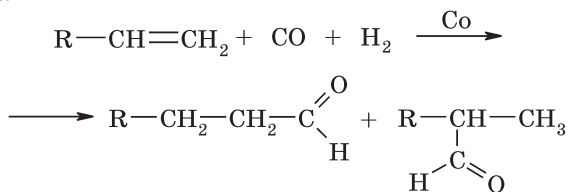


Пізніше, у 1912 р., французькими хіміками, лауреатом Нобелівської премії *П. Сабатьє* та *А. Мелем*, було запропоновано замінити суміш солей на суміш самих кислот і пропускати її при 300°C над титану діоксидом.

7) Альдегіди отримують *озонолізом алкенів*;

8) *оксосинтезом*;

9) промислове значення також має *синтез альдегідів за способом В. Ренне*, відкритий у 1938 р. Як вихідні речовини застосовуються алкени та «водневий газ» (суміш CO та H_2), реакція проходить при температурі близько 100°C , тиску 20 МПа та у присутності каталізатора:



Акролеїн добувають дегідратацією гліцерину (дивись *Дослід 6.1.14*), кротоновий альдегід — з оптового в результаті кротонової конденсації. Ароматичні альдегіди також добувають окисненням ароматичних вуглеводнів, або за реакціями Гаттермана-Коха та Фріделя-Крафтса.

Альдегіди вступають у численні реакції, які умовно можна поділити на кілька груп:

1) реакції *нуклеофільного приєднання*: альдегіди

приєднують синільну кислоту, приєднують натрію гідросульфід, приєднують воду, приєднують спирти, взаємодіють з магнійорганічними сполуками;

2) реакції приєднання-відщеплення: взаємодіють з амоніаком, амінами, гідроксиламіном, гідразином та його похідними;

3) вступають у реакції конденсації: альдольної конденсації, кротонової конденсації, естерної конденсації (реакція Тищенко);

4) вступають у реакції за участю α -атому карбону: реакція галогенування;

5) вступають у реакції полімеризації;

6) вступають у реакції відновлення та окиснення;

Для ненасичених альдегідів також властиві реакції ненасичених вуглеводнів, але приєднання галогеноводнів або води за місцем кратного зв'язку проходить проти правила Марковникова. Ароматичні альдегіди не вступають у реакцію альдольної конденсації, досить важко полімеризуються та в інших співвідношеннях взаємодіють з амоніаком.

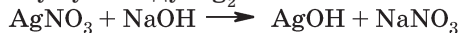
Розглянемо деякі із зазначених хімічних властивостей альдегідів на прикладі дослідів 7.1.1 та 7.1.2.

Дослід 7.1.2. Реакція «Срібного дзеркала»

Окиснення альдегідів аміачним розчином аргентуму гідроксиду

- 1% розчин аргентуму нітрату AgNO_3 ;
- 10% розчин натрію гідроксиду NaOH ;
- 2% водний розчин амоніаку NH_3 ;
- оцтовий альдегід.

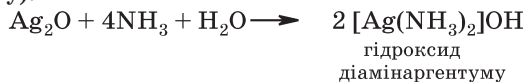
У чисту пробірку помістіть по 5 крапель 1% розчину аргентуму нітрату AgNO_3 та 10% розчину натрію гідроксиду NaOH . Спостерігається виділення бурого осаду аргентуму оксиду Ag_2O :



Потім у пробірку при постійному струшуванні

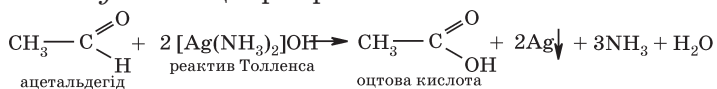
Окисполуки

додайте по краплях 2% водний розчин амоніаку NH_3 до повного розчинення осаду (слід уникати надлишку амоніаку, оскільки при цьому знижується чутливість реагенту):



Реактив Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ готують безпосередньо перед проведенням досліду, тому що при зберіганні він розкладається з утворенням *чорного осаду* — аргентуму нітриду Ag_3N , який є *вибухонебезпечним*.

До одержаного прозорого розчину реактиву Толленса додайте 6 крапель оцтового альдегіду. Спостерігається виділення вільного срібла Ag у вигляді *грудкуватого чорного (сірого) осаду* або *дзеркального нальоту* на стінці пробірки¹:



Ця реакція використовується для *якісного виявлення альдегідної групи*.

Дослід 7.1.3. Реакція «Мідного дзеркала»

Окиснення альдегідів міді (II) гідроксидом у лужному розчині (проба Троммера)

Мурашиний альдегід, метаналь, або формальдегід, що застосовується в цьому досліді, за звичайних умов є безбарвним газом з різким неприємним запахом, добре розчинний у воді. Вперше формальдегід отримано німецьким хіміком-органіком *А. Гофманом* у 1868 р. шляхом пропускання пари метилового спирту над розжареним платиновим дротом.

Його 37–40% розчин (*формалін*) застосовується як дезінфікуючий та антисептичний засіб для знищення патогенних мікроорганізмів (в основі його дії — здат-

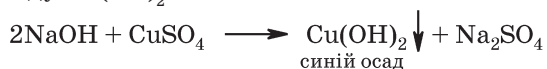
¹ Якщо виділення срібла у вигляді «дзеркала» не відбувається, позитивною реакцією вважають просто почорніння або побуріння безколірного розчину.

ність згортати білки, з'єднуючись із ними, в результаті чого утворюються важкорозчинні продукти складної будови), як консервант для анатомічних препаратів, а також як дубильний засіб. Формальдегід також входить до складу ряду лікарських препаратів, які використовуються при надмірному потовиділенні. *Параформ* (тример формальдегіду) раніше застосовували для дезінфекції житлових приміщень. При спалюванні свічок із параформу у щільно зачиненій кімнаті виділявся вільний формальдегід, який здійснював дезінфікуючу дію.

Також формальдегід застосовується під час сріблення дзеркал.

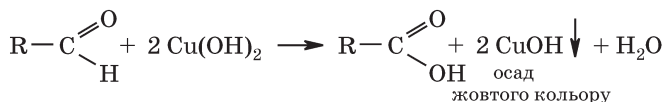
- 10% розчин натрію гідроксиду NaOH;
- 2% розчин купруму (II) сульфату CuSO₄;
- 40% розчин формальдегіду (формалін);
- оцтовий альдегід.

У дві сухі, чисті пробірки помістіть по 10 крапель 10% розчину натрію гідроксиду NaOH, води і по 2 краплі 2% розчину купруму (II) сульфату CuSO₄. Спостерігається утворення *синього осаду* купруму (II) гідроксиду Cu(OH)₂:



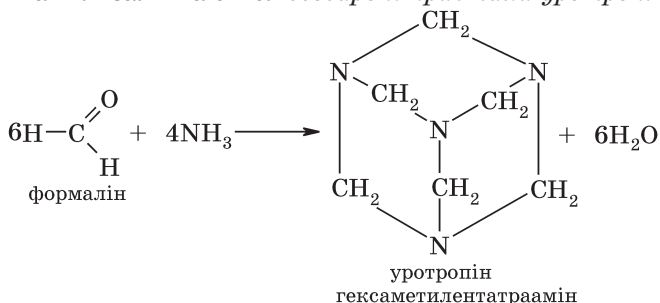
Потім в одну з пробірок додайте 5–6 крапель оцтового альдегіду, в іншу — 5–6 крапель 40% розчину формальдегіду. Вміст пробірок збовтайте й обережно нагрійте до початку кипіння.

Альдегіди легко окислюються до карбонових кислот, відновлюючи сполуки купруму (II) до купруму (I) або до металевої міді. Усі ці сполуки купруму погано розчиняються в лугах і виділяються у вигляді *забарвлених осадів*:



- 37–40% розчин формальдегіду (формалін);
- 20% розчин амоніаку NH_3 ;
- розбавлений розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 .

У фарфоровій чашці приготуйте суміш з 10 мл формаліну і 10 мл розчину амоніаку NH_3 . Помістіть чашку з сумішшю на водяну баню і випаріть повністю рідину, на дні чашки залишаються безбарвні кристали уротропіну:



Уротропін належить до класу амінів. Під час дії кислот уротропін розкладається.

Помістіть у пробірку декілька кристалів уротропіну, додайте туди трохи розбавленої сірчаної кислоти H_2SO_4 і нагрівайте. Формальдегід, що знов утворюється, виявляється за запахом.

Дивіться також Дослід 8.2.5. «Виготовлення пінопласту».

Звернемо увагу також на інших цікавих представників альдегідів.

Акролеїн, пропеналь, або акриловий альдегід, — рідина з різким задушливим запахом (назва від лат. *acris* — «гострий» та *oleum* — «олія»). Задушливий запах кухонного чаду зумовлений утворенням акролеїну під час термічного розкладання жирів. За часів Першої світової війни були спроби застосовувати його як бойовий газ. Акролеїн та *кротоновий альдегід* використовують у синтезі лікарських препаратів.

Бензальдегід, або бензойний альдегід, — безбарвна олієподібна рідина з запахом гіркого мигдалю. У природі зустрічається у зв'язаному вигляді у гіркому мигдалю (*Amygdalus communis var. amara*), листі лавро-

Окисполуки

вишні лікарської (*Laurocerasus officinalis*), кісточках абрикосів (*Armeniaca vulgaris*), персиків (*Persica vulgaris*), слив (*Prunus domestica*) та деяких інших рослинах родини розові (*Rosaceae*). Застосовується для виробництва запашних та лікарських речовин.

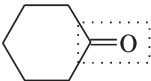
Альдегіди, що містять від 7 до 16 атомів карбону (C_7-C_{16}), застосовуються у парфумерії.

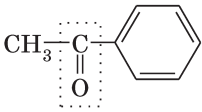
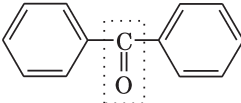
7.2. КЕТОНИ

Назви та структурні формули деяких аліфатичних, ароматичних та аліциклічних кетонів наведено в таблиці 7.2.1.

Таблиця 7.2.1

Деякі кетони

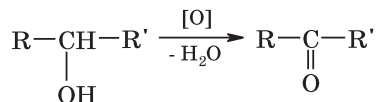
Структурна формула	Назва
1	2
1. АЛІФАТИЧНІ	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	ацетон (пропанон)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	етилметилкетон (бутанон)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	метилпропілкетон (пентанон-2)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	діетилкетон (пентанон-3)
2. АЛІЦИКЛІЧНІ	
	циклогексанон

1	2
3. АРОМАТИЧНІ	
	метилфенілкетон (ацетофенон)
	дифенілкетон (бензофенон)

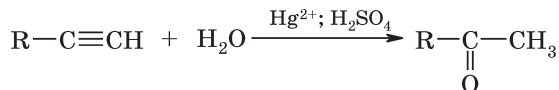
За фізичними властивостями нижчі та середні кетони — рідини, вищі кетони — тверді речовини. Нижчі мають характерний специфічний запах, середні — доволі приємний запах, що нагадує запах м'яти.

Кетони отримують:

1) окисненням вторинних спиртів:

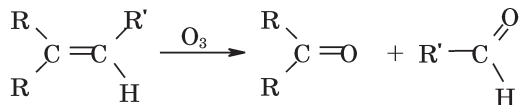


2) гідратацією алкінів, крім ацетилену (реакція Кучерова):



3) термічним розкладом (піролізом) кальцієвих солей карбонових кислот, крім мурашиної;

4) озонолізом алкенів:



та іншими способами.

Для кетонів характерні, в цілому, ті ж самі реакції, що і для альдегідів (за деякими виключеннями), але вони менш реакційноздатні.

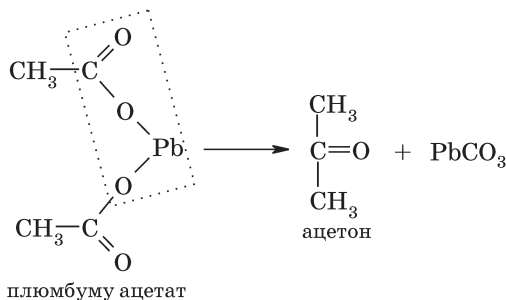
Розглянемо ацетон як найбільш відомий представник кетонів.

Окисполуки

Ацетон, або диметилкетон, пропанон — безбарвна рідина з характерним запахом, міститься у сечі хворих на діабет. Отримують синтетично та біохімічним способом у результаті ацетонового бродіння крохмалю, що відбувається під дією особливих бактерій. Розчин ацетону застосовується як вихідна речовина в синтезі деяких лікарських препаратів: йодоформу, хлороформу, сульфоналу, а також штучного каучуку та інших речовин. Моногалогенопохідні ацетону *хлорацетон* і *бромацетон* є лакриматорами, тобто виявляють слезоточиву дію (від. лат. *lacrima* — «сльоза»):



Під назвою «пригоріло-оцтовий спирт» ацетон вперше був описаний у 1809 р. ірландським хіміком *Ричардом Ченевіком*, який досліджував леткий продукт реакції гідролізу плюмбуму ацетату:



У 1831 р. *Дюма* та у 1832 р. *Лібіх* отримали чистий пригоріло-оцтовий спирт та знайшли, що його молекулярна формула (в сучасному розумінні) є $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. У 1833 р. французький хімік *Антуан Бюссі* назвав цю речовину *ацетоном*.

З ацетоном можна виконати кілька цікавих дослідів. Насамперед, це кольорова реакція на кетони з натрію нітропрусидом та дослід-забавка «Хустка, що не згоряє».

Дослід 7.2.1. Якісна реакція на ацетон

**Кольорова реакція на кетони з натрію нітропру-
сидом (проба Легалья)**

- ацетон CH_3COCH_3 ;
- розчин натрію нітропрусида $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$;
- розчин натрію гідроксиду NaOH ;
- оцтова кислота CH_3COOH .

У пробірку помістіть 3 краплі ацетону CH_3COCH_3 , 1 краплю 5% розчину натрію нітропрусида $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ та 1 краплю 10% розчину натрію гідроксиду NaOH . Розчин забарвлюється в *темно-червоний колір*.

Під час подальшого додавання 1 краплі оцтової кислоти CH_3COOH з'являється *карміново-червоне забарвлення* розчину.

Ця кольорова реакція під назвою «проба Легалья» використовується в клінічній практиці для визначення ацетону в сечі при захворюванні на діабет.

Дослід 7.2.2. «Хустка, що не згорає»

- ацетон CH_3COCH_3 .

Прополощіть у воді носовичок із бавовняної тканини, потім злегка віджміть його так, щоб він, однак, залишався достатньо вологим, і просочіть його ацетоном.

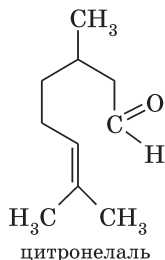
Візьміть хустку за один кінець щипцями і, тримаючи на витягнутій руці, піднесіть до тканини довгу лучину (дослід повинні виконувати дві людини). Ацетон одразу *спалахує* — створюється враження, що хустка *горить*. Приблизно через півтори хвилини ацетон згорає, а хустка *залишається неушкодженою*, оскільки температура запалювання вологої тканини значно вища, ніж ацетону, — цим і пояснюється ефект досліду.

Наприкінці розділу ми наводимо структурні формули органічних сполук, що містять альдегідну або

Окисполуки

кетонну групу та мають запах, що асоціюється з джерелами, з яких ці сполуки було виділено:

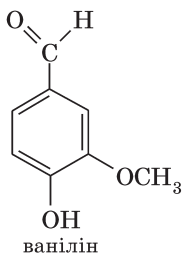
альдегід *цитронелаль* міститься в лимонній ефірній олії (*Citrus limon* родини Rutaceae):



Коричний альдегід — у кориці — розмеленій корі коричника цейлонського (*Cinnamomum zeylanicum*), що росте у Південній Індії, на острові Шрі-Ланка та культивується в країнах Азії та тропічної Америки, а також коричника китайського (*C. cassia*) родини лаврові (Lauraceae):

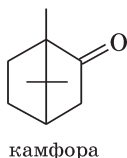


Альдегід *ванілін*, або *4-гідрокси-3-метоксибензальдегід*, — міститься у вигляді глікозиду глюкованіліну в плодах ванілі плосколистої (*Vanilla planifolia*) родини зозулинцевих (Orchidaceae), що росте у Південно-Східній Мексиці, Центральній Америці, на півдні та заході тропічної Південної Америки, а також культивується на Мадагаскарі, в Мексиці, на Малих Антильських островах Індійського та Тихого океанів, Малайському архіпелазі та інших, та плодах ванілі помпонної (*V. pompona*), що росте в Америці, та ванілі тайтянської (*V. taitensis*), що росте на острові Таїті в Тихому океані, з яких він тривалий час добувався. Але зараз більшу частину ваніліну отримують синтетично:

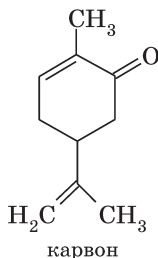


Ванілін застосовується як запашна речовина в харчовій та парфумерній промисловості, є вихідною сполукою в синтезі протитуберкульозного препарату *фтивазиду*.

Кетон *камфора* — міститься в ефірній олії камфорного лавра, або коричника камфорного (*Cinnamomum camphora*) родини лаврових (Lauraceae), який росте в горах на півдні континентального Китаю, на острові Тайвань, у Південній Японії та Північному В'єтнамі:



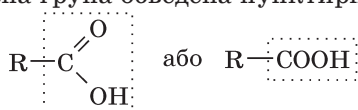
Кетон *карвон* — у кмині в звичайному (*Carum carvi*) та кропі пахучому (*Anethum graveolens*) родини селерові (Apiaceae):



Розділ 8. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

8.1. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбонові кислоти — це похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі одну або кілька карбоксильних груп $-\text{COOH}$. Загальною формулою карбонових кислот є (карбоксильна група обведена пунктирною лінією):



Карбонові кислоти можна класифікувати таким чином:

1. Карбонові кислоти

1.1. Монокарбонові кислоти — містять одну $-\text{COOH}$ групу

– *насичені* (мурашина кислота, оцтова кислота, валеріанова кислота);

– *ненасичені* (акрилова кислота, кротонова кислота, олеїнова кислота);

– *ароматичні* (бензойна кислота, толуїлова кислота, корична кислота).

1.2. Дикарбонові кислоти — містять дві $-\text{COOH}$ групи

– *насичені* (щавлева кислота, янтарна кислота, пробкова кислота);

– *ненасичені* (малеїнова кислота, фумарова кислота);

– *ароматичні* (фталева кислота).

1.3. Трикарбонові кислоти — містять три $-\text{COOH}$ групи.

1.4. Полікарбонові кислоти — містять більше трьох $-\text{COOH}$ груп.

2. Гетерофункціональні карбонові кислоти

2.1. Галогенокарбонові кислоти (хлороцтова кислота, α -бромізовалеріанова кислота).

2.2. Гідроксикислоти

– *аліфатичні*, або *спиртокислоти* (молочна кислота, яблучна кислота, винна кислота, лимонна кислота);

– *ароматичні*, або *фенолокислоти* (саліцилова кислота, галова кислота).

2.3. Оксикислоти

– *альдегідокислоти* (глюксалева кислота);

– *кетонкислоти* (піровиноградна кислота).

2.4. Амінокислоти

– *аліфатичні* (гліцин, аланін);

– *ароматичні* (антранілова кислота).

МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

У таблиці 8.1.1 наведені структурні формули та назви деяких монокарбонних кислот. У назвах карбонних кислот широко використовується тривіальна номенклатура. Тривіальні назви подаються першими, систематичні назви подаються в дужках.

Таблиця 8.1.1

Деякі монокарбонні кислоти

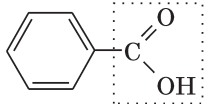
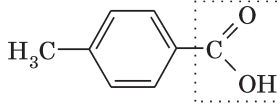
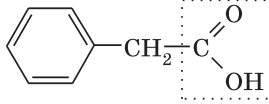
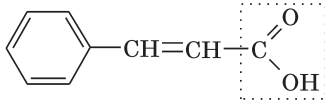
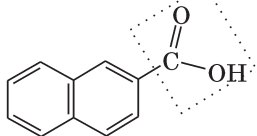
Структурні формули	Назви
1	2
I. АЛІФАТИЧНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
1.1. Насичені	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$	мурашина (метанова) кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$	оцтова (етанова) кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$	пропіонова (пропанова) кислота

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	масляна (бутанова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	валеріанова (пентанова) кислота
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{---CH---CH}_2\text{---C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	ізовалеріанова (3-метилбутанова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_4\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	капронова (гексанова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{10}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	лауринова (додеканова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{12}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	міристинова (тетрадеканова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{14}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	пальмітинова (гексадеканова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{16}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	стеаринова (октадеканова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{18}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	арахінова (ейкозанова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{20}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	бегенова (докозанова) кислота
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_{22}\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	лінгоцеринова (тетракозанова) кислота

1	2
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	церотинова (гексакозанова) кислота
1.2. Ненасичені	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	акрилова (пропенова) кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	кротонова (трансбутен-2-ова) кислота
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	метакрилова (2-метилпропенова) кислота
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	вінілоцтова (3-бутенова) кислота
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	пропіолова (пропінова) кислота
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	тетролова (2-бутинінова) кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	сорбінова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	олеїнова (цис-9-октадієнова) кислота

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$	<p>лінольова (цис-9-цис-12-октадієнова) кислота</p> <p>лінолева (цис-9-цис-12-цис-15-октадієнова)</p>
II. АРОМАТИЧНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
	бензойна кислота
	<i>p</i> -толуїлова кислота
	фенілоцтова (фенілетанова) кислота
	корична (транс-3-фенілпропенова) кислота
	2-нафталінкарбонова кислота

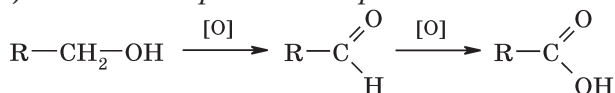
За систематичною номенклатурою назви карбонових кислот утворюють від назв відповідних вуглеводнів (враховується кількість атомів карбону в вуглецевому

ланцюзі та атомі карбону карбоксильної групи), до яких додають суфікс *-ова* та слово *кислота* або, рідше, словосполучення *-карбонова кислота*.

Фізичні властивості карбонових кислот змінюються поступово зі зростанням довжини вуглецевого ланцюгу. Перші одинадцять кислот є рідинами. Нижчі представники класу за звичайних умов є легкорухливими рідинами, а починаючи з валеріанової, — олієподібними. Вони мають сильний різкий запах. Вищі представники класу, починаючи з дванадцятої, — тверді безбарвні воскоподібні речовини, що не мають запаху.

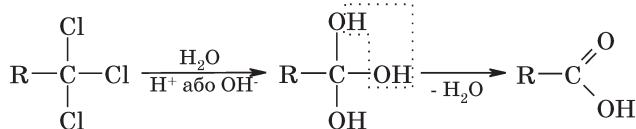
Існує багато способів добування карбонових кислот:

1) окиснення первинних спиртів та альдегідів:



Як окисники в цих реакціях використовуються $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 та інші.

2) гідроліз тригалогенопохідних вуглеводнів (атоми галогену повинні бути з'єднані з одним і тим же атомом карбону), який був розроблений Ж. Дюма:



Ця реакція проходить у кислому або лужному середовищі.

Дослід 8.1.1. Отримання і відкриття мурашиної кислоти

Мурашина, або *метанова*, *кислота* — безбарвна рідина з різким запахом, спричиняє на шкірі опіки. Назва «мурашина» пов'язана з тим, що вона міститься у виділеннях мурах. Солі та естери мурашиної кислоти мають назву *форміати* (від лат. *acidum formicum* — «мурашина кислота» та від лат. *formica* — «мураха»). Також вона міститься у жаліві (*Urtica urens*) родини ясноткових (*Lamiaceae*) та у невеликій кількості у сечі та поті

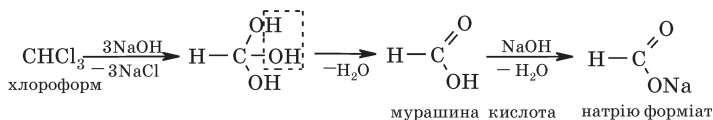
Карбонові кислоти та їх похідні

тварин. Була відкрита в 1794 р. німецьким хіміком *Андреасом-Сігізмундом Маркграфом* у кислих виділеннях рудих мурах (*Formica rufa*), *Маркграф* також встановив відмінність між мурашиною та оцтовою кислотами. Вперше мурашина кислота синтетично була отримана французьким хіміком *Т. Пелузом* у 1831 р. з синільної кислоти.

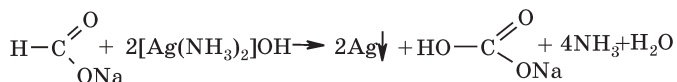
Спиртові розчини мурашиної кислоти (1% мурашиний спирт) застосовуються у фармації як подразнюючий засіб при невралгіях, міозитах та іншому, причому в минулому при лікуванні ревматичних болей і радикулітів джерелом ліків були живі мурахи. Також вона має бактерицидні властивості, її застосовують як консервант під час заготовки силосу.

- хлороформ CHCl_3 ;
- 10% натрію гідроксид NaOH ;
- аміачний розчин аргентуму оксиду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

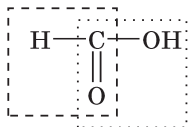
У пробірку помістіть 1–2 краплі хлороформу CHCl_3 і 5–6 крапель 10% розчину натрію гідроксиду NaOH . Суміш обережно нагрівайте в полум'ї пальника до зникнення краплі хлороформу.



Для відкриття натрію форміату, що утворився, в пробірку додайте 4–5 крапель амоніачного розчину аргентуму оксиду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (дивись *Дослід 7.1.1*) і спостерігайте утворення *чорного осаду* вільного срібла.



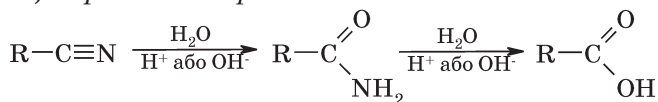
Зверніть увагу, що в структурі мурашиної кислоти окрім карбоксильної групи формально міститься альдегідна група (обведені пунктирними лініями):



тому, на відміну від інших карбонових кислот, вона має *відновні властивості*, зокрема дає реакцію «срібного дзеркала».

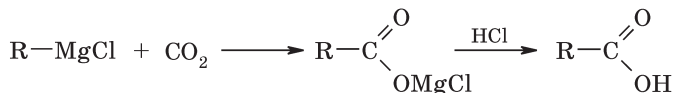
Також карбонові кислоти можна отримати:

3) гідролізом нітрилів:

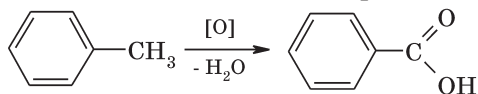


Цей спосіб було запропоновано *Ж. Дюма, Ф. Малагуті, Г. Кольбе* та *Е. Франкланд* у 1847–1748 р.

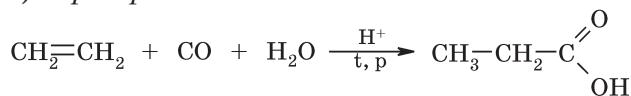
4) взаємодією магнійорганічних сполук із карбону (IV) оксидом:



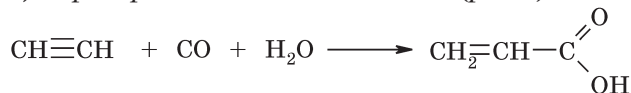
5) окисненням алканів та алкіларенів:



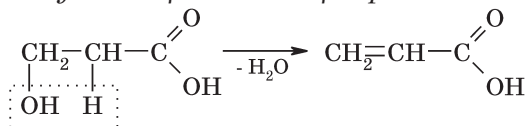
6) гідрокарбоксилуванням алкенів:



7) гідрокарбоксилуванням алкінів (реакція Реппе):



8) елімінуванням β-галоген- та β-гідроксированих кислот:



Карбонові кислоти та їх похідні

Хімічні властивості карбонових кислот зумовлені наявністю в їх молекулі $-\text{COOH}$ групи. Основні реакції карбонових кислот можна розділити на:

- реакції з участю зв'язку $\text{O}-\text{H}$;
- реакції нуклеофільного заміщення з участю атому карбону $-\text{COOH}$ групи;
- реакції заміщення атому гідрогену при α -атомі карбону;
- реакції окиснення;
- реакції відновлення.

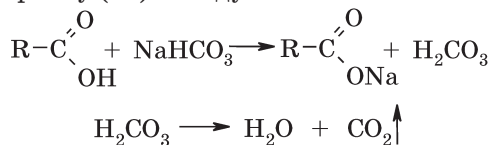
Розглянемо деякі з них:

1) карбонові кислоти *утворюють солі* з активними металами, лужними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів.

Дослід 8.1.2. Реакція карбонових кислот з натрію гідрокарбонатом

- розчин оцтової кислоти;
- розчин бензойної кислоти;
- розчин саліцилової кислоти;
- розчин лимонної кислоти;
- водний розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
- 5% розчин натрію гідрокарбонату NaHCO_3 .

У пробірки окремо вмістіть по 10 крапель розчинів оцтової, бензойної, саліцилової та лимонної кислот і додайте по 4–5 крапель 5% розчину натрію гідрокарбонату. Спостерігається *бурхливе виділення бульбашок газу* — карбону (IV) оксиду:



Під час пропускання газу, що виділяється, через баритову воду утворюється *білий осад* барію карбонату $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$:



Ця реакція використовується для виявлення карбонових кислот.

Також карбонові кислоти взаємодіють:

2) зі спиртами з утворенням естерів (реакція етерифікації);

3) з галогенуючими реагентами з утворенням галогеноангідридів карбонових кислот;

4) з амоніаком з утворенням амідів;

5) під час дії водовіднімаючих засобів утворюють ангідриди кислот;

6) вступають у реакцію Геля-Фольгарда-Зелінського (заміщення атому гідрогену при α -атомі карбону) з утворенням галогенокарбонових кислот;

7) у реакціях окиснення та відновлення монокарбонові кислоти, за винятком мурашиної, є стійкими до дій окислювачів, а при відновленні утворюють альдегіди, або первинні спирти.

Ненасичені кислоти, окрім реакцій, що є характерними для насичених монокарбонових кислот, також виявляють властивості алкенів або алкінів за рахунок кратного зв'язку вуглеводного радикалу. Слід зазначити, що в цьому випадку приєднання галогеноводнів та води за місцем розриву кратного зв'язку проходить проти правила Марковникова.

Ароматичні монокарбонові кислоти за карбоксильною групою також проявляють реакції, властиві для насичених монокарбонових кислот, а за рахунок бензольного циклу вступають у реакції електрофільного заміщення: нітрування, сульфування та галогенування.

Розглянемо найбільш цікаві представники насичених, ненасичених та ароматичних карбонових кислот:

Оцтова, або ацетатна, етанова кислота, метанкарбонова кислота — безбарвна рідина з різким запахом, кисла на смак. Солі та естери оцтової кислоти називаються *ацетатами*.

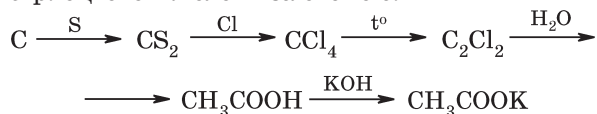
Утворюється в процесах гниття і бродіння. У вільному стані, у формі солей та естерів оцтова кислота міститься в рослинах та виділеннях тварин. В організмі

Карбонові кислоти та їх похідні

тварин вона утворюється внаслідок окислювального декарбокислування пірвиноградної кислоти та β -окиснення жирних кислот.

Це перша з кислот, яка стала відома людству, у вигляді оцту, який утворюється під час бродіння вина. Столовий оцет (3–6% розчини оцтової кислоти) використовують як смакову приправу та консервант, наприклад, під час виготовлення маринадів. Кисле середовище, що утворюється, пригнічує розвиток гнильних бактерій і пліснявих грибків. Ще більше 4000 років тому в Стародавньому Єгипті та інших країнах вміли готувати вино з виноградного соку, при скисанні якого утворювався оцет. Ним як харчовою приправою почали користуватися майже 3000 років тому, тоді оцет був єдиною харчовою кислотою і його назва отожднювалася з самим уявленням про кисле та кислоти, і тільки з часом у їжу стали додавати й інші кислі речовини, наприклад, лимонну кислоту або щавлеву у вигляді листів щавлю. Саме слово «кислий», «кислота» походить від лат. *acetum* — «оцет», *acidum* — «кислий».

Арабський хімік *Джабір ібн Гайан* (VIII–IX століття) у своїй роботі описав процес отримання концентрованої оцтової кислоти з оцту під час його перегонки (дистиляції). За його часів також вміли отримувати солі оцтової кислоти купрум ацетату (фарба ярь-медянка) та плюмбу ацетат («свинцевий цукор»). Синтетично оцтова кислота вперше отримана *Шталем* у 1700 р., склад встановлено *Берцеліусом* у 1814. Вважається, що синтез *Г. Кольбе* у 1845 р. оцтової кислоти за схемою:



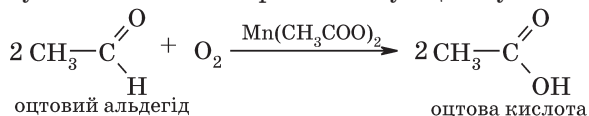
був першим повним синтезом органічної сполуки з елементів. За словами *Кольбе*, які виражали сподівання хіміків того часу, «...оцтова кислота, відома дотепер як продукт окиснення речовин, може бути складена майже безпосереднім синтезом з елементів. Якби ми могли знов перетворити оцтову кислоту на алкоголь, а з нього одержати цукор і крохмаль, то тоді б було

ясно, що ми в змозі ці загальновідомі складові частини рослинного царства синтезувати з найпростіших складових частин так званим штучним шляхом...».

За +16°C концентрована оцтова кислота «замерзає», її кристали нагадують лід, тому 100% оцтову кислоту називають «льодяною». Назву «льодяний оцет», або «льодяна оцтова кислота», дав Товій (Тобіас) Єгорович Ловіц, який у 1793 р. першим одержав кристали оцтової кислоти. Він описав запах і смак цих кристалів так: «запах розплавленого льодяного оцту різкий, нестерпний для носа. Смак дуже кислий. Одна крапля цього оцту на язиці може спричиняти біль, відчутний протягом двадцяти годин...».

У 1800–1830 рр. оцтову кислоту також називали «кислюю вожкістю», або «деревинною кислотою», і визначали так: «деревний оцет є не що інше, як проведена від згущування диму і газів, що відділяються від дерева при спалюванні вугілля». Її одержували при сухій перегонці деревини листяних порід, зокрема берези (*Betula verrucosa*), а продукти конденсації відстоювали. Смола і дьоготь осідали на дно, а зверху залишався водний розчин темно-бурого кольору, що містив оцтову кислоту, метиловий спирт, ацетон та інші домішки. Для виділення оцтової кислоти водний розчин зливали і додавали до нього крейду. Кальцію ацетат, або «пригоріло-деревну сіль», «деревно-кислу соду», що утворювався, розкладали сульфатною кислотою і відганяли оцтову кислоту.

Цей спосіб одержання оцтової кислоти зберіг своє значення, але зараз значну частину оцтової кислоти добувають шляхом окиснення ацетальдегіду, котрий синтезують з ацетилену за реакцією Кучерова, киснем у присутності каталізатора мангану ацетату:



Крім того, оцтову кислоту отримують такими способами: перетворенням спиртових розчинів на оцет

Карбонові кислоти та їх похідні

(3–15% оцтової кислоти) під дією *Acetobacter aceti*, піролізом ацетону, окисненням етилену, етанолу, бутану. Рідкофазним окисненням повітрям вуглеводних фракцій нафти C₅–C₆ отримують суміш оцтової (77–78%), мурашиної (15%) та пропіонової (7–8%) кислот. Крім того, її добувають шляхом взаємодії метилового спирту та карбону (II) оксиду, а також дії сульфатної кислоти на нітроетан.

Оцтова кислота застосовується в клінічних та медико-біологічних лабораторіях — для нейтралізації та підкислення розчинів, а також виготовлення буферних розчинів; у виробництві лікарських препаратів: ацетилсаліцилової кислоти, або аспірину, та фенацетину, які виявляють анальгетичну та жарознижуючу дію. Плюмбуму ацетат у вигляді свинцевих примочок та алюмінію ацетат застосовують як в'яжучий засіб при запаленнях шкіри та слизових оболонок, калію ацетат застосовується як осмотичний диуретик.

Дослід 8.1.3. Полум'я над пробіркою

– *концентрована оцтова кислота CH₃COOH.*

Налийте в пробірку не більше 1 мл концентрованої оцтової кислоти. Закріпіть пробірку в лапці штатива в похилому положенні й *обережно* нагрівайте її денце.

Як тільки оцтова кислота закипить і пари її досягнуть виходу з пробірки, *обережно* підпаліть їх, краще довгою лучиною.

Пари оцтової кислоти зажевріють, утворюючи *довгі язики полум'я* (нагрівання пробірки не припиняйте). Дослід є ефективним: створюється враження, ніби з пробірки віялом вилітають язики полум'я. З припиненням утворення пари оцтової кислоти горіння закінчується.

Дослід 8.1.4. Одержання «мідянки» — яблучно-зеленої фарби

Увага! Купруму ацетат, що утворюється, є отруйною речовиною!

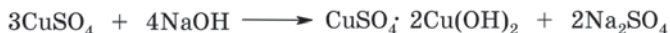
Цікава органічна хімія

- концентрована оцтова кислота CH_3COOH ;
- купрум (II) сульфат CuSO_4 ;
- 6% водний розчин натрію гідроксиду NaOH ;
- 24% розчин натрію гідроксиду NaOH .

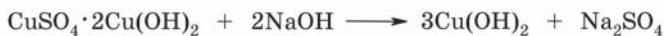
Мідянкою називають основну оцтовокислу сіль купруму (II), що має вигляд $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для її отримання в хімічну склянку налейте 200 мл води, нагрітої до $50\text{--}60^\circ\text{C}$, і розчиніть 25 г купруму (II) сульфату CuSO_4 .

До розчину купруму (II) сульфату повільно, весь час помішуючи, підлийте 6,5 мл 6% водного розчину натрію гідроксиду NaOH . Після закінчення приливання продовжуйте перемішування протягом 5–10 хвилин, доки рідина не набуде яблучно-зеленого забарвлення. Потім дайте їй відстоятися протягом 10 хвилин. Верхній шар рідини злийте, а осад промийте 3 рази водою.

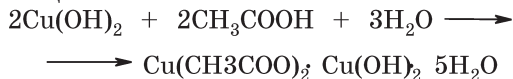
Процес, що відбувається, описується таким рівнянням:



Після відстоювання до осаду додайте 2,5 мл 24% розчину натрію гідроксиду NaOH . Речовину, що одержано, знов розмішуйте протягом 15 хвилин, доки осад не змінить свій колір із яблучно-зеленого на небесно-блакитний. У цей час повністю осідає купрум (II) гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а в розчині залишається натрію сульфат:



Для вилучення натрію сульфату Na_2SO_4 , купруму гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що одержано, промийте кілька разів водою, потім відфільтруйте. На фільтрі осад обробіть 6 мл 60–80% концентрованої оцтової кислоти CH_3COOH . Утворюється основна оцтовокисла сіль купруму (мідянка) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яка розчиняється у воді. Фільтрат залиште стояти до повної кристалізації солі:



Карбонові кислоти та їх похідні

Одержані кристали відфільтруйте і висушіть при температурі 50–60°C.

У чистому вигляді мідянка не застосовується, її змішують зі свинцевими або цинковими білилами. Забарвлені нею предмети зберігають свій колір 10 років і більше.

Пропіонова, або пропанова, кислота — застосовується у виробництві вітамінів, запашних речовин та іншого.

Масляна, або бутанова, кислота — є безбарвною в'язкою рідиною з неприємним запахом. У вільному вигляді міститься у згірклому маслі або олії, тваринних жирах та поті. У вигляді естеру з гліцерином входить до складу вершкового масла. Застосовується у синтезі лікарських речовин, лікарських засобів та іншого.

Валеріанова, або пентанова, кислота — міститься у корінні валеріани лікарської (*Valeriana officinalis*) родини валеріанових (Valerianaceae). Її застосовують для добування ароматизуючих речовин та для виготовлення лікарських засобів. *Ізовалеріанова, або 3-метилбутанова кислота*, — також міститься у великій кількості у коренях валеріани й надає їм характерного запаху. Застосовується у вигляді валідолу.

Натрієві та кальцієві солі *пальмітинової* та *стеаринової кислот* є милами. Стеаринова кислота застосовується для виготовлення косметичних кремів, свічок, мастик для підлоги та крему для чистки взуття.

Акрилова, або пропенова, кислота — рідина з різким запахом. У медицині з поліакрилатів виготовляють протези. *Метакрилова, або 2-метилпропенова, кислота* — застосовується у вигляді поліметилакрилату (плексигласу, органічного скла) у багатьох галузях, у тому числі й у медицині.

Сорбінова кислота була виділена А. Гофманом у 1856 р. з соку горобини звичайної (*Sorbus aucuparia*) родини (Rosaceae). Сорбінова кислота затримує ріст пліснявих грибків та водночас не впливає на ріст та розвиток молочнокислих бактерій. Застосовується як консервант.

Олеїнова, або *цис-9-октадецена, кислота* — безбарвна олієподібна рідина без смаку та запаху. У вигляді естерів гліцерину входить до складу рослинних олій: оливкової — до 76–80%, мигдальної — до 70%, соняшnikової та інших. *Транс*-ізомером олеїнової кислоти є *елаїдинова кислота*.

Лінолева та ліноленова кислоти містяться у вигляді естерів у рослинних оліях: до 50% у льняному (звідси і назви), бавовняному та інших. Суміш етилових естерів олеїнової (15%), ліноленової (15%) та лінолевої (57%) кислот входить до складу лікарського препарату ліне-толу, який застосовується при опіках, променевої хвороби, а також для профілактики та при лікуванні гіпертонії та атеросклерозу. Олеїнова, лінолева та ліноленова кислоти також розглянуті в частині 10.2 Розділу 10. *Біоорганічні сполуки*.

Корична, або β-фенілакрилова, кислота — біла кристалічна речовина. Міститься у корі коричника цейлонського (*Cinnamomum zeylanicum*), що росте у Південній Індії, на острові Шрі-Ланка, а також культивується в країнах Азії та тропічної Америки, коричника китайського (*C. cassia*) родини лаврові (Lauraceae) та у листі коки (*Erythroxylon coca*) родини еритроксилові (Erythroxylaceae), котра росте на схилах Анд, у вигляді естерів у ефірних оліях, смолах, а також у бальзамах — перуанському та толуанському. Застосовується у синтезі запашних та лікарських засобів.

Бензойна кислота — тверда кристалічна речовина, легко сублимується. На холоді майже не має запаху, але її пари мають запах. Поширена в природі, міститься в різних рослинних смолах, у ягодах рослин родини вересові (Ericaceae) — журавлини болотної (*Oxycoccus palustris*), брусниці (*Vaccinium vitis-idea*), чорниці (*V. myrtillus*), а також у деяких природних оліях, наприклад, гвоздичній. У вигляді бензилового естеру входить до складу перуанського бальзаму. Солі та естери бензойної кислоти називають *бензоатами*.

Уперше була виділена в XVII столітті з росного ладану. У 1832 р. перетворення бензойної кислоти були

Карбонові кислоти та їх похідні

досліджені Ю. Лібихом та Ф. Велером. Результати опубліковані в роботі «Про радикали бензойної кислоти».

Бензойна кислота використовується у виробництві запашних речовин, лікарських засобів як антисептичний та протигрибковий засіб, а також при консервуванні харчових продуктів. Натрію бензоат застосовується як відхаркуючий засіб при бронхітах.

Дослід 8.1.6. «Зимовий сад»

Сублімація бензойної кислоти

Увага! Дослід виконується під тягою!

Серед органічних сполук є такі, що під час нагрівання не плавляться, а відразу переходять у пароподібний стан. Цей процес називається *сублімацією*. Під час охолодження таких сполук відбувається їх *кристалізація*. До таких речовин належать нафталін, камфора, бензойна кислота та деякі інші.

– бензойна кислота C_6H_5COOH .

У хімічну склянку місткістю 200 мл вмістіть близько 2–3 г бензойної кислоти C_6H_5COOH та опустіть соснову гілочку. Склянку накрійте годинниковим склом, поставте на сітку й обережно нагрівайте до $120^\circ C$ на полум'ї пальника.

Через декілька хвилин гілочка вкривається *голками бензойної кислоти*, що сублімується.

Дослід «Буран під склом» є модифікацією дослідів «Зимовий сад».

Дослід 8.1.7 «Буран під склом»

– бензойна кислота C_6H_5COOH ;

Для виконання цього дослідів потрібно підготувати дерев'яну підставку площею 40×50 см і заввишки 8–10 см. На її кришці має бути круглий отвір для фарфорової чашки.

Помістіть чашку в отвір на кришці підставки і насипте в неї 20–30 г бензойної кислоти C_6H_5COOH . Довкола отвору укріпіть декілька ялинових гілочок або гіллястих трав'янистих рослин, розташовуючи їх так, щоб вийшло щось на кшталт саду.

Нагривайте на спиртівці фарфорову чашку з бензойною кислотою, накривши підставку скляним ковпаком або акваріумом. *Увага! Слід остерігатися вдихання парів бензойної кислоти та потрапляння їх у приміщення!*

Бензойна кислота почне переганятися, і «сад» відкриється білим «снігом». Створюється цілковита ілюзія зими з бураном.

Під час виконання досліду також майте на увазі, що кристали бензойної кислоти погано відмиваються зі скляних та інших поверхонь.

ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Нагадаємо, що **дикарбонові кислоти** є похідними вуглеводнів, які містять дві $-COOH$ групи. Назви та структурні формули деяких дикарбонових кислот наведено в таблиці 8.1.2.

Таблиця 8.1.2

Деякі дикарбонові кислоти

Структурні формули	Назви
1	2
I. АЛІФАТИЧНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
1.1. Насичені	
$HOOC-COOH$	щавлева (етандіова) кислота
$HOOC-CH_2-COOH$	малонова (пропандіова) кислота
$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	янтарна (бутандіова) кислота

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	глутарова (пентандіова) кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	адипінова (гександіова) кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	пимелінова (гептандіова) кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	пробкова (октандіова) кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$	малеїнова (<i>цис</i> -бутендіова) кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \end{array}$	фумарова (<i>транс</i> -бутендіова) кислота
II. АРОМАТИЧНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
	фталева (1,2-бензендикарбонова) кислота

Щавлева, або *етандіова*, кислота — утворює безкольорові кристали складу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які добре розчиняються у воді. Дуже поширена в рослинах. У вигляді солей міститься в листках кислиці звичайної (*Oxalis acetosella*) родини кисличні (Oxalidaceae), щавлю кислою (*Rumex acetosa*) та ревеню тангутського (*Rheum tanguticum*) родини гречкові (Polygonaceae) та інших рослин. Солі щавлевої кислоти називаються *оксалатами*. Кристали кальцію оксалату з'являються в сечі при деяких захворюваннях та є складовою частиною одного з видів ниркового камення.

Уперше була отримана з соку щавлю та кислиці німецьким хіміком, аптекарем та сенатором *Іоганом-Христіаном Віглебом* у вигляді невідомої речовини, вод-

ний розчин якої давав осад з водним розчином кальцію гідроксиду. У 1784 р. шведський хімік *Карл Вілгельм Шеєле* встановив, що речовина, отримана *Віглебом*, є кислотою, і назвав її щавлевою. Вперше синтетично її було отримано *Велером* з газу диціану у 1824 р.

Дослід 8.1.8. Хімічні «метеорити»

- розчин феруму (II) сульфату FeSO_4 ;
- розчин щавлевої кислоти HOOC—COOH .

Розчини феруму сульфату FeSO_4 та щавлевої кислоти HOOC—COOH змішуються, при цьому утворюється сіль — феруму оксалат. Ця сіль є нерозчинною у воді.

Феруму оксалат фільтрується та підсушується. Близько 5 г солі, що одержана, слід покласти в пробірку й *обережно* нагріти без доступу повітря. Потім пробірку охолоджують.

Якщо пучку такого оксалату підкинути вгору, то залізо *самозаймається, спалахує і горить*, нагадуючи мініатюрні вогняні метеорити, що летять на землю. Ефект досліду пояснюється тим, що крупинки такого заліза дуже малі й, отже, мають величезну поверхню зіткнення з киснем повітря, що збільшує швидкість їх самозаймання.

Феруму оксалат входить до складу каміння бензинових запальничок.

Дослід 8.1.9. Чорнила, що чутливі до світла

- щавлева кислота HOOC—COOH ;
- молібденова кислота H_2MoO_4 .

За насичення гарячого розчину щавлевої кислоти HOOC—COOH молібденовою кислотою H_2MoO_4 утворюються кристали щавлемолібденової кислоти. З цих кристалів слід приготувати гарячий насичений розчин. Таким розчином можна писати на папері, але в розсіяному світлі те, що написано, залишається *невидимим*.

Карбонові кислоти та їх похідні

Під впливом сонячних променів написане проявляється *темно-синім кольором*. Під час дії води *синє забарвлення зникає*.

Під час нагрівання *синій колір* переходить у *чорний*, який вже не змінюється водою.

Малонова, або пропандіова, кислота — рідина з приємним фруктовим запахом, міститься в соці цукрового буряку. Діетиловий естер малонової кислоти (малоновий естер) застосовується для синтезу гетероциклічних сполук та лікарських препаратів, зокрема барбітуратів. Солі малонової кислоти називають *малотатами*.

Янтарна, або бутандіова, кислота — вперше була виділена у 1675 р. французьким лікарем і фармацевтом *Ніколя Лемері* у результаті сухої перегонки янтарю (скам'янілої смоли хвойних дерев) — звідси і походить її назва. За хімічною будовою янтар є сумішшю високомолекулярних органічних кислот, серед яких янтарна кислота переважає. Янтарна кислота також міститься в недостиглих фруктах, багатьох рослинах і бурому вугіллі. Солі та естери янтарної кислоти носять назву *сукцинатів* (від лат. *succinut* — «янтар»).

Адипінова, або гександіова, кислота — була відкрита в продуктах окиснення жирів (назва від лат. *adeps* — «сало», «змазка»), міститься в буряковому соці. Застосовується для одержання синтетичного волокна нейлону. Солі та естери адипінової кислоти мають назву *адипінати*.

Фумарова, або транс-бутендіова, кислота міститься в грибах, лишайниках і вищих рослинах, наприклад, в рутці лікарській (*Fumaria officinalis*) родини руткових (Fumariaceae), від якої походить її назва. Бере участь у біохімічних процесах. Завдяки кислому смаку застосовується як добавка до харчових продуктів. *Малеїнова кислота* — *цис*-ізомер фумарової.

Фталева кислота була виділена у 1836 р. *О. Лораном* з нафталіну.

ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

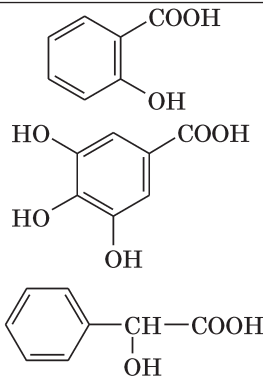
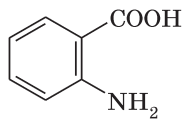
Найважливішими гетерофункціональними карбонowymi кислотами є *галогенокарбонoві кислоти*, *гідроксикислоти* (спирто- та фенолокислоти), *оксикислоти* (альдегідо- та кетонoкислоти) та *амінокислоти*.

Таблиця 8.1.3

Деякі гетерофункціональні карбонoві кислоти

Структурні формули	Назви
1	2
I. ГАЛОГЕНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	трихлороцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	α-бромізовалеріанова (2-бром-3-метилбу- танова) кислота
II. ГІДРОКСИКИСЛОТИ	
2.1. Аліфатичні, або спиртокислоти	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	молочна (α-гідрокси- пропіонова) кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	яблучна (гідрокси- янтарна) кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	винна (α,α'-дигідрокс- иянтарна) кислота
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	лимонна (2-гідрокси- 1,2,3-пропантрикар- бонова) кислота

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2
2.2 Ароматичні, або фенолокіслоти	
	<p>саліцилова (o-гідроксibenзойна) кислота</p> <p>галова (3,4,5-тригідроксibenзойна) кислота</p> <p>мигдальна</p>
III. ОКСИКИСЛОТИ	
3.1. Альдегідокіслоти	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	глюксалева (оксоетанова) кислота
3.2. Кетокислоти	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	піровиноградна (2-оксoproпанова) кислота
IV. АМІНОКИСЛОТИ	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 	<p>γ-аміномасляна (4-амінобутанова) кислота</p> <p>ε-амінокапронова (6-аміногексанова) кислота</p> <p>антранілова (o-амінобензойна) кислота</p>

α-бромізовалеріанова, або 2-бром-3-метилбутанова, кислота у вигляді уреїду під назвою бромізовал використовується як снодійний засіб.

Молочна, або *α*-гідроксипропіонова, кислота утворюється під час скисання молока, квашення капусти та

в різних соліннях, наприклад, в солених огірках, виконуючи при цьому роль консерванту, тому що здатна пригнічувати розвиток гнильних бактерій, при визріванні сиру тощо. Також знайдено у людському поті. Її одержують з вуглеводів у результаті молочнокислого бродіння під дією бактерій *Bacillus lactis acidi* та *B. delbruckii*. Солі та естери називають *лактатами* (від лат *lac, lactis* — молоко).

Уперше молочну кислоту було відкрито у 1780 р. хіміком та фармацевтом *Карлом-Вільгельмом Шеєле* в кислому молоці. У 1804 р. шведський хімік *Берцеліус* виявив, що молочна кислота міститься також у м'язах, звідки у 1832 р. вона була виділена і досліджена *Лібіхом*.

Її застосовують у фармації у вигляді 80% сиропу, також застосовують її солі.

Яблучна, або *гідроксіянтарна*, *гідроксибутандіова*, *кислота* міститься у ягодах та фруктах. Її отримують з плодів горобини звичайної (*Sorbus aucuparia*) родини (Rosaceae) та барбарису звичайного (*Berberis vulgaris*) родини барбарисові (Berberidaceae), а також з виноградного соку. Була виділена з соку яблук *Шеєле* в 1785 р. В організмі утворюється в процесі утворення вуглеводів, бере участь у циклі трикарбонових кислот (циклі Кребса). Застосовується у виробництві вина, фруктових вод та кондитерських виробів, а також у виробництві лікарських засобів.

Винна, або *виннокам'яна*, *2,3-дигідроксибутандіова*, α, α' -*дигідроксіянтарна*, *кислота* міститься у винограді та у багатьох фруктах. Солі та естери винної кислоти називають *тартратами*. Назву «винна», або «виннокам'яна», отримала тому, що вперше була виділена *Шеєле* з «винного каміння», осаду калію гідротартрату $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, який випадає під час виготовлення виноградного вина. Формула встановлена *Шарлем Жераром* у 1848 р. У виноградних винах винна кислота міститься у вигляді тієї ж солі.

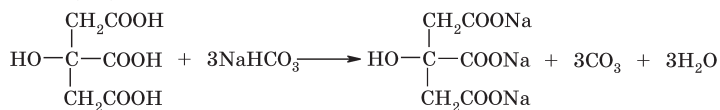
Застосовується в фармації як смакова домішка — у виготовленні лимонадів, а також як протиотрута при отруєнні лугами.

Карбонові кислоти та їх похідні

Лимонна кислота, або 2-гідроксипропан-1,2,3-трикарбонова, кислота вперше була одержана Шеєле в 1784 р. із соку недозрілих лимонів (*Citrus limon*), він же дав їй назву. Міститься в багатьох рослинах: плодах агрусу (*Grossularia reclinata*), смородині чорній (*Ribes nigrum*) та порічці червоній (*R. rubrum*) родини агрусових (Grossulaceae), малині (*Rubus idaeus*), вишні (*Cerasus vulgaris*) родини розові (Rosaceae), винограді та багатьох інших. А також у листі махорки (*Nicotiana rustica*) родини (Solanaceae), де її вміст становить до 10%, хвої, буряковому соці, листі бавовнику, але особливо її багато в незрілих лимонах — 6–8% (до 10%) та китайському лимоннику (*Schizandra chinensis*) родини лимонникові (Schizandraceae) — до 10%. Солі лимонної кислоти називають *цитратами*. Зверніть увагу, що хімічний склад речовин та їх структурні формули за часів Шеєле визначати не могли і тому називали нові речовини за тими вихідними матеріалами, з яких їх одержували, а також за їх смаком, запахом або за іменами хіміків, що вперше одержали ці речовини.

У промисловості кислоту отримують лимоннокислим бродінням відходів виготовлення цукру за допомогою пліснявого грибка *Aspergillus niger*. Лимонна кислота застосовується як протиотрута при отруєнні лугами, а також у вигляді феруму цитрату при малокрів'ї та натрію цитрату для консервування крові. Лимонна кислота бере участь у циклі трикарбонних кислот.

Раніше лимонну кислоту застосовували у так званому «порошку Лібіха» для приготування житнього тіста. До його складу входить натрію гідрокарбонат NaHCO_3 і лимонна кислота. Його дія, як і інших заміників дріжджів, полягає у виділенні газоподібного карбону (IV) оксиду, що розпушує тісто:



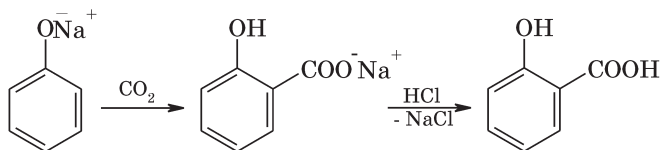
Сучасні розпушувачі включають у свій склад гідрокарбонат натрію та деякі харчові кислоти або амонію

гідрокарбонат, який під час нагрівання розкладається з виділенням карбону (IV) оксиду CO_2 , амоніаку NH_3 та води:



Газоподібні продукти цієї реакції роблять тісто пухким.

Саліцилова, або *o*-гідроксибензойна, кислота отримала назву від латинської назви верби — *Salix*. Спочатку саліцилову кислоту отримували з витяжок листків та кори верби (*Salix caprea*) родини вербових (*Salicaceae*) або олії американського барвінку. У 1873 р. німецький хімік *Кольбе* відкрив простий спосіб її синтезу, який до нашого часу у великих масштабах застосовується у промисловості. За цим способом саліцилову кислоту одержують з фенолу, натрієву сіль якого обробляють діоксидом карбону.



Саліцилова кислота застосовується в фармації у вигляді спиртових розчинів і мазей як антисептичний засіб, а також є сировиною для синтезу інших лікарських препаратів — анальгетичних, протизапальних та жарознижуючих засобів. *Ацетилсаліцилова кислота*, або *аспірін*, — це естер оцтової та саліцилової кислот.

Цікавою є історія відкриття саліцилової кислоти та її похідних.

Уперше кора верби як лікарський засіб була запропонована у 1763 р. на засіданні Лондонського наукового королівського товариства *Е. Стоуном*. У своїй «Доповіді про успішне лікування малярії корою верби» *Стоун* виходив з того, що кора верби настільки ж гірка, як і кора хінного дерева. Дійсно, рекомендований *Стоуном* відвар кори верби знижував жар, але не виліковував хворих.

Карбонові кислоти та їх похідні

Довгий час не було відомо, яка діюча речовина міститься в корі верби. Її знайшов французький фармацевт *Ф. Леру* у 1829 р., виділивши з екстракту вербової кори *саліцин* (сполуку саліцилового спирту і глюкози). У 1835 р. німецький хімік *К. Льовіх* виділив з квіток спіреї, або таволги (*Spirea media*) родини (*Rosa-ceae*), нову ароматичну гідроксикислоту, яка одержала назву *спірейної*. Італійський хімік *Піріа* піддав саліцин гідролізу з подальшим окисненням і одержав кислоту, названу *саліциловою*. Аналізи показали, що спірейна та саліцилова кислоти — це одна і та ж сама речовина. За нею збереглася остання назва. У 1874 р. саліцин вперше був застосований проти ревматизму, потім встановлено, що саліцилати зменшують болі при подагрі, ревматичному артриті і деяких інших захворюваннях, але вживанню саліцилової кислоти заважали побічні дії — подразнення слизових рота та шлунку. Пізніше була запропонована *ацетилсаліцилова кислота*, яка майже не має подразнюючої дії.

Дослід 8.1.3. Отримання етилового естеру саліцилової кислоти

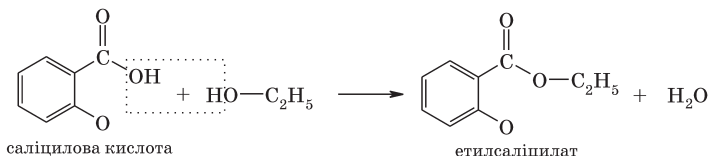
- саліцилова кислота;
- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

Помістіть на дно сухої пробірки невелику кількість (висота шару приблизно 1 мм) кристалів саліцилової кислоти, 3 краплі етилового спирту C_2H_5OH та 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Пробірку обережно нагрійте над полум'ям пальника, весь час рівномірно прогріваючи для того, щоб рідину не виплеснуло.

Естер утворюється не одразу, а поступово. Через 2–3 хвилини з'являється *бура крапля рідини*, що плаває зверху, з *характерним запахом етилового естеру саліцилової кислоти*. Для того, щоб краще відчути

запах, після охолодження пробірки вилийте її вміст у фарфорову чашку або стакан з водою:



Етилсаліцилат, або *етиловий естер саліцилової кислоти*, застосовується в суміші з жирними оліями для втирання під час лікування ревматизму, а також для прояснення анатомічних препаратів.

Галова, або *3,4,5-тригідроксибензойна кислота* була вперше виділена з французького вина (Галія — старовинна назва Франції). У значній кількості міститься в листі чаю, дубовій корі та інших рослинах. Є складовою частиною таніну. Завдяки здатності відновлювати срібло з розчину AgNO_3 , певний час застосовувалася як проявник у фотографії. Через здатність осаджувати білки застосовується в фармації як кровоспинний засіб при лікуванні опіків.

Піровиноградна, або *2-оксопропанова кислота* бере участь в обміні речовин. Вперше була отримана піролізом виноградної кислоти, звідси й назва. Утворюється також при кислотному та спиртовому бродінні вуглеводів. Солі та естери носять назву *піруватів*.

Амінокислоти більш докладно будуть розглянуті в частині 10.3 *Розділу 10. Біоорганічні сполуки*.

8.2. ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

До функціональних похідних карбонових кислот належать:

- *галогеноангідриди* (ацетилхлорид, бензоїлхлорид);
- *ангідриди* (оцтовий ангідрид, фталевий);
- *естери* (етилацетат);
- *аміди* (ацетамід, сечовина);

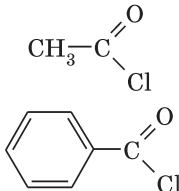
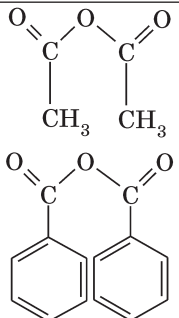
Карбонові кислоти та їх похідні

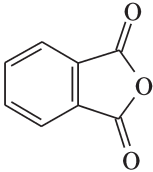
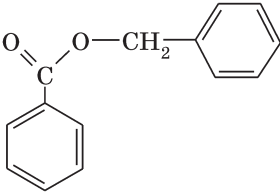
- *гідрозиди* (пропаногідразид);
- *нітрили*, або *ціаніди* (акрилонітрил).

У таблиці 8.2.1 наведені структурні формули та назви найважливіших функціональних похідних карбонових кислот.

Таблиця 8.2.1

Деякі функціональні похідні карбонових кислот

Структурні формули	Назви
1	2
1 ГАЛОГЕНОАНГІДРИДИ	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Hal} \end{array}$	
	<p>ацетилхлорид (хлорангідрид оцтової кислоти)</p> <p>бензоїлхлорид (хлорангідрид бензойної кислоти)</p>
2. АНГІДРИДИ	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C} \quad \text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	
	<p>оцтовий ангідрид (ангідрид оцтової кислоти)</p> <p>бензойний ангідрид (ангідрид бензойної кислоти)</p>

1	2
	<p>фталевий ангідрид (ангідрид фталевої кислоти)</p>
<p>3. ЕСТЕРИ (СКЛАДНІ ЕФІРИ)</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	<p>етилформіат (етиловий естер мурашиної кислоти)</p> <p>етилацетат (етиловий естер оцтової кислоти)</p> <p>бензилбензоат (бензиловий естер бензойної кислоти)</p>
<p>4. АМІДИ</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{R}')\text{R}''$	
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	<p>формагід (амід мурашиної кислоти)</p> <p>сечовина (діамід карбонатної кислоти)</p>

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2
5. ГІДРАЗИДИ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}-\text{N} \begin{array}{l} / \text{R}' \\ \backslash \text{R}'' \end{array} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	етанолгідрозид (гідрозид оцто- вої кислоти)
6. НІТРИЛИ, АБО ЦІАЇДИ $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	ацетонітрил (етанонітрил)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	акрилонітрил (пропенонітрил)

Найцікавішими сполуками цієї групи є естери, які зазвичай мають приємний квітковий або фрукто-вий запах. Естери поширені в природі, вони наділяють більшість квітів, фруктів та ягід специфічними ароматами. Навіть такі кислоти як масляна та валеріанова, які мають неприємний запах, у результаті етерифікації дають запашні естери.

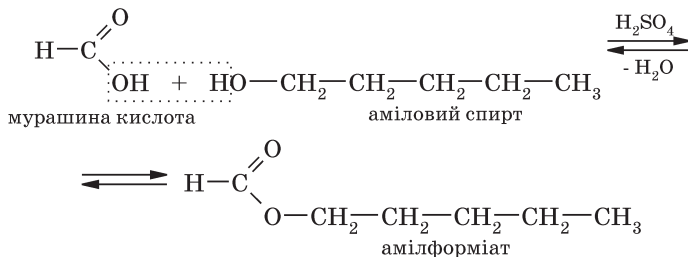
Синтетичний метод отримання естерів, що застосовуються для надання запаху харчовим продуктам, був розроблений німецькими вченими *Е. Фішером* та *Шпейером* у 1895 р.

Дослід 8.2.1. Отримання естеру з запахом вишні Отримання амілового естеру мурашиної кислоти Увага! Дослід виконується під тягою!

- аміловий спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$;
- мурашина кислота HCOOH ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

Змішайте в пробірці по 2–3 мл мурашиної кислоти HCOOH та амілового спирту $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ і додайте до суміші 1–1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Помістіть пробірку на 3–5 хвилин у воду, що кипить. Потім пробірку охолодіть і вилийте її вміст у хімічну склянку з холодною водою. Естер, що утворився, збереться на поверхні води.



Обережно понюхавши речовину, можна переконатися, що продукт реакції має *запах вишні*.

Дослід 8.2.2. Отримання естеру з запахом абрикосів

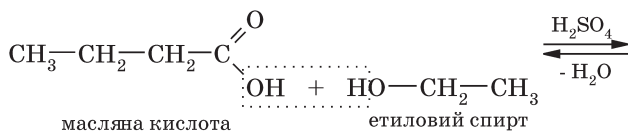
Отримання етилового естеру масляної кислоти

Увага! Дослід виконується під тягою!

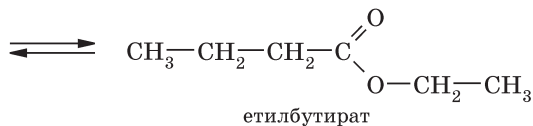
- етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- масляна кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

Для виконання досліді потрібно 2–3 мл масляної кислоти $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, 2–3 мл етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а також 1–1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Дослід проводиться так само, як дослід 8.2.1. Схема реакції:



Карбонові кислоти та їх похідні



Естер, що утворюється, має *запах абрикосів*.

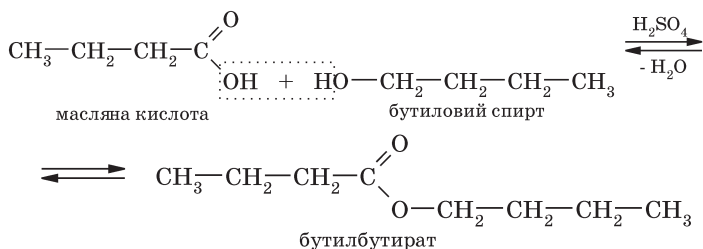
Дослід 8.2.3. Отримання естеру з запахом ананасу Отримання бутилового естеру масляної кислоти

Увага! Дослід виконується під тягою!

- *бутиловий спирт* $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$;
- *масляна кислота* $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$;
- *концентрована сульфатна кислота* H_2SO_4 .

Для виконання дослідів потрібно 2–3 мл масляної кислоти $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, 2–3 мл бутилового спирту $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, а також 1–1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Дослід проводиться так само, як дослід 8.2.1. Схема реакції:



Естер, що утворюється, має *запах ананасу*.

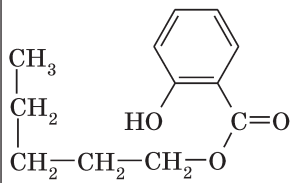
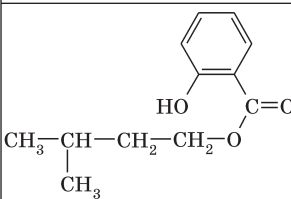
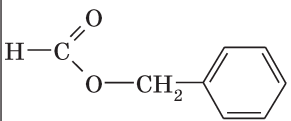
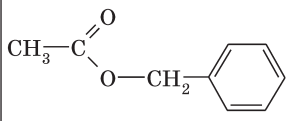
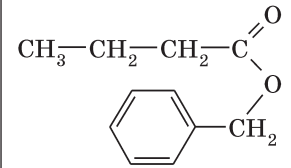
У таблиці 8.2.2 наведено структурні формули та назви деяких інших естерів, що мають фруктовий або квітковий запах:

Таблиця 8.2.2

Естери карбонових кислот та їх запахи

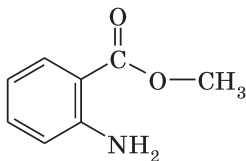
Структурна формула	Назва	Запах
1	2	3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	етиловий естер мурашиної кислоти (етилформіат)	додають до деяких сортів рому
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	аміловий естер мурашиної кислоти (амілформіат)	запах вишень
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	бутиловий естер оцтової кислоти (бутилацетат)	сильний фруктовий запах; є складовою частиною парфумерних композицій із запахами лаванди, гіацинтів та троянд
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \end{array}$	ізобутиловий естер оцтової кислоти (ізобутилацетат)	те ж саме
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	аміловий естер оцтової кислоти (амілацетат)	запах груш (у розбавлених розчинах); є розчинником лаку для нігтів та входить до складу парфумів

Карбонові кислоти та їх похідні

1	2	3
	аміловий естер саліцилової кислоти (амілсаліцилат)	сильний запах орхідей; застосовується для створення аромату конюшини, орхідей, камелії, гвоздики, парфумів фантазійного напрямку та під час віддушування мила
	ізоаміловий естер саліцилової кислоти (ізоамілсаліцилат)	те ж саме
	бензиловий естер мурашиної кислоти (бензилформіат)	сильний запах жасмину, використовується для багатьох парфумів
	бензиловий естер оцтової кислоти (бензилацетат)	запах туберози
	бензиловий естер масляної кислоти (бензилбутират)	запах жасмину

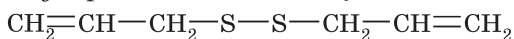
Також ми наводимо структурні формули деяких запашних речовин, що є сполуками інших класів.

Метилантранілат (метилловий естер антранілової кислоти) має запах винограду:



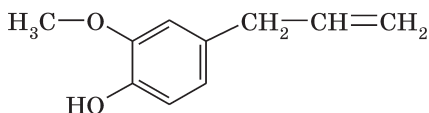
метилантранілат

Діалілсульфід — запах часнику:



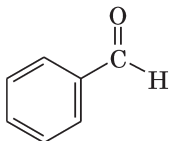
діалілсульфід

Спирт *евгенол* — запах гвоздики:



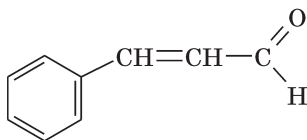
евгенол

Бензильовий альдегід (бензальдегід) — запах гіркокого мигдалю:



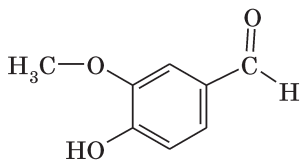
бензальдегід

Коричний альдегід — кориці:



коричний альдегід

Альдегід *ванілін* — ванілі:

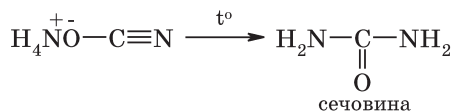


ванілін

Карбонові кислоти та їх похідні

Завершуючи огляд деяких похідних карбонових кислот, розглянемо сечовину — важливу для сучасної хімії сполуку, яка включена в цей розділ досить умовно, адже є похідним карбонатної кислоти.

Сечовина, або *діамід карбонатної кислоти*, є кінцевим продуктом розпаду білків. Міститься в сечі ссавців (у сечі людини $\approx 2\%$). Вперше її було виявлено й виділено з сечі людини у 1763 р. французьким хіміком *Гійом-Франсуа Руелем*. Синтетично з неорганічних вихідних сполук уперше отримано німецьким хіміком *Фрідріхом Велером* у 1828 р. — випарюванням водного розчину ціанату амонію:



Реакція хіміків того часу на це відкриття була неоднозначною, адже до *Велера* сечовину одержували тільки з людської сечі, а органічні речовини — тільки з органічних. Коли *Велер* повідомив про це, наприклад, шведського хіміка *Берцеліуса*: «...я мушу повідомити Вас, що я можу одержати сечовину, не вдаючись до нирок людини, собаки або інших тварин...»¹, то одержав від нього наступну відповідь: «...Той, хто поклав початок своєму безсмертю в сечі, має всі підстави завершити свій шлях вознесіння на небеса за допомогою того ж предмету...», супроводжену, проте, привітанням із красивим відкриттям. Синтез *Велера* відкрив дорогу отриманню численних органічних речовин із неорганічних та стер нездоланий бар'єр між органічними та неорганічними сполуками.

Протягом доби в організмі людини виробляється до 20 г сечовини. Визначити сечовину в сечі та інших розчинах можна за допомогою *уреази* — ферменту, що має високу спеціалізацію.

¹ З листа Берцеліусу, Фрідріх Велер, 1828 рік.

Дослід 8.2.4. Уреази́й метод визначення сечовини¹

- 2% водний розчин сечовини H_2NCONH_2 ;
- сеча;
- 0,1% спиртовий розчин фенолфталеїну;
- 1–2% суспензія соєвого борошна².

У два циліндри наливаємо відповідно по 10 мл сечі та розчину сечовини H_2NCONH_2 . У третій циліндр, який є *контрольним*, наливаємо 10 мл дистильованої води. Потім у всі три циліндри додаємо рівний об'єм суспензії соєвого борошна, а також спиртовий розчин фенолфталеїну.

Вміст циліндрів перемішуємо скляною паличкою і залишаємо стояти при кімнатній температурі 10–15 хвилин. За цей час розчин у контрольному циліндрі залишається *безбарвним*, а в двох інших циліндрах стає *яскраво-малиновим* внаслідок підлужування розчину амоніаком, що утворюється під час розщеплення сечовини уреазою.

Із застосуванням сечовини та водного розчину формальдегіду можна змоделювати процес виготовлення пінопласту, який є доволі цікавим:

Дослід 4.3.2 Виготовлення пінопласту

- сечовина H_2NCONH_2 ;
- формалін;
- шампунь;
- 20% розчин хлоридної кислоти HCl .

У великій пробірці розчиняємо 3 г сечовини H_2NCONH_2 у формаліні. В іншій пробірці змішуємо 0,5 мл шампуню з 2 краплями 20% хлоридної кислоти HCl , додаємо розчин з першої пробірки і збовтуємо отриману суміш до утворення *рясної піни*.

¹ Дослід 8.2.4 також можна застосувати при розгляді теми «Білки» (білки як ферменти).

² Містить фермент уреазу.

Карбонові кислоти та їх похідні

Потім нагріваємо пробірку на слабкому полум'ї пальника. При цьому піна твердіє.

Чекаємо 10 хвилин, знову злегка нагріваємо пробірку, даємо їй охолонути й обережно розбиваємо її. Ми отримаємо *твердий білий пінопласт*, подібний до того, що виготовляється промисловістю.

Розділ 9. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ Й АЛКАЛОЇДИ












9.1. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Гетероциклічні сполуки — це сполуки, що містять цикли, до складу яких, крім атомів карбону, входять один чи кілька атомів інших елементів (нітрогену, кисню, сульфуру).

Гетероциклічні сполуки входять до складу хлорофілу, гемоглобіну, вітамінів, алкалоїдів, нуклеїнових кислот, ферментів та ін. Згідно із сучасними поглядами в органічній хімії гетероциклічні сполуки класифікують за такими ознаками:

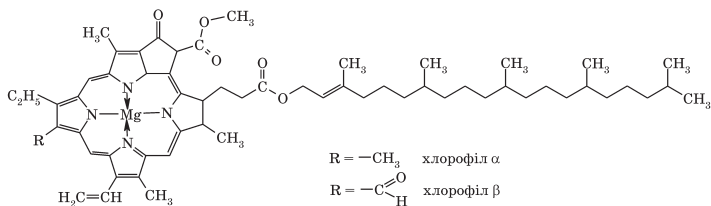
1. Розміром циклу
 - *три-* (оксиран, акридин, тіїран);
 - *чотири-* (оксетан, азетидин, тіетан);
 - *п'яти-* (фуран, пірол, тіофен);
 - *шести-* (піридин, піперидин, піран);
 - *семичленні гетероцикли* (азепін, оксепін, тієпін).
2. Природою гетеро атому
 - *оксиген-* (оксиран, оксетан, фуран);
 - *нітроген-* (азиридин, азетидин, пірол);
 - *сульфуровмісні* (тіїран, тіетан, тіофен).
3. Ступенем насиченості
 - *насичені* (азиридин, тієран, тетрагідропіран);
 - *ненасичені* (піролідин);
 - *ароматичні* (піридин, пірол, фуран).
4. Кількістю гетероатомів
 - *з одним гетероатомом* (акридин, хінолін, піролідин);
 - *з двома гетероатомами* (піперазин, діазин, піримідин);
 - *з трьома і більше* (птеридин, пурин).

Деякі гетероциклічні сполуки

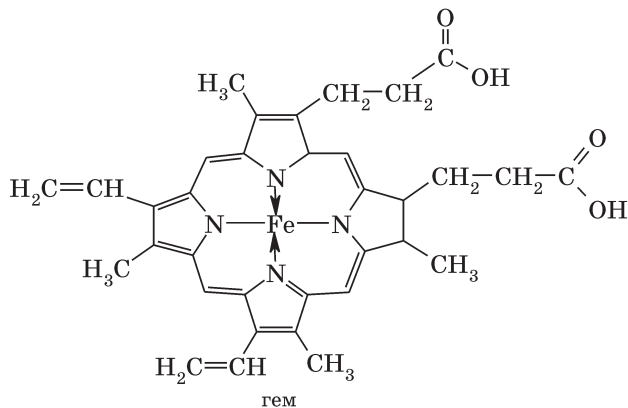
Структурна формула	Назва
	оксиран (етиленоксид)
	азирин (етиленімін)
	тіран (етиленсульфід)
	оксетан (триметиленоксид)
	азетидин (триметиленімін)
	тіетан (триметиленсульфід)
	оксол (фуран)
	азол (пірол)
	тіол (тіофен)
	азін (піридин)
	1,3-діазин (піримідин)

Розглянемо найбільш цікаві гетероциклічні сполуки докладніше.

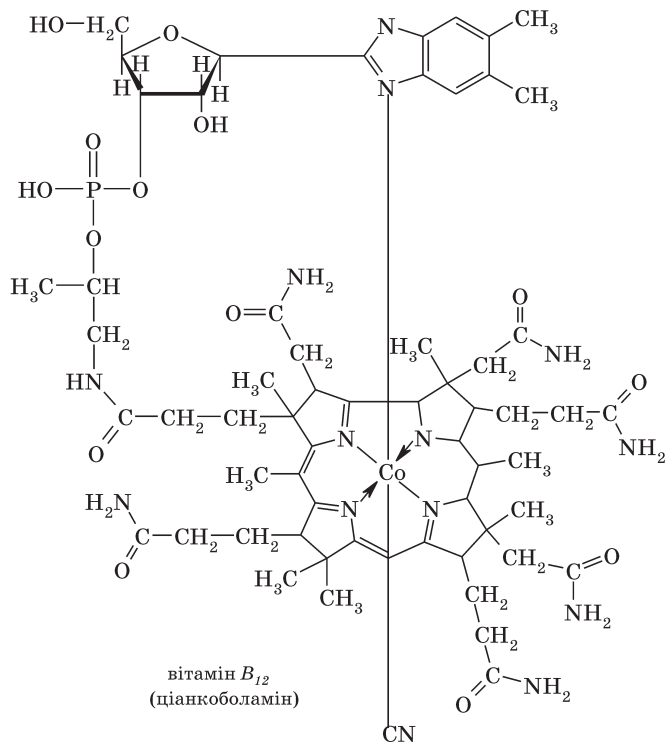
Хлорофіл — зелений фотосинтетичний пігмент рослин. Синтез хлорофілу вперше було здійснено *Р. Вудвордом* у 1960 р.



Гемоглобін — складова частина еритроцитів. Він є складним комплексом (гемопротейном), що складається з чотирьох молекул забарвленої у червоний колір небілкової частини — *гему*, які приєднані до чотирьох поліпептидних ланцюгів білка *глобіну*. Синтез та структуру *геміну* — окисленої форми гему — винайдено *Г. Фішером* у 1929 р.



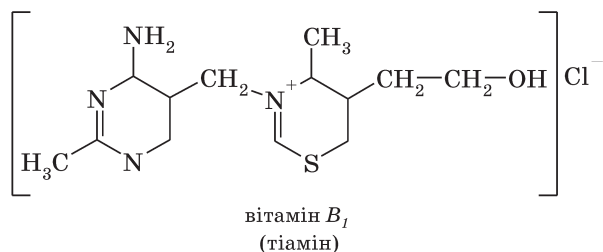
Вітамін B_{12} , або *ціанкоболамін*, вперше було виділено з печінки ссавців американським хіміком *К. Фолкнерсом* у 1948 р. Хімічна будова встановлена за результатами рентгеноструктурного аналізу в 1956 р. англійським хіміком *Дороті Кроуфт Ходжкін*, яка у 1985 р. отримала за свої дослідження Нобелівську премію з хімії. Зверніть увагу, наскільки складною є його структурна формула:



Вітамін B_{12} бере участь у синтезі РНК. Недостатність у вітаміні B_{12} викликає зляквісну, або перніціозну, анемію (хвороба Аддісона-Брімера).

Потреби людини у ціанкоболаміні значною мірою забезпечуються за рахунок синтезу його мікрофлорою товстої кишки. Крім того, він міститься в достатній кількості в їжі тваринного походження: печінці, м'ясі, молоці, рибі, сирі. У промисловому масштабі його отримують за мікробіологічними технологіями. Він застосовується у фармації для лікування захворювань нервової системи та печінки.

Вітамін B_1 , або *тіамін*, міститься у великій кількості в оболонці рисових зернин, у пивних дріжджах, ростках пшениці, а також у житньому хлібі, бобових, гречаній та вівсяній крупах.

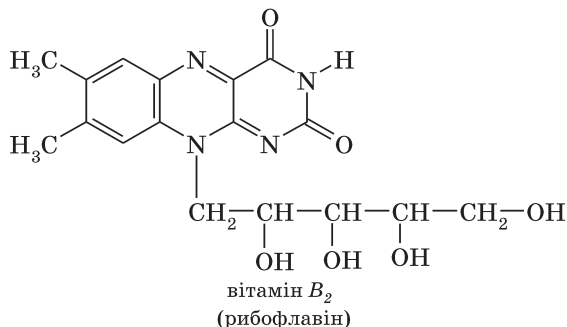


Вітамін B_1 бере участь в енергетичному, вуглеводному обміні. У разі тривалої недостатності вітаміну B_1 виникають болі у нервових волокнах, атрофія м'язів, параліч, судоми, розлад нервової діяльності, котрий виявляється у виникненні безпідставного страху та зниженні інтелекту. Класичною формою недостатності вітаміну B_1 є захворювання населення Південно-Східної Азії під назвою бері-бері, що супроводжується ураженням периферичної нервової системи, міокарду та шлунку.

Вперше вітамін B_1 було виділено з рисового лушпиння у 1926 р. (за іншими даними — у 1912 р. польським вченим *К. Функом* як речовину, що мала у своєму складі амідну групу та виліковувала від проявів бері-бері), а перші відомості про здатність неочищеного рису протидіяти розвитку бері-бері містяться у статті японського лікаря *Канегіро Такакі* 1882 р. Захворювання на бері-бері також детально вивчав голандський лікар *Х. Ейкман* у 1896 р.

У 1936 р. було встановлено структуру вітаміну B_1 та здійснено синтез.

Вітамін B_2 , або *рибофлавін*, входить до складу окислювальних ферментів — флавопротеїдів (переносчиків гідрогену під час окислювально-відновлювального процесу). Міститься в дріжджах, бобових, м'ясі, яєчному жовтку та ін. Вперше виділено у 1933 р. з молочної сироватки. Структуру було встановлено у 1935 р. двома незалежними групами дослідників.



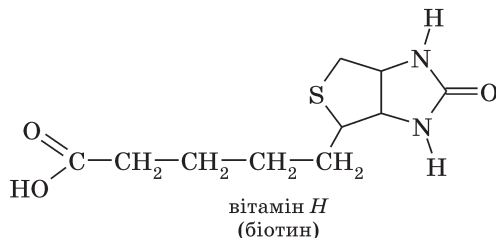
Симптомами, що свідчать про недостатність рибофлавіну, є розтріскування губ та кутиків рота, а в тяжчих випадках — помутніння рогівки ока.

Вітамін B_c , або *фолієву кислоту*, вперше було виділено у 1938 р. з екстракту печінки. Найбільшим джерелом її є листя зелених рослин, у яких вона синтезується (назва від лат. *folium* — «листя»).



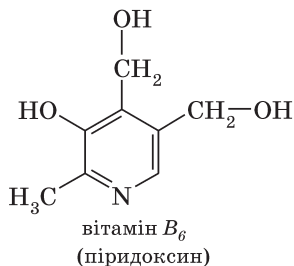
Потреби людини у фолієвій кислоті забезпечуються мікрофлорою кишечника, а також споживанням рослинної (шпінат, морква та інші овочі) та тваринної (печінка) їжі. Фолієва кислота бере участь у синтезі нуклеопротейнів та утворенні еритроцитів.

Вітамін H , або *біотин*, вперше було виділено у 1935 р. з яєчного жовтка. Назва зумовлена його необхідністю в процесах життєдіяльності (від грецьк. *bios* — життя). Він бере участь у синтезі вищих жирних кислот, білків, нуклеїнових кислот та ін. Біотин синтезується кишковими мікроорганізмами, а також міститься в харчових продуктах рослинного та тваринного походження: нирках, печінці, бобових, картоплі.



Вітамін PP (вітамін B₃), вітамін B₆, вітамін E та вітамін C, який, як похідне одного з вуглеводів, буде розглянуто в частині 10.1 Розділу 10. Біоорганічні сполуки, також відносять до гетероциклічних сполук.

Вітамін B₆, або піридоксин, вперше було знайдено у 1934 р.



У 1962 р. було показано, що недостатність вітаміну B₆, окрім затримки росту та дерматиту, викликає анемію.

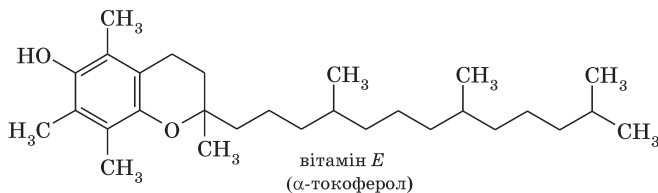
Вітамін PP (від англ. *pellagra-preventing* — «попереджувач пеллагру») вперше було виділено у 1937 р. і з'ясовано, що він є нікотиновою кислотою (3-піридинкарбонова кислота), яка була відома ще з 1870 р.



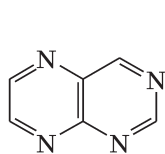
Назва отримана від нікотину, окисненням якого її отримують. Застосовується під час лікування туберкульозу.

Гетероциклічні сполуки й алкалоїди

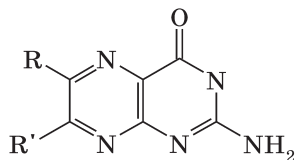
Вітамін E, або α -токоферол, відповідає за нормальний розвиток м'язів, скелету та органів статевий системи. Назва походить від грецьк. *tocos* — «потомство» та *phero* — «несу». Міститься в рослинних оліях: соняшниковій, кукурудзяній, соєвій, бавовняній, оливковій та інших.



Ще однією цікавою гетероциклічною сполукою є *птеридин*, або піразино[2,3-d]піримідин, — кристалічна речовина світло-жовтого кольору:



птеридин



загальна формула похідних птеридину

Птеридин та його похідні — природні органічні пігменти — поширені в природі. Уперше вони були виділені з пилку крил деяких видів метеликів (звідси і назва: від лат. *pteros* — «крило»), їх знайдено: білий *лейкоптерин* ($R = H$, $R' = H$), жовтий *хризоптерин* ($R = OH$, $R' = CH_3$) — у пилку метелика капусти, або капусної білянки (*Pieris brassicae*); червоний *еритроптерин* ($R = OH$, $R' = C(OH)=C(OH)CH_2OH$) — у пилку метелика капусти (*P. brassicae*) та у бактерії *Mycobacterium lacticola*; жовтий *ксантоптерин* ($R = OH$, $R' = H$) — у пилку крил метелика лимонниці, або крушинниці (*Gonepteryx rhamni*), у покривах краба (*Cancer pagurus*) та асцидіях (*Microcosmus polymorphus*); білий *іхтїоптерин* ($R = CH_2COOH$, $R' = OH$) — у шкірі деяких прісноводних риб, зокрема коропа (*Cyprinus carpio*); білий *біоптерин* ($R = CH(OH)CH(OH)CH_3$, $R' = H$) — у пивних дріжджах

(*Saccharomyces cerevisiae*), сечі, культуральній рідині мікроорганізмів *Ochromonas malhamensis*; похідне птеридину — люмазин — знайдено у мурахах.

Птеридинове ядро є структурним фрагментом численної групи біологічно активних сполук: *фолієвої кислоти* — вітаміну B_c , жовтого *ксантоптерину* [$R = OH$, $R' = H$] — вітаміну, який сприяє кровотворенню у риб, червоного *еритроптерину* [$R = OH$, $R' = C(OH)=C(OH)CH_2OH$] — фактору росту деяких мікроорганізмів. До бензоптеридинів належить багато флавонових коферментів і вітамін B_2 (рибофлавін).

Лікарські препарати на основі похідних птеридину виявляють протипухлинну, протизапальну та діуретичну дію.

Наступним представником гетероциклічних сполук, який ми розглянемо і спробуємо отримати, є *фурфурол*, або *фуран-2-карбальдегід*, — безбарвна або жовтувата олієподібна рідина з приємним запахом свіжовипеченого житнього хліба. Уперше був виділений з висівок (назва від лат. *furfur* — «висівки»).

Дослід 9.1.1. Одержання та виявлення фурфуролу

- концентрована хлоридна кислота HCl ;
- 1% розчин феруму (III) хлориду $FeCl_3$;
- реактив Толленса.

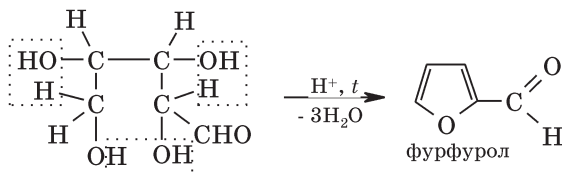
У пробірку помістіть близько 1 г рослинної сировини (деревної тирси, висівок, соняшникового лущиння, вишневої камеді або подрібнених кукурудзяних качанів) і додайте 2 мл концентрованої хлоридної кислоти HCl , 2 мл води, 2–3 краплі 1% розчину феруму (III) хлориду в якості каталізатора та помістіть на водяну баню.

Рослинна сировина містить полісахариди — пентозани загальної формули $(C_5H_8O_4)_n$, які під час нагрівання в кислому середовищі гідролізуються з утворенням пентоз складу $C_5H_{10}O_5$, частіше альдопентоз — ксилози та

Гетероциклічні сполуки й алкалоїди

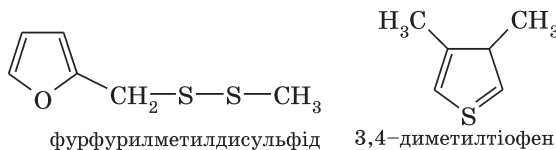
арабінози (дивись *Розділ 10*. Біоорганічні сполуки, *частину 10.1*. Вуглеводи).

Альдопентози, що утворюються, піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням фурфуролу:

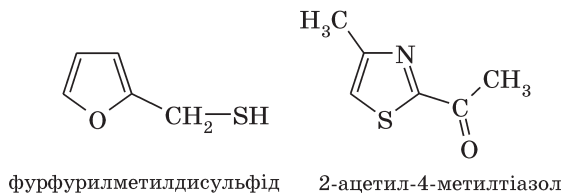


Для виявлення фурфуролу на предметному склі змішайте 1 краплю розчину фурфуролу, що одержали, та 1 краплю реактиву Толленса (дивись *Дослід 7.1.2*. Реакція «срібного дзеркала»). Фурфурол за кімнатної температури відновлює аміачний розчин оксиду аргентуму. Спостерігається виділення вільного срібла у вигляді темного осаду.

Деякі інші гетероциклічні сполуки теж мають приємний запах, часто зумовлюючи аромат продуктів або речовин, у яких вони містяться. Наприклад, *фурфурилметилдисульфід* має запах свіжовипеченого білого хліба, а *3,4-диметилтіофен* — запах смаженої цибулі:

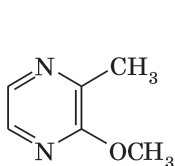


2-фурфурилметантіол та *2-ацетил-4-метилтіазол* мають запах смаженої кави:

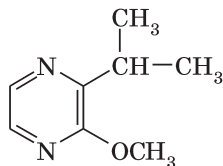


Цікава органічна хімія

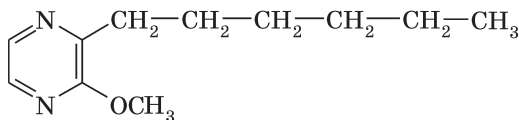
2-метокси-3-метилпіразин пахне смаженим арахісом, 2-метокси-3-ізопропілпіразин має запах, що нагадує запах картоплі, а 2-метокси-3-гексилпіразин — запах перцю:



2-метокси-3-метилпіразин

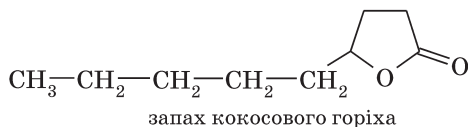


2-метокси-3-ізопропілпіразин

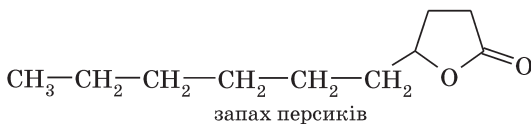


2-метокси-3-гексилпіразин

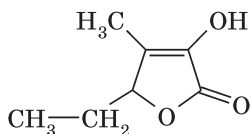
Сполуки, структурні формули яких наведені нижче, мають запах кокосового горіха, персиків та аромат м'ясного бульйону:



запах кокосового горіха

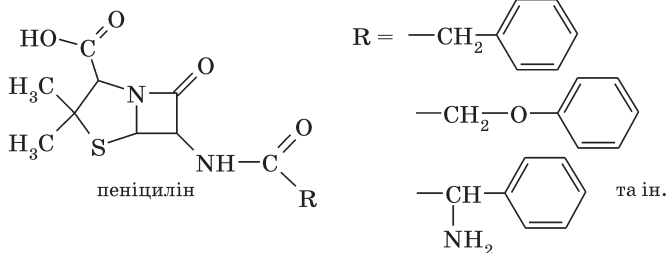


запах персиків



запах м'ясного бульйону

Пеніциліни — група антибіотиків, що були отримані з різних видів пліснявих грибів роду *Penicillium*.



Пеніциліни є цінними антимікробними засобами. Протимікробна активність пеніциліну вперше була відкрита англійським бактеріологом *Олександром Флемінгом* у 1929 р. З'ясувати їх структуру вдалося під час Другої світової війни, тоді ж вони почали набувати широкого застосування.

9.2. АЛКАЛОЇДИ

Алкалоїди — це група азотовмісних органічних сполук, переважно рослинного походження, що виявляють основні властивості та високий фізіологічний вплив на організм людини та тварин. Назва «*алкалоїди*» запропонована хіміком-фармацевтом *В. Мейснером* у 1819 р. і походить від араб. *alkali* — «луг» та грецьк. *eidos* — «вигляд», тобто «подібні до лугів».

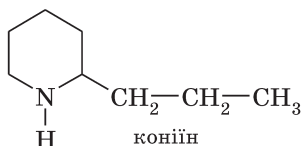
У великих дозах алкалоїди часто виявляються отрутами, в малих — застосовуються як лікарські засоби.

На сьогодні виділено близько 6000 алкалоїдів, з них понад 50 — тваринного походження. Алкалоїди зустрічаються у грибах: видах ріжків (*Claviceps*) класу сумчасті (*Ascomycetes*), видах пеніцилу (*Penicillium*) класу незавершені гриби (*Deuteromycetes*), мухомору (*Amanita*) класу базидіальні гриби (*Basidiomycetes*); голонасінних: видах ефедри (*Ephedra*) родини ефедрових (*Ephedraceae*), тису (*Taxus*) родини тисові (*Taxaceae*); покритонасінних: рослини родин лободові (*Chenopodiaceae*), магнолієві (*Magnoliaceae*), лав-

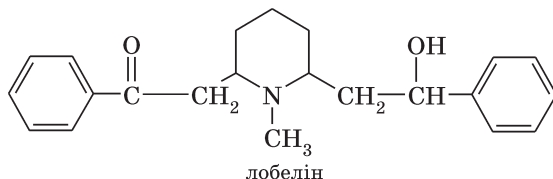
рові (Lauraceae), барбарисові (Berberiaceae), жовтицеві (Ranunculaceae), макові (Papaveraceae), гвоздичні (Caryophyllaceae), розові (Rosaceae), бобові (Fabaceae), рутові (Rutaceae), кутрові (Aprocynaceae), маренові (Rubiaceae), конвалієві (Convallariaceae), пасльонові (Solanaceae), айстрові (Asteraceae). Не знайдені в рослинах таких родин: букові (Fagaceae), гарбузові (Cucurbitaceae), вербові (Salicaceae).

Зазвичай у рослині міститься не один алкалоїд, а їхня суміш. Склад цієї суміші часто значно коливається залежно від вегетаційного періоду та того, де вона міститься (у насінні, листі, корі або інших частинах рослини).

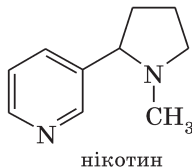
До найпростіших алкалоїдів належать *коніїн*, або α -пропілпіперидин, з боліголову плямистого (*Conium maculatum*) родини селерових (Apiaceae):



лобелін з лобелії одутлої (*Lobelia inflata*) родини лобелієві (Lobeliaceae):



та *нікотин* з тютюну справжнього (*Nicotiana tabacum*) родини пасльонові (Solanaceae):



Коніїн був першим з алкалоїдів, отриманих синтетично, — А. Ладенбургом у 1886 р. Має вигляд безбар-

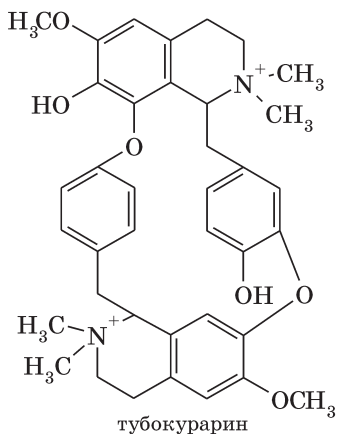
Гетероциклічні сполуки й алкалоїди

вної олієподібної рідини, викликає параліч дихальних м'язів. Він став причиною смерті грецького філософа *Сократа*, який мусив випити відвар боліголову.

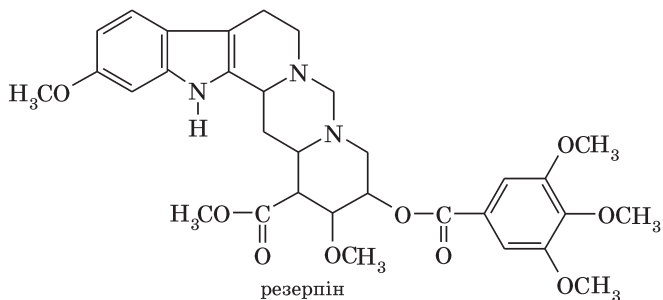
Нікотин міститься в листі тютюну (*N. tabacum*) та махорки (*N. rustica*). Є попередником у синтезі нікотинової кислоти та нікотинаміду (вітамін *PP*). У невеликій кількості виявляє збуджуючу дію на вегетативну нервову систему, звужує кровоносні судини, викликає звикання. Нікотин є дуже отруйною речовиною, смертельна доза для людини, за результатами досліджень, становить 50–100 мг. Його водні розчини застосовуються як інсектицид.

Синтез лобеліну вперше здійснено у 1929 р.

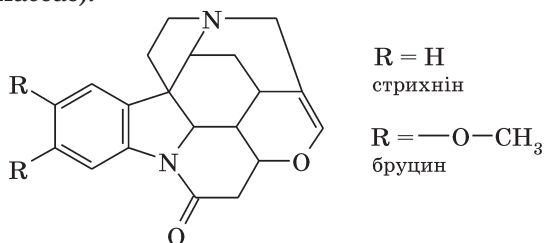
Дуже складну будову має *тубокурарин* — алкалоїд, що міститься в тропічній рослині хондродендроні повстяному (*Chondrodendron tomentosum*) родини логанієві (*Loganiaceae*), одна зі складових частин отрути кураре (від інд. *woorari* або *urari* — «отрута»), котрою південноамериканські індієці отруювали наконечники своїх стріл. Кураре отримували з суміші кори або стебел хондродендрону повстяного та стріхносу отрутоносного (*Strychnos toxifera*) родини меніспермові (*Menispermaceae*).



Резерпін міститься у раувольфії зміїній (*Rauwolfia serpentina*), родини кутрові (Аросупасеае), що росте в Індії:

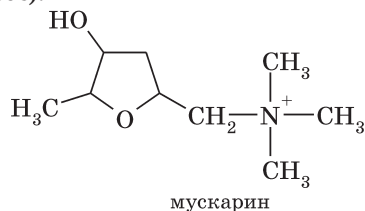


Стрихнін та бруцин містяться у чилібусі, або блювотних горішках (*Strychnos nux-vomica*) родини логанієві (Loganiaceae):



Стрихнін застосовують як отруту для гризунів.

Мускарін — одна з токсичних речовин червоного мухомору (*Amanita muscaria*) класу базидіальні гриби (Basidiomycetes):

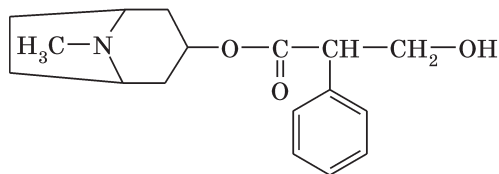


Тропан є основою тропанових алкалоїдів:



Гетероциклічні сполуки й алкалоїди

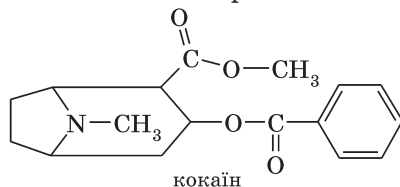
Атропін — одна з найсильніших отрут — міститься у беладоні звичайній (*Atropa belladonna*) родини пасльонові (Solanaceae):



атропін

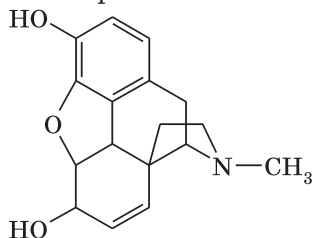
У дуже малих дозах його застосовують у медицині для розширення зіниць і для зменшення слино- та потовиділення.

Алкалоїд *кокаїн* — у листях коки, або кокаїнового куща (*Erythroxylon coca*), родини еритроксилові (Erythroxylaceae). Є небезпечним наркотиком:



кокаїн

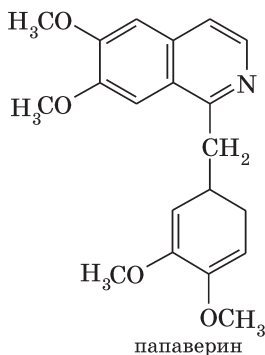
Алкалоїди опію містяться в маці снодійному (*Papaver somniferum*) родини макові (Papaveraceae). Це, насамперед, морфін, папаверин, а також кодеїн, тебаїн та інші. *Морфін* — це головний алкалоїд морфію, вперше був виділений з опію у 1804 р. французьким фармацевтом *Сегеном*. Відкритий першим серед алкалоїдів. Структуру вперше встановлено у 1925 р. англійським хіміком-органіком *Р. Робінсоном*:



морфін

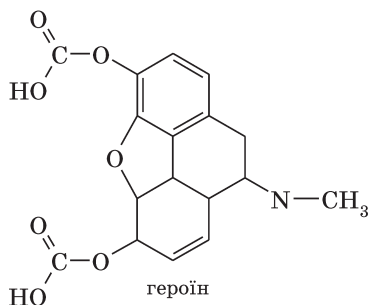
Морфін вперше було синтезовано *Маршаллом Гейтсом* у 1952 р. Як наркотичний анальгетик, його призначають хворим у випадках, коли не діють інші знеболювальні засоби.

Папаверин вперше було отримано з опію у 1884 р., а синтетично отримано — у 1910 р. Застосовується як спазмолітичний та судинорозширюючий засіб:

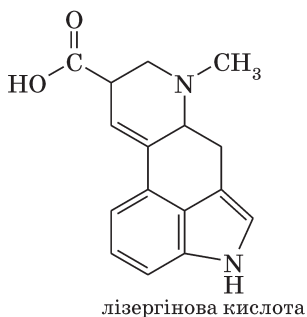


Наркотичні та анальгетичні властивості опію були відомі ще 6000 років тому. Однак окрім знеболюючої дії, яка зумовлена блокуванням нервових імпульсів у спинному мозку, алкалоїди опію впливають на різні ділянки головного мозку, призводячи до різних проявів: сонливості, помутніння свідомості, мінливості настрою від ейфорії до почуття тривоги і страху та інше. Поступове звикання призводить до психічної та фізіологічної залежності та до вживання доз, що зростають. Смерть настає внаслідок передозування та пригнічення дихального центру.

Синтетичне діацилпохідне морфіну *героїн* є сильнодіючим наркотиком. Він є більш сильним анальгетиком, ніж морфін, але викликає і більш сильне звикання, тому що проникає в мозок набагато швидше, де гідролізується до морфіну:

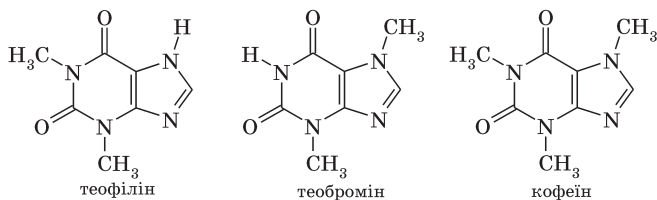


Алкалоїди споринні є продуктами гриба спориння пурпурова, або маткові ріжки (*Claviceps purpurea*), класу сумчасті гриби (*Ascomycetes*), котрий паразитує на пшениці. У їх основі — структура лізергінової кислоти:



З них у фармації застосовується *ерготамін* та *ергометрин*. *N, N'*-діетиламід лізергінової кислоти (*LSD*) є небезпечним наркотиком, що викликає галюцинації. Його вживання призводить до серйозних порушень психічної діяльності. *LSD* не міститься в ріжках, але його отримують синтетично з лізергінової кислоти.

Більш звичними для нас є *теофілін* (1,3-диметилксантин), який міститься в листі чаю, *теобромін* (3,7-диметилксантин), який міститься в бобах какао, та *кофеїн* (1,3,7-триметилксантин), який міститься в листі чаю, зернах какао та кави, а також у листі коки:



Дослід 9.2.1. Одержання (виділення) кофеїну з чаю

А. Екстракція кофеїну з чайного листа за допомогою води.

На велике годинникове скло помістіть приблизно 3 г чаю, покрийте іншим склом такої ж величини й обережно нагрівайте. Спочатку виділяються пари води, а потім переганяється кофеїн у вигляді блискучих безбарвних кристалів.

Цей дослід можна виконати й інакше.

Б. Екстракція кофеїну з чайного листа за допомогою хлороформу.

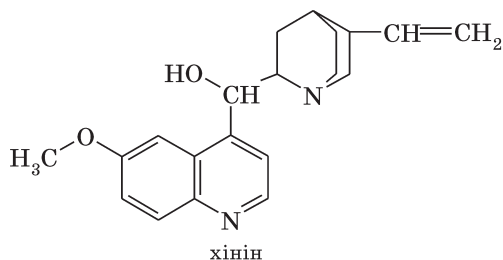
Як нам вже відомо, кофеїн міститься в листі чаю. Він розчиняється у гарячій воді, але значно краще розчиняється у хлороформі CHCl_3 . Для виділення кофеїну та інших речовин, що містяться в листі чаю, скористаємося рідинною екстракцією. З цією метою листя чаю будемо кип'ятити в воді. Це приводить до екстракції з них кофеїну та інших речовин.

Розчин охолодимо, потім струшуватимемо у ділильній воронці в суміші з хлороформом. Кофеїн переходить з води у хлороформ. Шар хлороформу разом з розчиненим у ньому кофеїном відділяється від водного шару. Зливаємо воду. Хлороформ обережно випарюємо і таким чином отримуємо в чистому вигляді розчинену в ньому речовину — кофеїн.

Кофеїн є стимулятором дихання. У разі вживання великих доз він викликає сонливість та галюцинації, також він має слабку сечогінну дію.

Гетероциклічні сполуки й алкалоїди

Хінін — міститься в корі різних видів, рас та гібридів хінного дерева, або цинхони, «хіни-хіни» (*Cinchona succirubra*, *C. calisaya*, *C. ledgeriana*, *C. officinalis*, *C. robusta*) та реміджії (Реміја) — рослин родини маренові (Rubiaceae). Є специфічним протималарійним засобом: хінна кора за часів Середньовіччя продавалася буквально грам за грам золота:



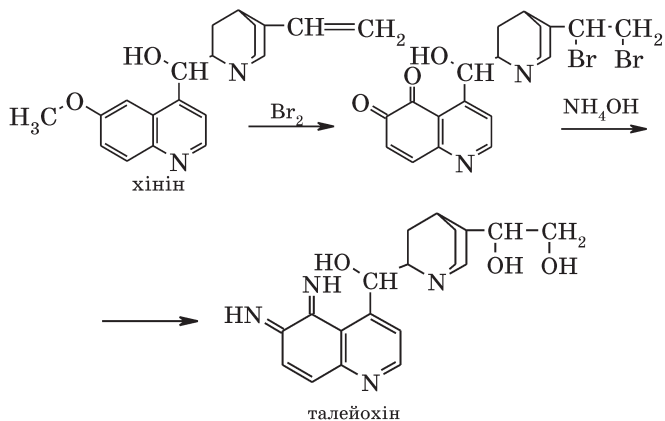
Хінін був виявлений у 1816 р. російським хіміком *I. Гізе*. Штучний синтез хініну є дуже складним, його було розроблено і здійснено тільки в 1944 р.

Дослід 9.2.1. Реакція хініну з бромною водою та амоніаком. Талейохінна проба

- 1% розчин хініну гідрохлориду;
- 10% розчин амоніаку NH_3 ;
- бромна вода.

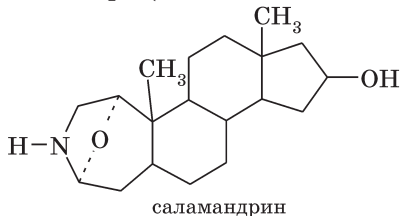
У пробірку вмістіть 1 краплю 1% розчину хініну гідрохлориду, 5 крапель води і 2 краплі насиченої бромної води. Суміш перемішайте і додайте 1 краплю 10% розчину амоніаку NH_3 . Спостерігайте поступову появу *смагдово-зеленого забарвлення* розчину. У результаті окиснення хініну бромною водою і подальшої конденсації продукту окиснення з амоніаком утворюється талейохін:

Цікава органічна хімія

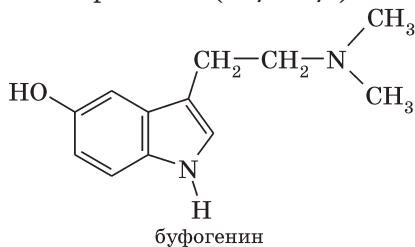


Ця реакція є загальною реакцією на хінін та його похідні.

До тваринних алкалоїдів належать саламандрин (Salamandra salamandra):



та буфогенин сірої жаби (*Bufo bufo*):



Розділ 10. БІООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

10.1. ВУГЛЕВОДИ

Згідно із сучасними поглядами в органічній хімії, **вуглеводами** називають групи природних та синтетичних поліфункціональних сполук, що містять альдегідну або кетонну групу та кілька гідроксильних груп і за своєю хімічною будовою є альдегідо- або кетопохідними багатоатомних спиртів. Назва «*вуглеводи*» походить від того, що їх склад у багатьох, але не в усіх випадках, описується формулою $C_m H_{2n} O_n$, або $C_m (H_2O)_n$.

У природі вуглеводи утворюються рослинами та деякими мікроорганізмами у процесі фотосинтезу. Вміст вуглеводів у рослинах складає приблизно 80% від сухої маси, у тваринах — в середньому 1–2%.

В організмах рослин та тварин вуглеводи задіяні в багатьох процесах і виконують важливі функції: *енергетичну, структурну, захисну, пластичну, гідроосмотичну, опорну*.

Серед вуглеводів розрізняють:

1. Моносахариди

- *триози* C_3 ;
- *тетрози* C_4 (еритроза, треоза);
- *пентози* C_5 (арабіноза, ксилоза, рибоза);
- *гексози* C_6 (глюкоза, фруктоза);
- *вищі цукри* з кількістю атомів карбону 7 та більше.

2. Дисахариди

- *відновні* (мальтоза, лактоза, целобіоза);
- *невідновні* (сахароза).

3. Полісахариди

- *гомopolісахариди* (крохмаль, глікоген, целюлоза);
- *гетерopolісахариди* (гіалуронова кислота, гепарин).

Звичайно назви моно- та дисахаридів мають закінчення *-оза*. Назви за номенклатурою IUPAC у цьому класі сполук практично не застосовуються.

У цьому розділі доцільним є познайомитися з якісним елементним аналізом органічних сполук. *Якісний елементний аналіз* — це сукупність методів, що дозволяють встановити, з яких елементів складається органічна сполука. Для визначення елементного складу органічної речовини шляхом окиснення або мінералізації (сплавом з лужними металами) перетворюють на неорганічні з'єднання, які потім досліджують звичайними аналітичними методами. Основоположником якісного елементного аналізу органічних сполук є французький хімік *Антуан Лоран Лавуазьє*. Він на кількох прикладах (етиловому спирті, оливковій олії, воску та інших) у 1784 р. довів, що рослинні та тваринні речовини складаються з однакових елементів. Під час їх спалювання отримувалися переважно карбону (IV) оксид та вода. Базуючись на результатах цих дослідів, Лавуазьє дійшов висновку, що основними елементами «тваринних тіл» є карбон, гідроген та кисень, а іноді також нітроген та фосфор. А французький хімік *А. Фуркюа* у 1801 р. на основі цих же спостережень зробив узагальнюючий висновок: уся різноманітність «рослинних та тваринних тіл» виявляє близькі властивості саме тому, що вони складаються з невеликої кількості тих самих елементів.

Аналізи *Лавуазьє* не були точними, тому він не знайшов в оливковій олії та воску кисень, а в етиловому спирті його вміст виявився завищений на 20% (54,1% замість 34,8%). У подальшому аналітичні дослідження *Ж. Гей-Люсака*, *Л. Тенара*, *Я. Берцеліуса* та *Ю. Лібіха* дозволили визначити склад органічних сполук та встановити співвідношення елементів у них.

Дослід 10.1.1. Відкриття карбону і гідрогену в складі глюкози або цукру (основи якісного елементного аналізу органічних сполук)

- купрум (II) оксид CuO ;
- кристалічна глюкоза, цукор або інша органічна сполука;
- баритова вода;
- безводний купрум сульфат¹ CuSO_4 .

Метод виявлення вуглецю і водню в складі органічних сполук базується на реакції окиснення органічної речовини порошком купрум (II) оксиду. У результаті окиснення карбон, що входить до складу речовини, яка аналізується, утворює карбон (IV) оксид, а гідроген — воду. Якісно карбон визначається за утворенням білого осаду барію карбонату при взаємодії карбон (IV) оксиду з баритовою водою. Гідроген виявляється за утворенням кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синього кольору.

У пробірку помістіть порошок купрум (II) оксиду на висоту 10 мм, додайте рівну кількість органічної речовини (глюкози, цукру або іншої) та ретельно перемішайте.

У верхню частину пробірки помістіть невелику грудочку вати, на яку тонким шаром насипте білий порошок безводного купрум (II) сульфату. Будьте уважні! Якщо взяти надто великий шматочок вати, він поглине пари води, що виділяється, і посиніння (утворення кристалогідратів) може не відбутися.

Пробірку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою так, щоб один її кінець майже торкався вати, а інший — занурте у пробірку з 1 мл баритової води. Обережно нагрійте в полум'ї пальника спочатку *вер-*

¹ *Купрум сульфат* відпускається аптеками у вигляді порошку як бактерицидний, в'язучий засіб.

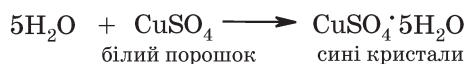
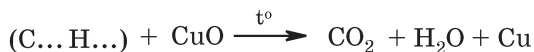
хній шар суміші речовини з купрум (II) оксидом, потім — нижній.

За наявності вуглецю спостерігається помутніння баритової води, обумовлене утворенням осаду барію карбонату BaCO_3 :



Після появи осаду пробірку з баритовою водою видалить, а пробірку з досліджуваною речовиною продовжуйте нагрівати доти, поки пари води не досягнуть безводого купрум (II) сульфату.

У присутності води спостерігається зміна забарвлення кристалів купрум (II) сульфату внаслідок утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Виявивши продукти CO_2 та H_2O , що утворилися, ми довели наявність у дослідженій речовині карбону та нітрогену. Адже ці елементи не містилися в доданому купрум (II) оксиді, тож могли знаходитися тільки в органічній сполуці, що була взята для аналізу.

Цей же принцип є основою кількісного елементного аналізу з тією різницею, що беруть певну кількість досліджуваної речовини, а також визначають кількість CO_2 та H_2O , що утворюються. На основі отриманих даних обчислюють відсотковий вміст карбону та гідрогену в сполуці, що досліджували. Потім, визначивши молекулярну масу сполуки, вираховують її найпростішу елементарну формулу.

Загальною реакцією на моно-, ди- та полісахариди є кольорова реакція Моліша:

Дослід 10.1.2. Кольорова реакція Моліша

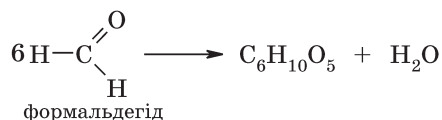
- кристалічна глюкоза;
- цукор;
- крохмаль;
- фільтрувальний папір;
- спиртовий розчин резорцину або тимолу¹;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

У пробірку наливаємо 1 мл води і додаємо кілька крупинок цукру, глюкози, крохмалю або дрібні клаптики фільтрувального паперу. Потім — 2–3 краплі спиртового розчину резорцину або тимолу.

Пробірку струшуємо, потім нахилиємо й обережно по стінці приливаємо 1–2 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Пробірку закріплюємо у вертикальному положенні. Важка кислота опуститься на дно пробірки, не змішуючись із водяним шаром, а на її межі з водою з'явиться яскраве красиве кільце — *червоне, рожеве* або *темнофіолетове*, котре зумовлене утворенням продукту конденсації.

Синтез вуглеводів поза організмом вперше було здійснено російським хіміком *О. М. Бутлеровим* у 1861 р., і тоді ж ним запропонована реакція для отримання суміші вуглеводів (за його визначенням — «*формози*») з формальдегіду під час дії на нього кальцію гідроксиду:



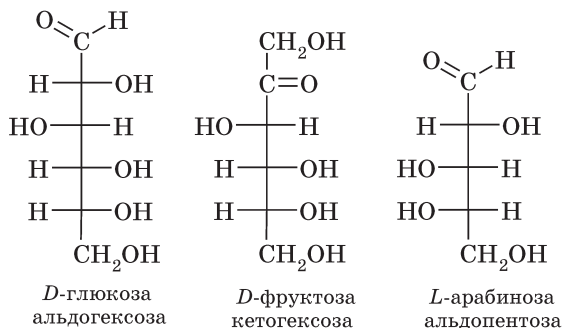
Бутлеров обробляв формальдегід або його полімер — параформ — вапняною водою й одержав світло-жовтий, солодкий сироп, схожий за хімічним складом на глюкозу і названий ним *формозою*, яка виявилася складною сумішшю різних цукрів.

¹ Відпускається аптеками як антисептичний засіб.

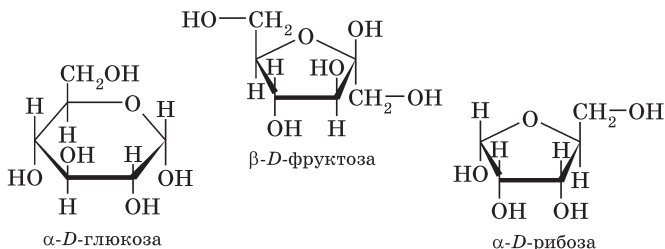
Ця реакція є складною, протікає через низку проміжних стадій, аутокаталітична (сама себе каталізує) і прискорюється під дією ультрафіолетового випромінювання.

МОНОСАХАРИДИ

Моносахариди поділяють з урахуванням довжини вуглецевого ланцюгу на *триози*, *тетрози*, *пентози*, *гексози*, *гептози* та інші, а також за характером оксогруп — на *альдози* (альдегідна група) та *кетози* (кетонна група). Найбільш поширеними в рослинах та тваринах є гексози та пентози¹:



Вони можуть існувати в лінійній (наведено вище) або у циклічній формі:



¹ Позначки *D*- та *L*-, що присутні в назвах моносахаридів, вказують на конфігурацію асиметричного атома карбону, максимально віддаленого від альдегідної або кетогрупи: *L* — від *levo* (ліво), *D* — від *dextro* (право). *L*-конфігурації завжди є дзеркальним відображенням відповідних *D*-конфігурацій.

Біоорганічні сполуки

За своїми фізичними властивостями моносахариди є твердими кристалічними речовинами, гігроскопічними, легкокорозинними у воді, важко розчинними в етиловому спирті та практично нерозчинними в діетиловому етері, бензені, діоксані. Розчини моносахаридів, як правило, солодкі на смак і мають нейтральну реакцію.

Внаслідок того, що моносахариди є поліфункціональними сполуками і містять альдегідну (або кетонну) групу та кілька гідроксильних груп, вони виявляють деякі з хімічних властивостей альдегідів (або кетонів), багатоатомних спиртів, а також циклічних напівацеталів: реакції відновлення та окиснення, утворення озонів, внутрішньомолекулярна дегідратація та інші.

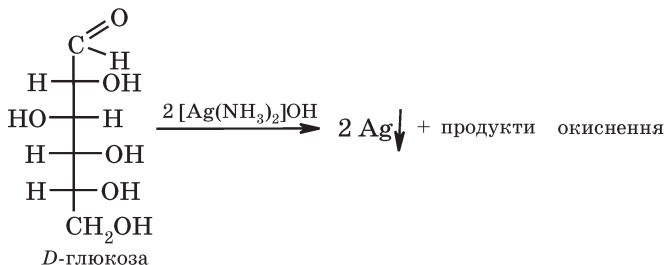
Зокрема альдози, наприклад, глюкоза (моносахариди, що містять альдегідну групу), як і альдегіди, дають реакцію «Срібного дзеркала».

Дослід 10.1.2. Реакція «Срібного дзеркала»

Взаємодія моносахаридів з аміачним розчином оксиду срібла

- реактив Толленса (дивись Дослід 7.1.2);
- кристалічна глюкоза.

У пробірку поміщаємо 5 крапель свіжоприготованого реактиву Толленса і декілька крупинок глюкози. Вміст пробірки нагріваємо на водяній бані при 60–70°C протягом 2–3 хвилин. Спостерігається виділення вільного срібла у вигляді дзеркального нальоту на стінці знежиреної пробірки.



Ця реакція є специфічною на альдозу і поновлюючі цукри.

Існує декілька способів виготовлення дзеркал, одним з них є виготовлення із застосуванням срібних солей, з яких срібло відновлюється за допомогою глюкози (або формальдегіду) й осідає на склі. Можна виготовити дзеркало, користуючись таким способом.

Дослід 10.1.3. Сріблення дзеркал

- аргентуму нітрат AgNO_3 ;
- 25% водний розчин амоніаку NH_3 ;
- сегнетова сіль.

Скло або скляний посуд, що призначені для покриття сріблом, ретельно знежирюють. Для сріблення готують два розчини — розчин А і розчин Б.

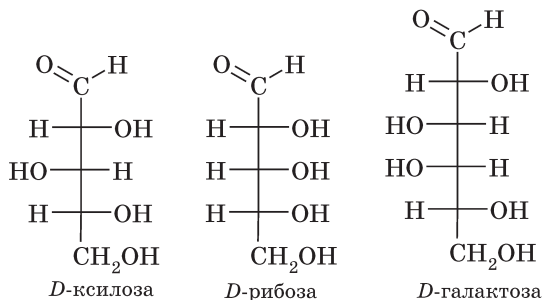
Розчин А: 10 г аргентуму нітрату AgNO_3 розчиняють у 50 мл води, додають по краплях 25% водний розчин амоніаку NH_3 під час помішування доти, доки темний осад, який утворюється, майже весь не розчиниться. Якщо підлитий надлишок амоніаку, то додають ще розчину аргентуму нітрату. Правильно приготований розчин має злегка коричневий колір. Розчину недовго дають відстоятися, фільтрують і розбавляють водою до 1 л.

Розчин Б: у 200 мл води розчиняють 20 г глюкози та 20 г сегнетової солі (виннокислий калій-натрій). До цієї рідини додають 8 г аргентуму нітрату AgNO_3 , який розчинили у 20 мл води. Суміш кип'ятять декілька хвилин і розбавляють водою до 1 л.

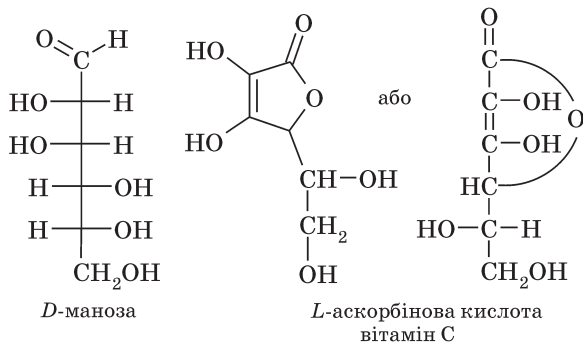
Скляну пластинку, яку потрібно посріблити, поміщають у кюветку і наливають по одній частині розчину А, а потім розчину Б. Кюветку ставлять у сушильну шафу або термостат з температурою 40–50°C. Негайно починає виділятися вільне срібло, що осідає на склі у вигляді дзеркала.

Біоорганічні сполуки

Під час розгляду моносахаридів слід звернути увагу на деякі їх цікаві представники.



D-ксилоза, або *деревний цукор*, є структурним фрагментом полісахариду ксилану, що міститься у деревині, соломі, соняшниковій лузі. *D*-ксилоза використовується як поживна речовина для росту кормових дріжджів, а також для синтезу спирту ксиліту, котрий застосовується у фармації як лікарський засіб. *D*-рибоза у циклічній формі входить до складу ДНК, ряду коферментів, глікозидів та антибіотиків. *L*-арабіноза міститься у деревині хвойних дерев, входить до складу рослинних камедів, зокрема гуміарабіку, або аравійської камеді, який отримують із синегальської акації (*Acacia senegalis*) родини бобові (Fabaceae), полісахаридів туберкульозної палички (*Mycobacterium tuberculosis*). *D*-галактоза входить до складу дисахариду лактози — молочного цукру.



D-глюкоза, *декстроза*, або *винний цукор*, — один із найпоширеніших у природі моносахаридів: у вільному стані він міститься у фруктах, рослинних соках, лімфі, крові та іншому; входить до складу дисахаридів (сахароза, лактоза) та гомополісахаридів (крохмаль, целюлоза, глікоген). Вона є основним джерелом енергії для більшості організмів. *D*-фруктоза, *левульоза*, або *плодовий, фруктовий цукор*, міститься у фруктах, меді, входить до складу олігосахаридів (сахароза, рафіноза) та полісахаридів (інулін). У три рази солодша за глюкозу.

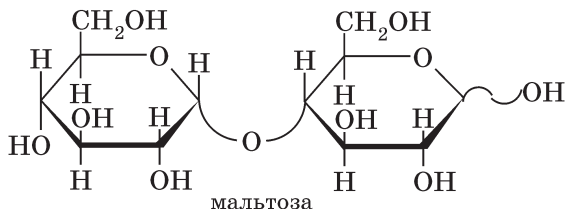
L-аскорбінова кислота, або *вітамін С* (γ -лактон-2,3-дегідро-*L*-гулонової кислоти), також є похідним моносахаридів (*L*-сорбози). Уперше була виділена у 1928 р. з апельсинового соку, у 1932 — з лимонного. Це водорозчинний вітамін, який міститься у багатьох овочах (паприці), ягодах (чорній смородині) та фруктах (лимо-нах), а також у молоці. Назва «аскорбінова кислота» зумовлена його профілактичною дією щодо цинги (від англ. *scorbut*, *scurvy*), відсутність аскорбінової кислоти знижує опір організму захворюванням на інфекційні хвороби та погіршує загоювання ран. Цікавим є той факт, що *L*-аскорбінова кислота синтезується в більшості рослинних та тваринних організмів і не синтезується у морських свинок, летючих мишей та приматів, включаючи людину.

ДИСАХАРИДИ

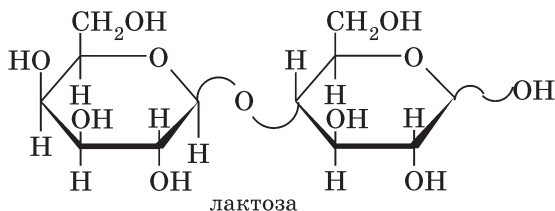
Дисахариди — це вуглеводи, молекули яких складаються з двох однакових або різних залишків моносахаридів, що з'єднані між собою глікозидним зв'язком. Розрізняють відновні (мальтоза, лактоза, целобіоза) та невідновні (сахароза) дисахариди.

Біоорганічні сполуки

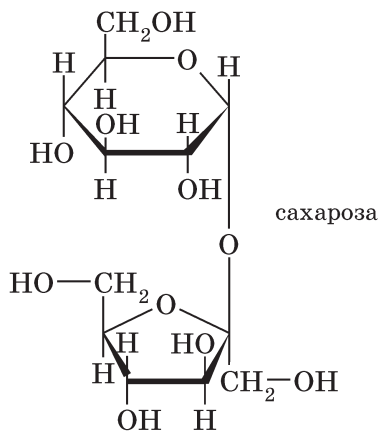
Розглянемо найбільш відомі та цікаві представники дисахаридів докладніше.



Мальтоза, або *солодовий цукор*, складається з двох залишків *D*-глюкози. Вона легко розчиняється у воді, робить водні розчини солодкими на смак. Назва «мальтоза» (від лат. *maltum* — «солод») походить від способу, яким її добувають, — з крохмалю під дією солоду: солод містить фермент амілази, котра розщеплює крохмаль з утворенням цього дисахариду. Мальтоза міститься у невеликих кількостях у деяких рослинах, а також у зернинах, що проростають.



Лактоза, або *молочний цукор*, складається із залишків *D*-галактози та *D*-глюкози. Назва «лактоза» походить від лат. *lactum* — молоко. У молоці її міститься 5%. Вона не гігроскопічна, тому її застосовують у фармації для приготування підсолоджуючих порошків, не піддається бродінню та має у 4–5 разів меншу солодкість, ніж сахароза, тому її застосовують у їжі в тих випадках, коли показана дієта з високим вмістом цукру.



Сахароза, тростинний або буряковий цукор, — складається із залишків *D*-глюкози та *D*-фруктози. Є безбарвною кристалічною речовиною, добре розчиняється у воді. Міститься в стеблах, коренях, бульбах та плодах рослин: 12–20% у цукровому буряці (*Beta vulgaris*) родини лободові (*Chenopodiaceae*), 14–26% у цукровій тростині (*Saccharum officinarum*) родини злакові (*Poaceae*), а також у соці клену цукрового (*Acer saccharum*) родини кленові (*Aceraceae*), соці цукрової пальми (*Arenga saccharifera*) родини пальмові (*Arecaceae*), кукурудзі, кавунах, динях. Під дією мінеральних кислот під час нагрівання сахароза гідролізується з утворенням суміші рівної кількості *D*-глюкози та *D*-фруктози, яку називають інвертним цукром. Природним інвертним цукром є мед.

Найчастіше ми стикаємося із сахарозою у вигляді цукру. Цукор, одержаний з цукрової тростини, почали використовувати ще до початку нової ери. Армія Олександра Македонського познайомилася з цукром як з «білим каменем, солодким, як мед» під час походу до Індії. Солодку речовину, що утворювалася під час застигання соку тростини, місцеві мешканці називали «сакхара».

Пізніше цукрова тростина потрапила до Південної Персії. Тростину роздавлювали кам'яними валами і здобутий сік упарювали до кристалізації цукру. Для очищення цукор розчиняли у воді, додавали молоко для надання білого кольору, впарювали, знімали піну та, охолоджуючи розчин, виділяли вже чистий цукор.

Ще пізніше цукрова тростина з'явилася в Єгипті. Там цукор отримували за іншою технологією: для очищення застосовували вапно (білки та деякі інші речовини коагулювали та випадали в осад, а органічні кислоти утворювали нерозчинні солі) та попіл (для того, щоб видалити надлишок вапна), а потім цукор, що утворювався, багато разів розчиняли, проціджували та випарювали. У X–XI сторіччях Єгипет та Сирія були основними виробниками цукру. Однак спочатку він був надто дорогим і застосовувався як ліки або рідкісний делікатес.

Під час другої подорожі до Америки (1493–1496) *Христофор Колумб* завіз цукрову тростину до Нового Світу. У Центральній та Південній Америці він швидко зайняв значні площі, і з XVI століття тростинний цукор почав надходити звідти до Європи. Споживання цукру зросло у XVII столітті, коли стало модним пити чай та каву.

Присутність цукру в буряковому соці була знайдена тільки в 1747 р. німецьким хіміком *Андреасом Сигізмундом Маркграфом*. У його роботі «Хімічні спроби добувати справжній цукор з рослин нашої країни» (1747) містяться описи дослідів добування цукру з буряку. *Маркграф* розповів про те, як за допомогою мікроскопу йому вдалося знайти кристали цукру в тонких зрізах коренів буряку. Але цим відкриттям не користувалися до 1801 р., коли німецький хімік і фізик *Франц-Карл Ахард* організував у Селезії невеликий завод із добування цукру з буряку. Потреба в промисловому добуванні бурякового цукру і створенні відповідних заводів

з'явилася тільки за умов континентальної блокади, яка була введена англійцями в період наполеонівських війн. Вона закрила ввезення тростинного цукру до Європи з Індії та Америки.

Окрім цукрової тростини та цукрового буряку, в різних частинах світу для добування цукру використовують свої, ендемічні рослини.

Клен цукровий, наприклад, росте у східній частині Північної Америки. Саме його листок є національним символом канадців. З кленового соку, виділення якого (так званий «плач рослин») у цукрового клену відбувається навесні, до цвітіння і до розпускання листя, окрім кленового цукру, в Канаді виготовляють також сироп, патоку та кленове пиво.

Цукрова пальма, або *пальма гомуті*, росте у вологих тропічних лісах Південно-Східної Азії, а її батьківщиною, очевидно, є Малайський архіпелаг. Культивують цукрову пальму зі старовини по всій тропічній Азії через сік, який одержують підсочуванням чоловічих суцвіть. Під час ферментації соку одержують вино, етиловий спирт та оцет. Сік пальми також застосовується місцевими мешканцями як лікарський засіб (разом з відваром коренів).

Із сахарозою можна провести низку цікавих дослідів, серед яких горіння цукру в присутності солей літію, обвуглювання цукру сульфатною кислотою, дослід «Фараонові, або чорні, змії», добування цукру та одержання штучного меду.

Дослід 10.1.5. Горіння цукру в присутності солей літію

- *кусковий цукор*;
- *сигаретний попіл або літію карбонат Li_2CO_3* .

Добре відомо, що якщо до шматочку цукру піднести запалений сірник або звичайний кусковий цукор узяти

щипцями і помістити в полум'я пальника, то він не горить, а тільки поступово починає плавитися і обуглюватися, але не займається. Якщо ж на шматок цукру покласти невелику кількість цигаркового попелу і знов піднести полум'я, то внаслідок прискорюючої дії літію на окислювальні процеси цукор займається і горітиме синьо-жовтим полум'ям з невеликим потріскуванням:



Це відбувається тому, що попіл тютюну містить сліди солей лужних металів, переважно карбонати, які каталізують¹ процес горіння. Вважають, що головна роль у цьому належить літію карбонату².

Дуже ефектним є дослід з обуглюванням цукру сульфатною кислотою.

Дослід 10.1.6. Обуглювання цукру сульфатною кислотою

- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 ;
- цукор або цукрова пудра.

Концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 , віднімаючи воду, обуглює багато органічних сполук, у тому числі й цукор.

Цей дослід слід виконувати так: 50 г цукру розтирають у ступці в пудру або використовують готову цукрову пудру. Її висипають у хімічну склянку, поставлену на блюдце, і вливають 5 мл дистильованої води.

¹ *Каталізаторами* називають речовини, здатні різко змінювати, зазвичай у бік підвищення, швидкість тих чи інших хімічних реакцій. Як приклад *гальмуючої* дії деяких елементів на швидкість реакції дивись *Дослід 10.3.5*.

² З цією ж метою для проведення досліді можна застосувати декілька крупинок хімічного реактиву — вуглекислого літію.

Масу добре перемішують, додають 25 мл концентрованої сульфатної кислоти і знову перемішують.

Через 1–1,5 хвилини суміш у склянці темніє, спучується і у вигляді рихлої маси підіймається над склянкою. Реакція супроводжується виділенням тепла.

Ефект реакції пояснюється тим, що одночасно з відщепленням від молекули цукру води та окисненням карбону в карбону (IV) оксиді утворюється сірчаний газ. Гази виділяються й виштовхують масу, що утворилася, зі склянки.

Не менш ефектним є дослід «Фараонові (чорні) змії». Цей дослід є безпечною заміною дослідів «Фараонові змії» (отримання роданистої ртуті), в якому застосовуються роданистий калій та нітратнокисла ртуть.

Дослід 10.1.7. «Фараонові (чорні) змії»

Назва дослідів «Фараонові змії», або «Чорні змії», походить від легенди про прокляття фараона, за яким людину скрізь переслідували отруйні змії. Дослід виконується на відкритому повітрі.

Суміш А	Суміш Б	Суміш В
NaHCO_3 2 г цукрова пудра 13 г	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5 г KNO_3 2,5 г цукрова пудра 7 г	подрібнене деревне вугілля 1,2 г цукрова пудра 8 г NH_4NO_3 4,5 г

У тарілку насипають конусом пісок і просочують його спиртом. Потім у центрі роблять пробіркою поглиблення і поміщають туди одну з трьох сумішей (А, Б або В) та підпалюють спирт. У випадку, наприклад, суміші А цукор при цьому перетворюється на карамель, а сода розкладається з виділенням карбону оксиду.

Біоорганічні сполуки

З маси починає виповзати товста темно-сіра змія, що звивається. Чим довше горить спирт, тим довше виходить змія. Тарілку слід поставити на цеглину.

Дослід 10.1.8. Добування цукру

Візьміть 500 г добре промитого цукрового буряку і протріть на терці. Одержану масу розітріть у фарфоровій ступці. Потім бурякову пасту перенесіть у колбу місткістю 1 л і сюди ж додайте 625 мл 15% скаламученого вапняного молока. Колбу закрийте пробкою і протягом декількох годин періодично струшуйте. Одержаний сік відіжміть через тканину або прес, а твердий залишок помістіть знову в колбу, підлийте до нього 400 мл холодної води і витримайте близько 3 годин. Потім масу знов відіжміть.

Обидві порції соку з'єднайте разом і через сік поволі пропустіть вуглекислий газ CO_2 . Відбудеться утворення кальцію карбонату CaCO_3 . Надалі сік відфільтруйте від цієї солі і піддайте очищенню пропусканням його через шар активованого вугілля. Вугілля знебарвить і знищить неприємний запах соку.

Одержаний безбарвний сік упарте в 5–8 разів і охолодіть. Для кращої кристалізації внесіть у вигляді приманки декілька крупинок цукрового піску. Кристали, що випали, відділіть від патоки. Якщо буряк має великий відсоток цукру, то з 500 г можна одержати близько 40 г чистого цукрового піску і деяку кількість солодкої патоки.

Дослід 10.1.9. Добування штучного меду

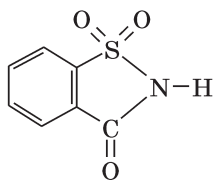
- *цукор;*
- *лимонна кислота.*

Приготуйте в конічній колбі 100 мл розчину цукру у вигляді негустого сиропу. Додайте до одержаного

розчину 1 г лимонної кислоти і нагрівайте суміш на водяній бані 40–45 хвилин. Густий і в'язкий сироп, що виходить при цьому, — це штучний мед. Для додавання йому аромату можна додати до нього півчайної ложки натурального меду.

Зосередимо ненадовго увагу на цікавих сполуках, які теж мають солодкий смак і часто застосовуються як замітники цукру. Першою такою речовиною був *сахарин*, який нині застосовується у вигляді натрієвої або кальцієвої солі.

У 1872 р. в лабораторії *Айра Ремсена* в Балтіморі (США) працював молодий російський емігрант *Фальберг*. Закінчивши синтез деяких похідних толуолсульфаміду, *Фальберг* пішов у їдальню, забувши вимити руки, а під час обіду відчув незвично солодкий смак булочки. Перевіряючи всі реагенти, які застосовувалися у синтезі, серед залишків у зливній чаші *Фальберг* знайшов викинутий ним напередодні проміжний продукт синтезу, який був дуже солодким. Речовину — імід *o*-сульфобензойної кислоти — назвали *сахарином*.



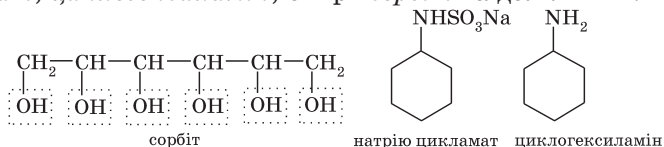
сахарин
імід *o*-сульфобензойної кислоти

Сахарин — це тверда речовина, приблизно в 550 разів солодша за тростинний цукор. За даними досліджень, водний розчин сахарину має солодкуватий смак навіть за розведення 1:1000000. Сахарин застосовується як смаковий замітник цукру для хворих на діабет, але слід зазначити, що сахарин не є поживною речовиною, тому він не може замінити цукор. З організму він виводиться нирками в незміненому вигляді.

Біоорганічні сполуки

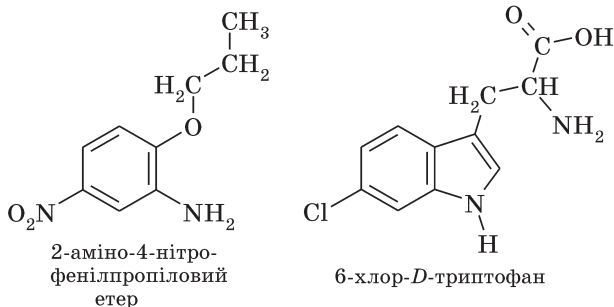
Аспартам — речовина, що рекомендується для вживання хворим на діабет та огрядним людям, у 100–200 разів солодша від сахарози. Він не залишає після себе гірко-металевого присмаку, властивого сахарину. Солодкий смак аспартаму було відкрито в 1965 р. випадково. Хімік, що працював з цією речовиною, відкушував заусенець і відчув солодкий смак. Аспартам є безбарвними кристалами, добре розчинними у воді. Це білок. Він засвоюється організмом людини й є джерелом потрібних йому амінокислот. Аспартам не стимулює утворення зубного карієсу, а його засвоєння не залежить від вироблення організмом інсуліну.

Іншими солодкими речовинами є *натрію цикламат*, *циклогексиламін*, спирт *сорбіт* та деякі інші:



Сорбіт широко використовується як замітник цукру хворим на діабет. Певний час використовували також натрію або кальцію цикламат, який в організмі може легко перетворюватися на канцероген циклогексиламін, тому нині застосування цикламатів заборонено.

Серед солодких речовин є сполуки з різноманітною структурою. Наприклад, *2-аміно-4-нітрофенілпропіловий етер* та *6-хлор-D-триптофан* у багато разів солодші за сахарозу.



Дипептид аспарагінової кислоти та фенілаланіну в 200 разів солодший за сахарозу, а поліпептид *монелін*, який було виділено з плодів тропічної рослини *Dioscoreophyllum cumminsii*, — в 3000 разів.

Відомий ще «свинцевий цукор» — це ацетат плюмбуму $Pb(CH_3COO)_2$. «Свинцевий цукор» має солодкий смак, але це *сильна отрута*.

ПОЛІСАХАРИДИ

Полісахариди — це сполуки, які за своєю хімічною структурою є полімерами і містять більше десяти моносахаридів, з'єднаних глікозидними зв'язками. До полісахаридів належать крохмаль, глікоген, целюлоза, хітин, інулін та інші. Розрізняють *гомopolісахариди*, до складу яких входять залишки тільки одного моносахариду, та *гетерopolісахариди*, що складаються з різних моносахаридних одиниць.

Крохмаль — рослинний гомopolісахарид. У зелених рослинах крохмаль є продуктом фотосинтезу. Він утворюється у вигляді специфічних за розміром, формою та структурою для різних видів рослин крохмальних зернин у листі, зелених стеблах, плодах та зернинах (кукурудза, пшениця), а також відкладається в коренях, бульбах (картопля) та насінні.

Крохмаль утворений із залишків α -D-глюкози і складається з двох фракцій — лінійного полісахариду амілози (15–30%) та розгалуженого полісахариду амілопектину (70–85%).

Амілоза розчинна у воді, з йодом утворює чисто синє забарвлення. Їх молекулярна маса від 4000 до 50000. В *амілопектині* глюкозні залишки в кожному ланцюзі пов'язані між собою 1,4-глікозидними зв'язками, на кшталт намистин у намисті, а ці ланцюги поєднані між собою 1,6-глікозидними зв'язками. Амілопектин сильно

набухає в гарячій воді, але не розчиняється. Молекулярна маса амілопектину більша 500000, з йодом він утворює червоно-фіолетове забарвлення. Фрагменти *D*-глюкози, з яких побудований крохмаль, утворюють молекули, закручені по спіралі так, що глюкозні шестикутники утворюють довгий циліндровий канал. Розмір внутрішньої порожнини спіралі¹ дозволяє розмістити в ній молекулу йоду. Йод проникає в цей канал і перетворюється в ньому на лінійні аніони, які відривають від фрагментів глюкози електрони і вишиковують довгим ланцюжком:



Так утворюється структура (комплекс), яка має синє забарвлення. На цій властивості крохмалю базується його використання у фармацевтичному аналізі як індикатора.

Дослід 10.1.10. Якісна реакція на крохмаль

- 0,5% розчин крохмального клейстеру;
- розчин йоду I_2 у калію йодиді KI^2 .

У пробірку помістіть 5 крапель 0,5% розчину крохмального клейстеру і 1 краплю розчину йоду I_2 в калію йодиді KI . Спостерігається поява фіолетового забарвлення розчину.

Припускається, що крохмаль з йодом утворює сполуки-включення (клатрати), забарвлені в характерні кольори — *синій* для амілози і *червоний* для амілопектину. Молекули амілози, як було зазначено, в цих

¹ У кожному витку спіралі міститься шість залишків глюкози.

² Аптеками відпускається розчин Люголю, який можна застосувати при проведенні цього дослідю. Розчин Люголю містить: йоду 1 г, калію йодиду 2 г та води 17 г.

комплексах утворюють довкола молекули йоду спіраль, кожний виток якої містить 6 залишків глюкози. Під час нагрівання забарвленого розчину крохмалю з йодом забарвлення зникає, а під час охолодження з'являється знов, і пов'язане, очевидно, з розкручуванням спіралі амілози.

Нагрівання сухого крохмалю до 25°C, або частковий гідроліз в присутності мінеральної кислоти, приводить до утворення *декстринів*. Декстрини — це полісахариди, молекули яких менші за молекули крохмалю. Декстрини розчинні у воді, застосовуються для приготування солодких сиропів та клею для поштових марок.

Дослід 10.1.11. Одержання з крохмалю патоки. Кислотний гідроліз крохмалю

- крохмальний клейстер;
- крейда;
- розчин йоду I₂;
- 10% розчин сульфатної кислоти H₂SO₄;
- 10% розчин натрію гідроксиду NaOH;
- 2% розчин купруму (II) сульфату CuSO₄.

Приготуйте півстакана крохмального клейстеру, додайте до нього 1–2 чайні ложки 10% розчину сульфатної кислоти H₂SO₄. Суміш клейстеру з кислотою поставте кип'ятитися, потроху доливаючи воду у міру її випаровування. Час від часу беріть проби рідини і капайте на них розбавленим йодним розчином. У міру гідролізу крохмалю колір проб мінятиметься. Утвориться гама кольорів, що починається з синього та, проходячи через фіолетову, фіолетово-червону, червоно-буру та червоно-оранжеву, закінчується світло-жовтим забарвленням. Нагрівання можна припинити,

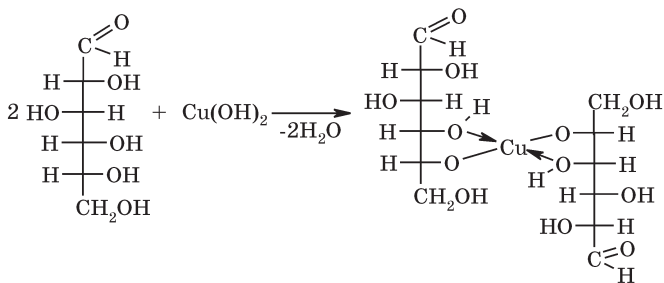
Біоорганічні сполуки

коли від додавання йоду забарвлення майже перестане з'являтися. Можна прокип'ятити суміш ще декілька хвилин для повного закінчення процесів.

Після кип'ятіння рідину треба трохи охолодити і додати в неї при перемішуванні близько 10 г порошку крейди, щоб повністю нейтралізувати сульфатну кислоту H_2SO_4 . Під час реакції кислоти з крейдою відбувається спінення суміші. Коли спінення припиниться, одержану жовтувату рідину треба випарувати на слабкому вогні приблизно на $2/3$, а потім ще в гарячому вигляді профільтрувати через декілька шарів марлі.

Профільтровану рідину слід випарувати ще раз, але тепер уже на водяній бані, щоб суміш не підгоріла. При цьому виходить густа солодка патока, основу якої складає глюкоза.

Для того, щоб пересвідчитися в наявності глюкози, можна скористатися реакцією відновлення Cu^{2+} . Для цього в пробірку додайте 8 крапель 10% розчину натрію гідроксиду NaOH та 1 краплю 2% розчину купрум(II) сульфату CuSO_4 . Спостерігається утворення прозорого розчину *комплексної солі* купрум(II) з глюкозою *синього кольору*:



Процеси, що відбуваються в досліді, мають назву *кислотного гідролізу* крохмалю.

Дослід 10.1.12. Дія слини на крохмаль¹. Ферментний гідроліз крохмалю.

Амілази (α - та β -амілаза) є ферментами, які гідролізують крохмаль з утворенням суміші розгалужених та нерозгалужених олігосахаридів та відщепленням від нерозгалужених гомополісахаридних ланцюгів залишків мальтози. Вони синтезуються в підшлунковій та слинних залозах і є компонентами слини та кишкового соку.

Під час неповного кислотного або ферментного гідролізу крохмалю утворюється низка декстринів (амілодекстрин, мальтодекстрин, еритродекстрин та інші), які утворюють із йодом різне забарвлення — починаючи від синього і закінчуючи безбарвним. Для того, щоб отримати таку гаму кольорів, проводять гідроліз крохмалю в часі (дивись *Дослід 10.1.11*).

- слина;
- 1% водний розчин крохмалю;
- оцет CH_3COOH ;
- питна сода NaHCO_3 ;
- розчин йоду I_2 .

Зберіть у пробірку приблизно 0,5 мл слини і розбавте її холодною кип'яченою водою в 10 разів. Приготуйте дуже рідкий крохмальний клейстер (1/4 чайної ложки крохмалю на склянку води). Аптечну настоянку йоду I_2 розбавте водою в 20 разів. А також розчиніть половину чайної ложки питної соди NaHCO_3 в десяти ложках води.

Пронумеруйте 10 пробірок. У всі пробірки налейте приблизно 5 мл клейстеру. У пробірки №1, №4 та №7 додайте по п'ять крапель оцту CH_3COOH , а в пробірки

¹ Дослід 10.1.12 також можна застосувати під час розгляду функцій білків як ферментів.

№2, №5 та №8 — стільки ж розчину соди. У решту пробірок додайте по 5 крапель чистої води.

Вміст усіх пробірок перемішайте і в кожную внесіть по 10 крапель розбавленої слини.

Через 10 хвилин у пробірки №1, №2 та №3 додайте 1–2 краплі розчину йоду I_2 і перемішайте суміш. Спостерігайте за зміною забарвлення. Ще через 15 хвилин додайте таку ж порцію розчину йоду в пробірки №4, №5 та №6, а ще через 10 хвилин — у решту пробірок. Крохмаль і декстрини дають різне забарвлення з йодом, ми вже бачили це в Досліді 10.1.11. Регулярно оглядайте вміст пробірок. У міру руйнування крохмалю амілазою колір міняється. Зміна забарвлення буде такою ж, як і під час гідролізу із сульфатною кислотою H_2SO_4 , але реакція пройде швидше і без нагрівання. Таким чином, можна судити не тільки про хід розпаду крохмалю, але і про те, яке середовище — кисле, нейтральне або лужне — більш сприяє цьому процесу.

Дослід 10.1.13. Утворення крохмалю в процесі фотосинтезу¹

Фотосинтез — це процес утворення вищими рослинами, водоростями та фотосинтезуючими бактеріями складних органічних речовин, необхідних для життєдіяльності як самих рослин, так і всіх інших організмів, з простих сполук (наприклад, карбону (IV) оксиду та води) за рахунок енергії світла, яка поглинається хлорофілом та іншими фотосинтетичними пігментами. Фотосинтез є *єдиним* біологічним процесом, який проходить зі збільшенням вільної енергії системи. Усі інші (за винятком хемосинтезу) здійснюються за рахунок потенційної енергії, що запасається в продуктах фото-

¹ Дослід 10.1.13 може бути застосований на інтегрованих заняттях з хімічних та біологічних дисциплін.

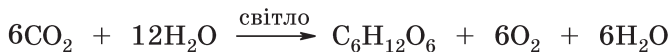
синтезу. Рівняння фотосинтезу в загальному вигляді має вигляд:



У реакціях фотосинтезу у вищих зелених рослин, водоростей (багатоклітинних — зелених, бурих, червоних, а також одноклітинних — евгленових, динофлагеллят, діатомових) донором гідрогену та джерелом кисню, що виділяється, є вода, а не карбону (II) оксид (як часто помилково вважають), а основним акцептором атомів гідрогену і джерелом вуглецю — вуглекислий газ. За використання у фотосинтезі тільки CO_2 і H_2O утворюються вуглеводи. Це встановлено за результатами досліджень *Корнеліса ван Ніля* зі Стендфордського університету наприкінці 30-х — на початку 40-х років XX століття (1941), який ще студентом-дипломником досліджував метаболізм різних фотосинтетичних бактерій. Ця ідея була підтверджена пізніше, коли дослідники, використавши важкий ізотоп кисню ($^{18}\text{O}_2$), прослідкували шлях кисню від води до газоподібного стану:



Таким чином, для водоростей або зелених рослин, у яких вода є донором електронів, сумарне рівняння фотосинтезу записується так:



Це найточніше підсумкове рівняння фотосинтезу: з нього додатково видно, що вода в процесі фотосинтезу не тільки використовується, але й утворюється.

За допомогою досліду 10.1.13 можна довести, що:

1) в процесі фотосинтезу відбувається утворення вуглеводів, зокрема крохмалю;

2) цей процес відбувається тільки за умови освітлення.

Біоорганічні сполуки

- насичений розчин калію або натрію бікарбонату K_2CO_3 , Na_2CO_3 ;
- 10% розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 ;
- 96% етиловий спирт C_2H_5OH ;
- розчин йоду I_2 в калію йодиді¹ KI.

Листок примули, узамбарської фіалки або іншої кімнатної рослини, що утримувалася 3–4 дні в темряві, відріжте з довгим черешком, і кінець черешка одразу ж занурте в маленький циліндр або скляночку з водою. Половину поверхні листа закрийте щільним чорним папером, і циліндр або скляночку з листком помістіть під скляний ковпак, простір якого насичений вуглекислим газом.

Для цього в окрему склянку з розчином K_2CO_3 або Na_2CO_3 в потрібний момент додайте невелику кількість розчину сульфатної кислоти. Потім відкриту частину листа освітлюйте протягом 1,5 годин лампою потужністю 100 Вт з відстані приблизно 30 см.

Після цього листок примули вийміть з-під ковпака, чорний папір зніміть і листок занурте на 1–2 хвилини в киплячу воду (білки згортаються, що полегшує подальше знебарвлення листа). Для знебарвлення лист занурте в гарячий спирт (*зі всіма обережностями*: колба зі спиртом підігрівається на водяній бані), після чого його промийте водою.

Відмитий від спирту листок занурте на деякий час у розчин йоду I_2 в калії йодиді KI. У результаті освітлена частина листа, внаслідок синтезу в ній крохмалю, швидко набуває *темно-синього*, майже *чорного* забарвлення; затемнена частина листа залишається білою або злегка жовтуватою.

¹ 0,2 г йоду I_2 та 0,4 г калію йодиду KI розчиняються в 100 мл дистильованої води, або застосовується готовий розчин Люголю.

Дослід 10.1.14. Виділення кисню в процесі фотосинтезу¹

Процес фотосинтезу, що супроводжується поглинанням CO_2 і виділенням O_2 , можна спостерігати, якщо інтенсивно освітлювати листя водної рослини елодеї канадської² (*Elodea canadensis*) родини водокрасових (Hydrocharitaceae) — зручного об'єкту для таких дослідів.

Місткість з елодеєю насичують карбону (II) оксидом — для цього у воду можна додати невелику кількість (на кінці шпателя) калію або натрію бікарбонату K_2CO_3 , Na_2CO_3 . Потім всю масу елодеї поміщають під скляну воронку (достатнього розміру), занурену у воду. На звужений кінець воронки поміщається перевернута отвором донизу пробірка, наповнена водою.

Елодею освітлюють лампою в 100 Вт, розташованою на відстані 20–30 см. За 5 годин за такого освітлення повинно виділитися 16–20 мл газу, який збирається в пробірці, витісняючи воду.

Для того, щоб довести, що в процесі фотосинтезу утворюється кисень O_2 , пробірку, як тільки вона виявилася заповненою газом, знімають з воронки, перевертають і швидко опускають у неї тліючу лучину або сірник, що слабо горить, які яскраво спалахують, вказуючи на присутність кисню.

Дослід краще ставити (починати) за кілька годин до початку заняття, а завершувати наприкінці заняття.

¹ Дослід 10.1.14 може бути застосований на інтегрованих заняттях з хімічних та біологічних дисциплін.

² Елодея канадська — рослина, поширена в стоячих водоймах із чистою водою, зокрема і на території Харківської області. Завезена до Європи в 1836 р., елодея одержала неофіційну назву «водяна чума» за здатність, розмножуючись вегетативно (були завезені тільки жіночі рослини), швидко заповнювати водоймища і витісняти з них інші види водних рослин. Елодея розповсюдилася також і в країнах Південної півкулі — Австралії та Новій Зеландії.

Біоорганічні сполуки

Таким чином можна:

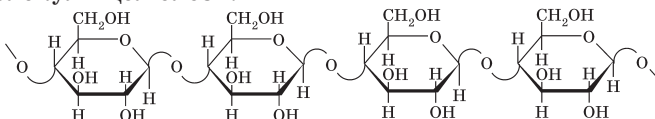
- 1) спостерігати виділення пухирців газу;
- 2) пересвідчитися, що газ, який виділяється, є саме киснем O_2 .

Іншими полісахаридами, що ми розглянемо, є:

Глікоген, або *тваринний крохмаль*, — гомополісахарид тваринного походження, один із наважливіших джерел енергії для тваринних організмів. За хімічною структурою він подібний до амілопектину крохмалю, але має більш розгалужені молекули. Молекулярна маса глікогену — 4000000. Він побудований із залишків α -D-глюкози. Найбільша кількість глікогену в організмі тварин міститься в печінці (2–7%) та скелетних м'язах (0,5–2%). Зазвичай він утворює внутрішньоклітинні гранули.

Целюлоза, або *клітковина* (від лат. *cellula* — клітинка), — високомолекулярний полісахарид, один з найбільш поширених гомополісахаридів. Є основним компонентом оболонки рослинних клітин, надає механічної міцності рослинним тканинам. За винятком жуйних тварин, целюлоза не перетравлюється в шлунково-кишковому тракті ссавців, у тому числі й людини.

Подібно до амілази, целюлоза є довгим нерозгалуженим ланцюгом глюкозних залишків, що поєднані 1,4-глікозидними зв'язками. На відміну від амілази, яка містить α -1,4-глікозидні зв'язки, целюлоза містить β -1,4-глікозидні зв'язки. Загальна кількість залишків D-глюкози складає 10000 і більше (від 2500 до 12000). Молекулярна маса целюлози становить від 100000 до 570000 (за деякими даними — до 1–2 млн) або 500000 для очищеної. Нижче наведено структуру фрагмента молекули целюлози:



Ми зустрічаємося з целюлозою в очищеному вигляді при користуванні ватою або фільтрувальним папером. Окрім очищеної целюлози, застосовують її похідні — нітрати, ацетати та інші, які є лікарськими засобами, вибуховими речовинами, а також застосовуються для виготовлення штучних тканин, пластичної маси та плівки, є компонентами фотоплівок тощо. Зі зрозумілих причин, досліди, в яких як проміжний або кінцевий продукти утворюються вибухонебезпечні нітрати целюлози, до книги включені не були.

Целюлозу використовують для виготовлення паперу, першість винаходу якого приписують китайцю Цай Луню, який жив за часів Другої Ханьської династії — близько 105 р. н.е., але це є дискусійним питанням. Спочатку папір виготовляли з волокон молодого бамбука (*Bambusa glaucescens*) — рослини родини злакових (Poaceae). У XIII–XIV століттях сировиною для виробництва паперу стала деревина. За наших часів для вилучення целюлози деревні тріски піддають варці у водному розчині кальцію гідросульфіту $\text{Ca}(\text{HSO}_3)$ (та інших гідросульфітів) або у водному розчині натрію гідроксиду NaOH і натрію сульфіді Na_2S , під тиском і за температури близько 170°C . Тріски розпадаються на дрібні пучки волокон целюлози, а домішки переходять у розчин. У цій операції намгаються якмога більш повно видалити з целюлози лігнін, через присутність якого папір під дією світла жовтіє і стає ламким. Потім целюлозу промивають водою, видаляючи всі реагенти та домішки, і вибілюють за допомогою хлору Cl_2 або кальцію оксохлорату $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, розмелюють, змішують із проклеюючими речовинами і наповнювачами (казеїновим клеєм, латексом, каоліном, крохмалем, фарбою та ін.). Потім із паперової маси видалається вода, маса пресується, висушується і розгладжується. І нарешті — змотується в рулони і розрізається.

Цікавий дослід з відкриття лігніну в папері можна провести за допомогою *лігнінової проби*.

Дослід 10.1.15. Лігнінова проба

- *аніліну гідрохлорид*¹;
- *фільтрувальний папір*;
- *газетний папір*.

У деревині целюлоза міститься в комплексі з геміцелюлозами та лігніном. Газетний папір виготовляється з кашки, яка утворюється при тонкому подрібненні деревини в спеціальних апаратах, тому вона містить *усі складові частки деревини*. На відміну від газетного, фільтрувальний папір є очищеною целюлозою, без домішок лігніну. Доведемо присутність у ньому лігніну.

На шматочки газетного і фільтрувального паперу за допомогою скляної палички нанесіть по 1 краплі хлоридної солі аніліну. Забарвлення фільтрувального паперу, що складається практично з чистої целюлози, не змінюється. На газетному папері, що містить, окрім целюлози, *лігнін* (при цьому папір набуває жовтого кольору), миттєво з'являється *жовто-оранжева пляма*. Фільтрувальний папір не дає такої реакції.

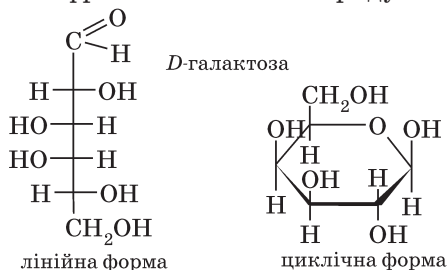
Лігнінова проба заснована на взаємодії первинних ароматичних амінів з ароматичними альдегідами, що утворюються в результаті кислотного гідролізу лігніну.

Целюлоза застосовується для виготовлення штучних волокон. Перший спосіб отримання штучних волокон було винайдено в 1891 р. французом *Ілером де Шардонне*. Він пронітрував відходи бавовни і розчинив

¹ Його одержують, розчинивши кілька крапель аніліну в 5 % розчині хлоридної кислоти.

одержаний целюлози динітрат у суміші спирту з ефіром. Під час продавлювання такого розчину через тонкі отвори і подальшого застосування розчинника вдалося одержати нитку. Так званий шовк Шардонне, який стали виготовляти на дослідному виробництві в Безансоні з 1896 р., дуже легко займався і до того ж дорого коштував. Тому він не отримав визнання. Згодом з'явилися інші, більш зручні штучні тканини на основі целюлози.

Агар — є найціннішим природним продуктом, невеликі кількості якого додають розчину властивості студня. На студень розбавлений (приблизно 1%) водний розчин агару перетворюється за охолодження вже до 32–39°C. Желатин, наприклад, утворює студень лише при +5°C. Агар має складну структуру. Як речовина полісахаридної природи, він містить довгі ланцюги, що складаються з фрагментів моносахариду галактози:



Молярна маса агару досягає 20000–150000 г/моль.

Агар одержують з філофори ребристої (*Phyllophora neurosa* відділу червоні водорості (Rhodophyta), з якої колись виділяли йод. Агар також міститься в червоній водорості анфельції складчастій (*Ahnfeltia plicata*, що росте в Білому морі і на Далекому Сході. Просушені водорості промивають водою й обробляють хлоридною кислотою HCl, а потім одержану суміш нейтралізують натрію гідроксидом NaOH і випаровують у спеціальних казанах декілька годин. Агар застосовують при виробництві мармеладу, желе, джемів, варення, морозива,

деяких сортів цукерок, косметичних кремів і зубних паст. Агар абсолютно нешкідливий, оскільки людський організм його не засвоює через відсутність відповідних ферментів.

Завершуючи огляд полісахаридів, зупинимося на *хітині* — тваринному гомополісахариді, побудованому з залишків N-ацетил-D-глюкозаміну. Хітин — складова (приблизно 30%) кутикулярного скелету, що є продуктом секреції епідермальних клітин членистоногих (Arthropoda), а також входить до складу клітинної оболонки більшості грибів.

10.2. ЛІПІДИ

Ліпіди (від. грецьк. *lipos* — «жир»), або **жироподібні речовини**, — це клас природних органічних сполук (головним чином похідних вищих аліфатичних карбонових кислот та спиртів), характерною ознакою яких є нерозчинність у воді та інших полярних розчинниках та здатність до розчинення в неполярних рідинах (діетиловому етері, тетрахлорметані та інших).

Дослід 10.2.1. Розчинність жирів

- рослинна олія (соняшникова, кукурудзяна);
- етиловий спирт C_2H_5OH ;
- бензол C_6H_6 ;
- хлороформ $CHCl_3$.

Як було зазначено, характерною властивістю жирів є їх нерозчинність у воді і гарна розчинність у багатьох органічних розчинниках. Проведемо дослід, за допомогою якого ми дослідимо цю властивість.

У чотири пробірки відмірюємо по 0,2–0,3 мл рослинної олії, потім у першу пробірку додаємо 5 мл води,

в другу — 5 мл етилового спирту C_2H_5OH , в третю — 5 мл бензолу C_6H_6 , в четверту — 5 мл хлороформу $CHCl_3$.

Вміст усіх пробірок енергійно струшуємо. У першій пробірці олія та вода швидко розділяються на два шари, у другій пробірці утворюється мутний розчин, внаслідок недостатньої розчинності олії в спирті, в третій і четвертій пробірках утворюються прозорі розчини.

Ліпіди містяться в усіх клітинах живих організмів і беруть участь у різних фізіологічних та біохімічних процесах; виконують важливі функції як акумулятори та постачальники енергії, компоненти мембран та фізіологічно активні речовини (вітаміни та гормони).

Біологічними функціями ліпідів є:

1. *Енергетична* (жири та вільні жирні кислоти).
2. *Структурна* (фосфоліпіди клітинних мембран).
3. *Емульгуюча* (жовчні кислоти).
4. *Механічна та теплоізоляційна* (жирові капсули внутрішніх органів та підшкірна жирова клітковина).
5. *Електроізоляційна* (сфінгомієліни та глікосфінголіпіди мієлінових клітин нервової тканини).
6. *Розчинна* (жовчні кислоти).
7. *Транспортна* (жовчні кислоти та фосфоліпіди клітинних мембран).
8. *Гормональна* (статеві гормони та гормони надниркових залоз).
9. *Вітамінна* (жиророзчинні вітаміни А, D, Е, К).

Згідно із сучасними поглядами в органічній хімії, ліпіди класифікують на:

I. Омилювальні ліпіди

1.1. Прості

– *жири* (триацилгліцероли) — естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних кислот (соняшникова олія, масло какао);

– *воски* — естери високомолекулярних одноатомних спиртів та вищих жирних кислот (бджолиний віск, спермацет, ланолін);

- 1.2. Складні
– фосфоліпіди (компоненти клітинних мембран);
– гліколіпіди (компоненти біомембран).

II. Неомилювальні ліпіди

2.1. Простагландини.

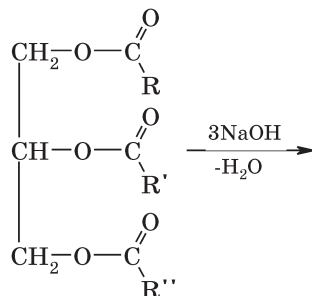
2.2. Ізопреноїди

- *терпени* (цитраль, лимонен, камфора);
- *каротиноїди* (каротин, вітамін А);
- *стероїди* — естери одноатомних циклічних спиртів стеролів та жирних кислот (холестерин, стероїдні гормони надниркових залоз, чоловічі та жіночі статеві гормони, вітаміни групи D та їх похідні, жовчні кислоти).

ОМИЛЮВАЛЬНІ ЛІПІДИ

До омилювальних ліпідів належать *прості ліпіди*, гідроліз яких приводить до утворення суміші тільки спиртів та карбонових кислот (жири та воски), а також *складні ліпіди*, що утворюють при гідролізі, крім спиртів та карбонових кислот, також фосфатну кислоту, моно- або олігосахариди (фосфо- та гліколіпіди).

Жири є естерами гліцерину та вищих аліфатичних кислот, тобто є триацилгліцеридами, або тригліцеридами. Нижче наведено їх загальну формулу, де R, R' та R'' — залишки кислот:



Цікава органічна хімія

Прості тригліцериди містять залишки однієї кислоти ($R = R' = R''$), змішані — різних. Природні жири переважно є змішаними тригліцеридами.

Назви та структурні формули найпоширеніших природних жирних кислот наведено в таблиці 10.2.1.

Таблиця 10.2.1

Найпоширеніші природні жирні кислоти

Структурна формула	Назва	Природне джерело
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	масляна	вершкове масло
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{14}\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	пальмітинова	пальмова олія
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{16}\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	стеаринова	рослинні та тваринні жири
$\begin{array}{l} \text{CH} \text{—} (\text{CH}_2)_4 \text{—} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{—} (\text{CH}_2)_7 \text{—} \text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	олеїнова	рослинні та тваринні жири
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{—} (\text{CH}_2)_4 \text{—} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{—} (\text{CH}_2)_7 \text{—} \text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	лінольова	льняна олія, риба́чий жир
$\begin{array}{l} \text{CH} \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{—} (\text{CH}_2)_7 \text{—} \text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	ліноленова	льняна олія, риба́чий жир
$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ <p>(4 подвійних зв'язки)</p>	арахідонова	вершкове масло, жири печінки

За консистенцією жири бувають рідкими та твердими. Тверді містять залишки насичених вищих жирних кислот. До складу рідких жирів (олій) входять залишки ненасичених кислот. Жири тваринного походження, як правило, — тверді речовини (виняток — рідкий риб'ячий жир), рослинні жири — рідини (виняток — тверде за звичайних умов масло какао).

Під час дослідження цих властивостей цікаво провести дослід із порівняння ненасиченості різних жирів.

**Дослід 10.2.2. Насичені та ненасичені жири.
Порівняння ненасиченості різних жирів**

Різноманітність властивостей жирів визначається природою і відносною кількістю жирних кислот, що входять до їхнього складу. Відмінність жирних кислот визначається мірою їх ненасиченості, яка може бути встановлена, наприклад, кількістю галогену, який здатен приєднуватися до жирної кислоти за місцем подвійного зв'язку. Різний ступінь ненасиченості може бути показаний на прикладі насичення бромом вершкового масла і соняшnikової олії.

- *вершкове масло розтоплене;*
- *соняшnikова олія;*
- *бромна вода.*

Беремо два циліндри з пришліфованими пробками. В один з них відмірюємо 2 мл розтопленого вершкового масла, в інший — 2 мл соняшnikової олії. Потім в обидва циліндри додаємо невеликими порціями бромну воду і ретельно перемішуємо після кожного додавання.

У циліндрі з вершковим маслом *оранжеве забарвлення*, яке свідчить про повне насичення жиру бромом, з'являється після додавання 15–20 мл бромної води, а в циліндрі з соняшnikовою олією таке забарвлення спо-

стерігається тільки після додавання 55–60 мл бромної води. Зверніть увагу, що насичення соняшникової олії бромом супроводжується затвердінням олії, оскільки рідкі за звичайної температури ненасичені жирні кислоти перетворюються на тверді бромпохідні насичених жирних кислот.

Дослід, який ми провели, показує, що соняшникова олія містить у 3–3,5 рази більше ненасичених жирних кислот, ніж вершкове масло.

До складу жирів організму людини входять залишки насичених вищих жирних кислот — стеаринової, пальмітинової — та ненасичених — арахідонової, олеїнової, лінолевої, ліноленої. Олеїнова, лінолева, ліноленова та арахідонова кислоти не утворюються в організмі людини, а надходять із їжею, тому їх називають *незамінними* жирними кислотами. Вони (їх сукупність) отримали назву *вітаміну F*.

Серед природних рослинних олій найбільше практичне значення мають арахісова, соняшникова, кукурудзяна, оливкова та соєва олія. З тваринних жирів найбільше практичне значення мають яловиче сало, коров'яче (вершкове) масло, баранячий і свинячий жир. Гідруванням рослинних олій та тваринних жирів отримують маргарин — твердий жир, котрий вживають у їжу. За розробку цього способу *П. Сабатьє* в 1912 р. удостоєно Нобелівської премії.

Уперше жирні кислоти зміг виділити з жирів французький хімік *Мішель-Ежен Шеврель*. Він вперше дослідив склад і структуру деяких тригліцеридів у 1817 р. Так, було відкрито, що стеарин — це суміш стеаринової, пальмітинової і невеликої кількості інших органічних кислот. Уперше ці кислоти були виділені *Шеврелем* під час омилення жиру натрію гідроксидом NaOH або кальцію гідроксидом CaOH і розкладання одержаного «мила» хлоридною HCl або сульфатною H₂SO₄ кисло-

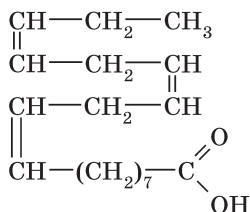
тами. При цьому стеаринова і пальмітинова кислоти виділялися у вигляді білої, жирної на дотик речовини. Виробництво стеаринових свічок почалося після 1825 р.

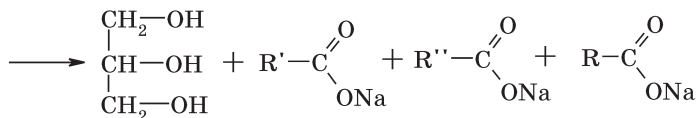
Дослідження *Мішеля Шевреля* почалися у 1808 р. за проханням промисловців, власників текстильної фабрики. Вони просили проаналізувати склад м'якого мила, котре на фабриці отримували з жирів, які застосовували при просоченні тканин. *Шеврель* виявив, що це мило було натрієвою сіллю вищої жирної кислоти, та вирішив дослідити склад інших мил. Він виготовив мила з різних жирів: звичних (гусячого, яловичого) та екзотичних (тигр'ячого, ягуарового) та інших. Для цього *Шеврель* кип'ятив жир з розчином лугу, а з отриманого мила виділяв жирні кислоти. Так вперше було одержано стеаринову, олеїнову, капронову та деякі інші жирні кислоти. Дослідженнями *Шевреля* було показано, що гліцерин разом із жирними кислотами входить до складу всіх жирів, незалежно від їх походження.

Уперше жири синтезував у 1854 р. французький хімік *Марселен Бертло*. Він отримав аналоги природних жирів при нагріванні в запаяних трубках гліцерину з жирними кислотами (стеариною, пальмітиною та ін.). Завдяки інтенсивним дослідженням жирів у 1850–1860 рр. вдалося не тільки з'ясувати склад багатьох із них, але й отримати їх у лабораторії.

Розглянемо деякі хімічні властивості жирів.

1) Як і всі естери, жири здатні піддаватися гідролізу:





У результаті взаємодії жирів із водними розчинами гідроксидів лужних металів утворюється суміш гліцерину та суміші солей вищих жирних кислот. Солі називають *милами*, а реакцію — *омиленням*. Натрієве мило зазвичай тверде, калійне («зелене») — рідке. Калієві солі розчиняються краще, тому їх використовують для виготовлення гелів та шампунів.

Дослід 10.2.3. Виготовлення мила

- *рицинова олія*;
- *натрію гідроксид NaOH*;
- *фенолфталеїн*.

У невелику фарфорову чашку діаметром 5–6 см помістіть 1 мл касторової (рицинової) олії та 0,2 мл (4 краплі) 35% розчину натрію гідроксиду NaOH. Невеликою скляною паличкою розмішуйте луг з олією до утворення однорідної емульсії. Потім поставте чашку на підігрів і весь час помішуйте суміш скляною паличкою, притримуючи чашку пінцетом.

Коли маса почне густіти, додайте 2–3 мл дистильованої води і знову нагрівайте, весь час помішуючи, поки не вийде однорідна і прозора, злегка жовтувата рідина, так званий *мильний клей*. Продовжуйте випаровувати воду, поки мильний клей не почне пристаєвати до палички все більше і більше, і, нарешті, не стане застигати у вигляді білих пухких пластинок після виймання палички з чашки. Після цього зніміть чашку з підігріву. Якщо все було зроблено правильно, то вийде невеликий шматочок твердого білого мила.

Обов'язково потрібно провести пробу за допомогою фенолфталеїну на відсутність у милі вільного лугу. Для цього крупинку мила (1–2 мм у діаметрі) покладіть на предметне скло і змочіть його 1 краплею розчину фенолфталеїну. Правильно зварене мило не повинне містити надлишок лугу, допустимі тільки його сліди, тому почервоніння фенолфталеїну не повинно спостерігатися. Почервоніння розчину вказує, що омилення ще не закінчене або є надлишок лугу. Отже, потрібно додати ще 3–4 краплі олії і знову варити мило. У цей раз, перш ніж ставити чашку знову на підігрів, додайте з пробірки 2–3 мл води і повторіть варку спочатку.

Одержуючи мило, зверніть увагу на те, що при варці мила одночасно утворюється і гліцерин, який залишається в простому, так званому клейовому милі.

Дослід 10.2.4. Миюча дія мила

Приготуйте водний розчин суспензованої сажі та вилийте його на фільтр. Після повного стікання води фільтр виверніть, щоб внутрішня сторона його опинилася зовні, та помістіть у воронку.

Налийте у воронку воду; вона через фільтр стікатиме абсолютно прозора.

Потім налийте сюди ж заздалегідь приготований мильний розчин. Цей розчин потемніє, а фільтр стане білим.

Із застосуванням водного розчину мила та олії можна запропонувати два дослід-забавки — «Реактивна спіраль» та «Реактивна рибка».

Дослід 10.2.5. «Реактивна спіраль»

- мідний дріт;
- водний розчин мила;

- натрію хлорид NaCl ;
- пральний порошок.

З тонкого мідного дроту зробіть плоску спіраль у декілька витків. Злегка змастіть її олією і дуже обережно опустіть на поверхню води. Завдяки поверхневому натягненню води і тому, що жирова поверхня не змочується водою, спіраль не потоне.

Тепер за допомогою соломинки або піпетки акуратно крапніть у середину витка спіралі одну краплю мильного розчину. Спіраль зараз же почне обертатися: розтікаючись по поверхні, мильний розчин доходить до кінця спіралі, виходить і розвиває невелику реактивну тягу.

Коли спіраль зупиниться, крапніть мильний розчин ще раз — обертальний рух поновиться.

Спробуйте замінити мильний розчин іншою поверхнево-активною речовиною — спіраль буде рухатися з іншою швидкістю. Якщо крапнути в центр спіралі краплю розчину солі, кругового руху не буде зовсім. А розчин прального порошку може швидко потопити спіраль: порошок енергійно змиває шар олії, який утримує дріт у воді, і вона тоне.

Дослід 10.2.6. «Реактивна рибка»

- рослинна олія.

Виріжте з паперу силует невеликої рибки і з боку хвоста уздовж тіла зробіть вузький, 1–2 мм завширшки, проріз, приблизно на $1/3$ довжини тіла рибки. Цей проріз повинен закінчуватися круглим отвором, діаметр якого дещо більший, ніж ширина прорізу.

Налийте в плоский посуд воду, дайте воді заспокоїтися й обережно покладіть «рибку», щоб вона не намокла зверху. Крапніть у круглий отвір на кінці про-

різу рослинну олію, і рибка попливе головою вперед. Реактивна тяга створюється за рахунок того, що олія прагне розійтися по всій водній поверхні, але для цього у неї є тільки один шлях — по вузькому каналцю до хвоста рибки.

Неможливо точно сказати, коли було застосовано перше мило. Процес варки мила відомий зі старовини, луг тоді добували з попелу спалених дерев. У давньогрецькому папірусі (XVI століття до н.е.) серед інших медичних препаратів також згадується мило. Про те, що мило виготовляють з козячого жиру та попелу буку, писав *Пліній Старший* у «Природній історії» (I століття н.е.).

У середні віки в Європі мила майже не знали. Митися тоді було... не прийнято. Неприємний запах, що йшов від одягу, намагалися заглушити міцними парфумами та притираннями, якщо це було можливо, а для прання використовували луг, мильні корені рослин та глину. До виготовлення мила повернулися за часів Відродження. Рецептів було багато, але їх тримали в таємниці.

До наших часів зберігся домашній рецепт виготовлення мила:

«...Для очищення свинячого жиру змішайте його з рівною кількістю води і доведіть до кипіння. Зніміть з вогню, додайте 1 л холодної води на кожні 4,1 л рідини та охолодіть. Зніміть жир зверху, коли він захолоне.

Розчиніть 350 г натрію гідроксиду в 1200 мл холодної води. Розплавте 2700 г жиру, охолодіть до 30°C. Тонкою цівкою повільно при перемішуванні і 24°C вилийте в розплавлений жир розчин луку. Продовжуйте перемішування 10 хвилин, поки суміш не стане такою, як рідкий мед.

Вилийте суміш у дерев'яну або картонну коробку, викладену вологою бавовняною тканиною, накрийте

старим простирадлом або килимом для збереження тепла. Залиште на 24 години. Наріжте мило шматками і залиште в сухому місці на 2 тижні. Не використовуйте скляний, глиняний або алюмінієвий посуд.»

Слід зазначити, що промислові процеси виготовлення мила, а надто *сучасні* промислові процеси його виготовлення, є більш складними, і продукт виходить набагато якіснішим, тому використовувати в побуті самостійно виготовлене мило недоцільно.

Застосування мил як миючих засобів обмежено тим, що в «жорсткій» воді з підвищеним вмістом іонів кальцію Ca^{2+} та мангану Mn^{2+} мила утворюють нерозчинні солі у вигляді пластівців, які забруднюють одяг і поверхні. На утворення цих солей витрачається значна кількість мила. Крім того, мила є солями слабких кислот та сильних основ, і тому створюють лужне середовище, яке зумовлює подразливу дію мила на шкіру та слизові оболонки. Тому були створені синтетичні миючі засоби, або детергенти, які не мали таких недоліків.

У 30-х р. ХХ-го сторіччя в Німеччині вперше з'явилися пральні порошки, але їх випуск значно зріс, починаючи з 50-х років, коли вони стали надзвичайно популярними. Вони мали переваги: синтетичними пральними засобами можна було прати в теплій воді (25–30°C), жорсткій воді, але виявилось, що вони не розкладаються мікроорганізмами водойм, порушують роботу очисних споруд, виносяться зі стічними водами в річки, покривають їх піною та спричиняють загибель організмів у річках, озерах та морях.

Наступними хімічними властивостями жирів, які ми розглянемо, будуть:

2) *окиснення, або гіркнення, жирів*. При зберіганні з часом природні жири *гіркнуть* — набувають неприємного смаку та запаху. Це пояснюється тим, що під впливом тепла, світла, вологи та при кон-

такті з металами відбувається приєднання кисню за місцем подвійних (ненасичених) зв'язків. При цьому утворюються альдегіди з короткими ланцюгами та леткі карбонові кислоти, котрі зумовлюють неприємний смак та запах «згірклих» жирів. Жирам, у складі яких переважають насичені жирні кислоти, властиве утворення під час окиснення кетонів. Швидкість окиснення жирів зменшується за присутності антиоксидантів, наприклад, вітаміну С. Жири можуть гідролізуватися також під впливом бактерій. При цьому відбувається розщеплення молекул жиру за складними зв'язками. Жирні кислоти, що утворюються, теж мають неприємний запах.

3) *Гідрогенізація жирів* — реакція приєднання водню за місцем розриву подвійних зв'язків у залишках лінолевої, ліноленової, олеїнової та інших ненасичених кислот у присутності нікелевого або платинового каталізаторів за підвищених температури та тиску.

Гідрогенізації піддають рослинні жири та жири, отримані з морських тварин (китовий жир та інші). Так, маргарин є сумішшю гідрогенізованих жирів рослинного та тваринного походження, вершків, смакових та запахних речовин, а також у нього додатково вводять вітаміни А та D. Різні сорти маргарину («Вершковий», «Столовий», «Слойка» та інші) відрізняються тільки характером цих домішок. Маргарин є заміником вершкового масла, в основному він використовується для приготування кондитерських виробів — тортів, тістечок, пирогів, листкового тіста тощо. М'які та тверді маргарини відрізняються мірою гідрування подвійних зв'язків — м'які маргарини мають більш високий ступінь ненасиченості.

4) Також жирам властиві *реакції приєднання галогенів* за місцем розриву подвійних зв'язків у залишках ненасичених кислот, у чому ми змогли пересвідчитися, виконуючи Дослід 10.2.2.

Воски — це естери високомолекулярних одноатомних спиртів та вищих жирних кислот.

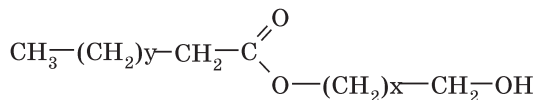
Таблиця 10.2.2

Деякі вищі спирти

Структурні формули	Назви та природні джерела
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	цетиловий (спермацет)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	олеїловий (спермацет, ворвань, риба́чий жир)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$	цериловий (бджолиний віск)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{OH}$	монтановий (бджолиний віск, карнаубський віск)

Розрізняють рослинні та тваринні, тверді та м'які воски.

Рослинний віск є складною сумішшю органічних сполук з великою масою, він покриває листя та стебла рослин у тропічних та засушливих районах і зменшує випаровування води. Прикладом рослинного воску є *карнаубський віск*, котрий покриває листя восконосної пальми карнауби (*Copernicia prunifera*) родини пальмові (Arecaceae), яка росте вздовж берегів річок у Бразилії. Її листя ріжуть та розбивають, щоб зібрати віск. Його використовують для натирання підлоги, автомобільних кузовів, виготовлення копіювального паперу, кремів для взуття та шкіри, застосовують у фармації та косметиці. Цей віск на 80% складається з естерів вищих жирних кислот та вищих спиртів:



де $x = 16-28$, $y = 30, 32$

Прикладами тваринних восків є бджолиний віск, спермацет та ланолін.

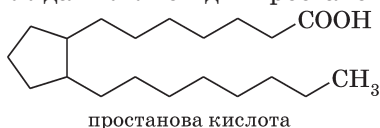
Бджолиний віск — це біла або жовтувата пластична речовина, яка виробляється восковими залозами бджіл. Віск добувається з бджолиних стільників і є сумішшю на 72% естерів вищих жирних кислот та вищих спиртів (33% мірицилпальміату $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$), до 13,5% вільних кислот і 12–12,5% вуглеводнів. Бджолиний віск застосовується як компонент полірувальних засобів та лікарських препаратів. *Спермацет*, або *ворвань*, — міститься в черепній порожнині (спермацетовому мішку) кашалота. Він на 98% складається з цетину (цетилпальміату $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$). Спермацет застосовується у фармації та парфумерії як основа для кремів та мазей, а також у виробництві мила, свічок та іншого. Ланолін — складна суміш естерів ланолінового спирту ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}$), дієстерів гліколів та вищих жирних кислот ($\text{C}_{18}-\text{C}_{24}$), вільних жирних спиртів та кислот, до 18% — вуглеводнів і до 10% — стеринів. Ланолін виділяється шкірними залозами овець і у великій кількості (до 5–16 %) знаходиться у овечій вовні. Він застосовується в парфумерно-косметичній промисловості для виготовлення кремів для шкіри і засобів для догляду за волоссям та як основа для введення до складу мазей водорозчинних лікарських речовин.

Фосфоліпіди — це фосфати ліпідів, **гліколіпіди** — це вуглеводні похідні ліпідів. Вони є компонентами біологічних мембран.

НЕОМИЛЮВАЛЬНІ ЛІПІДИ

До неомилювальних ліпідів відносять нездатні до гідролізу простагландини та ізопrenoїди.

Простагландини — це гідрокси- та кетопохідні циклопентану з карбоксильною групою $-\text{COOH}$, що розташована на кінці одного з двох бічних ланцюгів. Молекули простагландинів містять 20 атомів карбону, їх можна розглядати як похідні простанової кислоти:



Уперше простагландин як фізіологічно активну речовину біогенного походження було відкрито в 1933 р., структуру визначено в 1962, а вперше здійснено синтез у 1968. В організмі людини простагландин утворюється з ненасичених C_{20} -кислот, зокрема арахідонової кислоти:



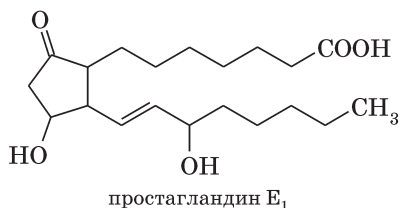
У надзвичайно малих концентраціях простагландини містяться в усіх клітинах тварин (савців), але найбільша їх кількість знаходиться в спермі. Сама назва «*простагландини*» походить від назви передміхурової залози (лат. — *glandula prostata*), де, як вважалося, вони утворюються.

Існує точка зору, що простагландини регулюють обмін речовин у клітинах, тобто є клітинними гормонами. На відміну від гормонів, вони синтезуються не в спеціальних залозах організму, а безпосередньо у клітинах. Простагландини беруть участь у переносі іонів клітинними мембранами, регулюють скорочення глад-

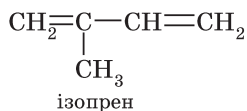
Біоорганічні сполуки

ких м'язів, пригнічують виділення шлункового соку, контролюють надходження крові в деякі органи, впливають на процеси зсідання крові та інше.

Простагландини широко застосовуються у медицині, ветеринарії, рослинництві. Зокрема *простагландин E₁* використовують для лікування бронхіальної астми:



Ізопреноїди — це група природних сполук, які з хімічної точки зору вважають похідними ізопрену, який є спільною ланкою в їх молекулах, але належать вони до різних класів сполук (спирти, альдегіди, кетони та інші).



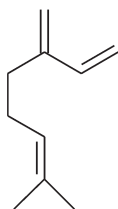
До ізопреноїдів відносять терпени, каротиноїди та стероїди.

Терпени — це терпенові вуглеводні, що мають загальну формулу $(\text{C}_5\text{H}_8)_{2+n}$, де n = від 0 до 8, та терпеноїди — їх оксигеновмісні похідні (спирти, альдегіди та кетони).

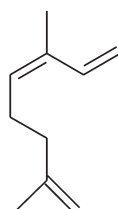
За кількістю ізопренових фрагментів розрізняють: *моно-* (2 ізопренові фрагменти), *сескві-* (3 ізопренові фрагменти), *ди-* (4 ізопренові фрагменти), *три-* (6 ізопренових фрагментів) та політерпени (більше 8 ізопренових фрагментів). За наявністю або відсутністю циклу

в структурі — *аліфатичні* (ациклічні) та *циклічні* (моно-, бі- та трициклічні).

У природі терпени зустрічаються у складі ефірних олій, які є джерелом запаху різних рослин. Розглянемо деякі з них:

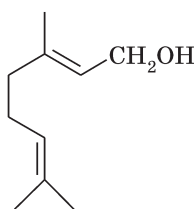


мірцен

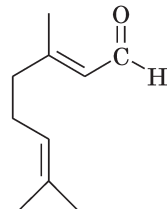


оцимен

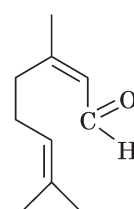
Мірцен (7-метил-3-метиленооктадієн-1,6) — міститься в ефірних оліях лавра благородного (*Laurus nobilis*) родини лаврові (Lauraceae) та хмелю звичайного (*Humulus lupulus*) родини коноплеві (Cannabiaceae), а *оцимен* (3,7-диметилоктадієн-1,3,7) — в ефірній олії волошки синьої (*Centaurea cyanus*) родини айстрових (Asteraceae).



гераніол

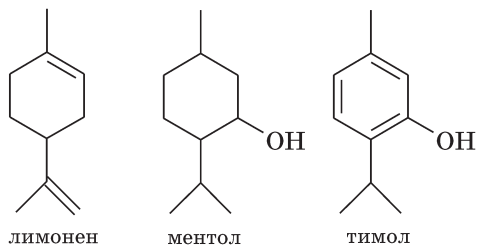


цитраль А

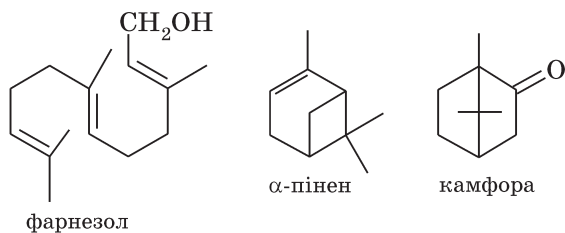


цитраль В

Спирт *гераніол* (цис-3,7-диметилоктадієн-2,6-ол-1) міститься в геранієвій (види *Geranium* родини Geraniaceae), розовій (види *Rosa* родини Rosaceae) та інших ефірних оліях як у вільному вигляді, так і у вигляді естерів. Є світло-жовтою рідиною із запахом троянд. Альдегіди *цитраль А* (цис-3,7-диметил-2,6-октадієналь) та *цитраль В* (транс-3,7-диметил-2,6-октаналь) знаходяться в численних ефірних оліях, особливо багато їх у лимонній (*Citrus limon* та інших родини Rutaceae).



Лимонен міститься в багатьох оліях: померанцевій, є компонентом апельсинової, бергамотної, кминної та селерової олії, також зумовлюючи приємний запах лимонів (звідси і назва). Циклічний спирт *ментол* (ментанол-3) має сильний м'ятний запах, викликає характерне відчуття холоду. Ментол має анальгетичні, анестезуючі та антисептичні властивості, тому його вводять у суміш для інгаляції, а також у різноманітні креми та мазі. Міститься в м'яті перцевій, або холодній (*Mentha piperita*), родини ясноткових (Lamiaceae). *Тимол* міститься в чебреці звичайному (*Thymus vulgaris*) тієї ж родини.



Фарнезол (3,7,11-триметилдодекатриєн-2,6,10-ол-1) зумовлює аромат липи (*Tilia cordata*) родини липових (Tiliaceae) та конвалії (*Convallaria majalis*) родини лілійних (Liliaceae). *α -пінен* — головна частина тепрентинної олії (скіпідару), що одержують із різних видів хвойних дерев, головним чином із сосни лісової (*Pinus sylvestris*) родини соснові (Pinaceae). Сама назва «пінен» походить від лат. pinus — «сосна». *Камфора* міститься в ефірній

олії камфорного лавра, або коричника камфорного (*Cinnamomum camphora*) родини лаврових (Lauraceae), який росте в горах на півдні континентального Китаю, на острові Тайвань, в Південній Японії та Північному В'єтнамі, а також у камфорному, або евгенольному, базиліку (*Ocimum gratissimum*) родини ясноткових (Lamiaceae) та морському полині (*Artemisia maritima*) родини айстрових (Asteraceae). Структура камфори є досить складною — було запропоновано понад 40 різних структурних формул, перш ніж одна з них пояснила всі властивості цієї сполуки. Камфору застосовують як складову частину в косметичних та лікарських препаратах та бальзамуючих рідинах, також вона є відхаркуючою речовиною.

Дослід 10.2.7. Здатність камфори до сублімації

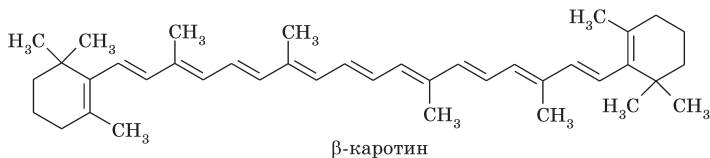
– камфора.

У чашку Петрі, що наполовину заповнена водою, киньте 1–2 кристали камфори. Спостерігається обертання і хаотичний рух кристалів по поверхні води.

Ефект досліду пояснюється тим, що камфора летка, пружність її пари на різних поверхнях кристала є неоднаковою. Внаслідок цього кристал з різними гранями з різною силою відштовхується від поверхневої плівки води, це і спричиняє його обертання.

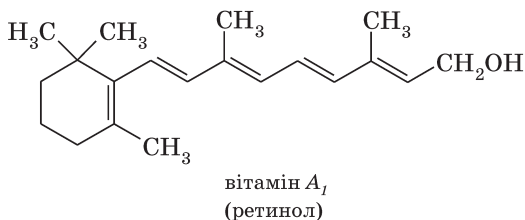
Більшість природних терпенів застосовуються як запашні речовини в парфумерній промисловості, а також у фармації — як компоненти лікарських засобів.

Каротиноїди — це природні пігменти, за будовою подібні до каротину:



Це переважно вуглеводні або спирти. Зазвичай вони забарвлені, тому що до складу їх молекул входить велика кількість подвійних зв'язків.

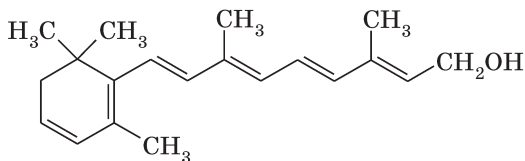
Каротин — пігмент жовто-червоного кольору, вперше його було виділено у 1831 р. з моркви (*Daucus carota*) родини селерових (Аріасеae). Каротин є сумішшю трьох ізомерів: α-, β- та γ-каротинів (β-каротин складає 85% суміші) і міститься в багатьох плодах та листках рослин, молоці, вершковому маслі. Жовто-червоне забарвлення листя дерев восени теж зумовлено наявністю каротину, який стає помітним внаслідок руйнування зеленого пігменту — хлорофілу. Значення каротину полягає ще в тому, що в організмі тварин він розпадається з утворенням *вітаміну А₁*:



Вітамін А₁, або *ретинол*, вперше був виділений з риб'ячого жиру. Назва «ретинол» пов'язана з його значенням у реакціях, що відбуваються у фоторецепторах, розташованих у сітчатці (ретині) ока. У готовому вигляді в рослинах не зустрічається, але він міститься в молоці, вершковому маслі, яєчному жовтку; багатими джерелами його є риб'ячий жир та печінка ссавців і морських риб, які можуть утворювати його з каротину.

Цікавим є той факт, що в печінці прісноводних риб міститься вітамін А₁ та вітамін А₂, а в печінці солоно-

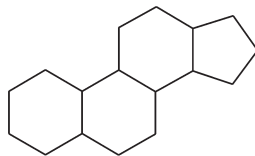
водних риб — тільки вітамін А₁. Структура вітаміну А₂ відрізняється від структури вітаміну А₁ лише наявністю додаткового подвійного зв'язку в циклі:



вітамін А₂
(дегідроретинол)

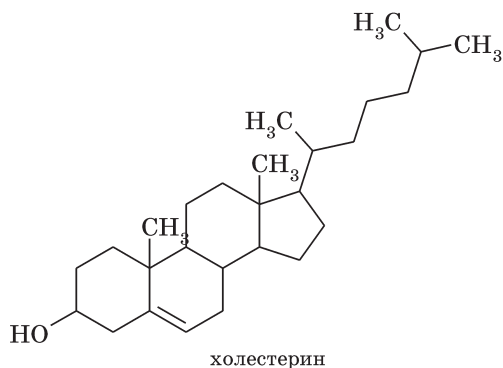
Вітамін А₁ регулює процеси росту та диференціювання клітин, процеси утворення глікопротеїнів, котрі є комплексом біологічних слизів, а також процеси нічного (сутінкового) зору. Бере участь в утворенні родопсину, або зорового пурпуру. Недостатність вітаміну А₁ супроводжується розвитком «курячої сліпоти» (гемералопії) — порушенням сутінкового зору, а також порушенням діяльності слізозних залоз, закупоркою слізозних протоків, внаслідок чого розвивається сухість рогівки ока — ксерофтальмія.

Стероїди — це речовини тваринного та рослинного походження, що містять циклічну систему стерану:



стеран
(циклопентанопергідрофенантрен)

Серед стероїдів розрізняють: зоо-, фіто- та мікостерини, жовчні кислоти, стероїдні гормони, аглікони серцевих глікозидів, аглікони стероїдних сапонинів та інші. Одним з найважливіших стероїдів є *холестерин* (холестерол, холестерен-5-ол-3β):



Холестерин є найбільш поширеним серед стеринів. Він міститься майже в усіх клітинах і рідинах організму тварин. Холестерин присутній в усіх органах, але найбільше його міститься в головному та спинному мозку, крові, жовчі та яєчниках.

Дослід 10.2.8. Виявлення холестерину в яєчному жовтку

А. Реакція Лібермана

- яєчний жовток;
- діетиловий етер $\text{H}_5\text{C}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$;
- льодяна оцтова кислота CH_3COOH ;
- концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 .

З яєчного жовтка холестерин добувають діетиловим етером (6 мл жовтка в 44 мл етеру). Потім змішують з 0,5 мл льодяної оцтової кислоти CH_3COOH та 2 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Підігрівують протягом 1 хвилини і ретельно охолоджують.

У пробірці під шар витяжки яєчного жовтка обережно вводять охолоджену суміш кислот — так, щоб вміст не змішувався. Залишають пробірку на деякий час.

Протягом деякого часу в ній утворюється кілька зон із різним забарвленням: над шаром *безбарвної* кислоти ми бачимо *червоний*, а над ним — *синій* шар. Ще вище знаходиться *жовтувата* витяжка, а над нею — *зелений* шар. Дуже красива гра барв.

Б. Реакція Лібермана-Бурхарда

- *холестерин*;
- *хлороформ* CHCl_3 ;
- *оцтовий ангідрид* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$;
- *концентрована сульфатна кислота* H_2SO_4 .

До розчину 5 мг холестерину в 2 мл хлороформу CHCl_3 додають 1 мл оцтового ангідриду $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ та 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 . Під час струшування утворюється *рожеве забарвлення*, що швидко змінюється на *червоне*, потім *синє* і наприкінці — *зелене*.

Красивою кольоровою реакцією є також реакція виявлення жовчного пігменту в сечі.

Дослід 10.2.9. Виявлення жовчного пігменту в сечі

- *сеча, що містить жовчні пігменти*;
- *нітратна кислота* HNO_3 .

Для цього в пробірку, що наполовину заповнена сечею, по стінці обережно додають по краплях нітратну кислоту HNO_3 . У результаті в нижній частині пробірки утворюється *зелена зона*, що переходить у *синю*, *фіолетову* і *червону*.

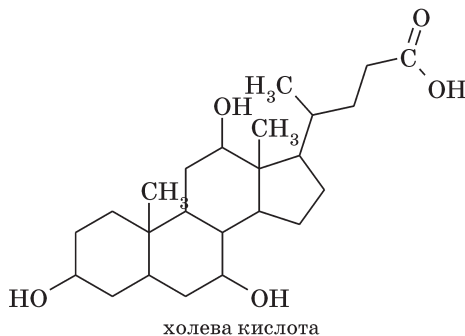
Наявність жовчного пігменту в сечі свідчить про захворювання людини.

Біоорганічні сполуки

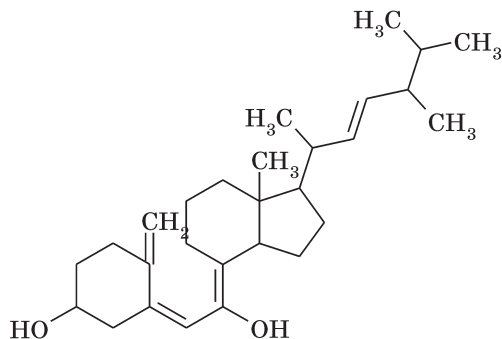
Жовчні камені, що утворюються в разі деяких захворювань у жовчному міхурі та в жовчних протоках, складаються, головним чином, з холестерину. Вміст холестерину в організмі значно збільшується при атеросклерозі та розладах кровообігу. Вперше холестерин було знайдено в жовчних каменях, тому він отримав назву «тверда жовч». Пізніше були відкриті стерини рослинного походження.

Холестерин має низьку електропровідність і, очевидно, захищає клітинні структури, що генерують та передають нервові імпульси. За будовою до холестерину близькими є холева кислота (складова частина жовчі), статеві гормони та кортикостероїди.

Жовчні кислоти — стероїдні сполуки, що містять карбоксильну $-\text{COOH}$ і кілька гідроксильних $-\text{OH}$ груп — відіграють значну роль у травленні. Вони діють як емульгуючі агенти, допомагаючи проходженню жирів крізь стінки кишечника і потраплянню їх у кров. З жовчі людини виділено чотири кислоти, з яких найбільш розповсюджені *холева* та *дезоксихолева* кислоти:



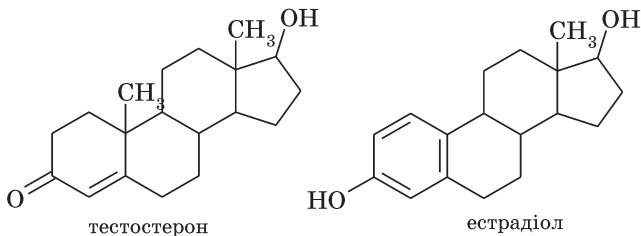
До похідних холестерину також належать *вітамін*и групи *D*:



вітамін D₂
(ергокальциферол)

Біологічною функцією вітамінів групи D є регуляція гомеостазу кальцію. Найчастішими наслідками недостатності вітаміну D є порушення кальцієво-фосфорного обміну і розвиток рахіту.

Статеві гормони також належать до стероїдів:



тестостерон

естрадіол

Наприклад, *тестостерон*, що синтезується в інтерстечіальних клітинах сім'яників, є основним чоловічим гормоном. Він контролює статевий розвиток і статеві функції організму. Крім того, він має виражену анаболічну дію, що проявляється стимуляцією синтезу білка в багатьох тканинах, особливо в м'язах. Ця властивість тестостерону та його похідних використовується при створенні синтетичних анаболічних препаратів.

Порівнюючи основні статеві гормони — *естрадіол* (жіночий) та *тестостерон* (чоловічий) — видно, наскільки подібними вони є за будовою.

10.3. α -АМІНОКИСЛОТИ ТА БІЛКИ

Білки, або **протеїни** (від грецьк. *protos* — «перший»), — найбільш складні природні органічні сполуки; полімери, побудовані з залишків α -амінокислот, що поєднані пептидними зв'язками ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Білки є компонентами всіх клітинних та міжклітинних структур бактерій, грибів, рослин і тварин: в організмі тварин міститься до 40–50% білків від сухої маси, в організмі рослин — 20–30%.

Більшість білків має такий склад: 50–55% карбону, 6,6–7,3% гідрогену, 21–23% кисню, 15–17% нітрогену та 0,3–2,5% сульфуру. Деякі білки містять приблизно 0,8% фосфору та дуже невелику кількість феруму, купруму та мангану.

Термін «протеїни» введено у 1838 р. голандським хіміком і лікарем *Г. Мульдером*. Російська та українська назви «белки» та «білки» зумовлені тим, що під час нагрівання перших із досліджених білків відбувалося їх згортання з утворенням осаду білого кольору.

Дослід 10.3.1. Зсідання білків під час нагрівання

- водний розчин яєчного білка;
- водний розчин желатину.

В одній пробірці над полум'ям пальника протягом 1 хвилини будемо кип'ятити 2 мл водного розчину яєчного білка, а в іншій — стільки ж водного розчину желатину.

У результаті досліду в пробірці з яєчним білком випадає *білий пластівцевий осад* (здаємо про походження назви цього класу органічних сполук!), що вказує на *термічну денатурацію білка*, в пробірці з желатином *змін не спостерігається*.

Причина відмінностей полягає в тому, що яєчний білок (*альбумін*) містить у своїй структурі водневі зв'язки і дисульфідні містки, що підтримують його четвертинну, третинну і вторинну структури. Ці зв'язки неміцні і можуть руйнуватися під час дії ряду чинників, у тому числі за високої температури, що приводить до осадження білка. Желатин є гелеподібним поліпептидом, який одержують при кип'ятінні у воді фібрилярного білка колагену. Вторинна і, тим більше, третинна структури в нього слабо виражені, тому желатин значно менше схильний до термічної денатурації (терміни «денатурація» та поняття про первинну, вторинну та інші структури білка будуть розкриті нижче).

Біологічними функціями білків (або протеїнів) є:

1. *Структурна* — білки входять до складу клітинних мембран, а також є основою цитоскелету, міжклітинного матриксу та деяких спеціалізованих тканин.

2. *Каталітична*, або *ферментативна*, — усі ферменти за своєю хімічною природою є білками або комплексами білків з низькомолекулярними небілковими сполуками, які прискорюють біохімічні процеси, що відбуваються в живих організмах.

3. *Транспортна* — білки зв'язують та здійснюють внутрішньоклітинний та міжклітинний транспорт молекул.

4. *Захисна* — виконують функції імунного захисту завдяки здатності зв'язувати бактерії, токсини та віруси, протидіють кровотечі та тромбоутворенню, а також є захисним механічним бар'єром.

5. *Скорочувальна* — білки беруть участь у скороченні і розслабленні м'язів, роботі серця, легенів, шлунку та інших внутрішніх органів.

6. *Рецепторна* — мембранні рецептори клітин, що відповідають за функції вибіркового впізнавання та приєднання окремих речовин, мають білкову природу.

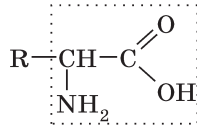
Біоорганічні сполуки

7. *Регуляторна* — гормони, медіатори та модулятори ендокринної, імунної та нервової систем є білками.

8. *Запасна та травна функції* — білки є найважливішими компонентами їжі, а також є резервними, запасними речовинами.

До складу більшості білків входить до 25 різних α -амінокислот — похідних карбонових кислот, у вуглеводному радикалі яких при α -атомі карбону (найближчого до карбоксильної $-\text{COOH}$ групи) один або кілька атомів гідрогену заміщено на аміногрупу $-\text{NH}_2$. При цьому 20 з них присутні в кожній білковій молекулі.

Загальною формулою α -амінокислот є:



Залежно від хімічної будови радикалу $-\text{R}$, α -амінокислоти поділяються на класи:

1. Ациклічні, або аліфатичні

– моноамінокарбонові: одна $-\text{COOH}$ та одна $-\text{NH}_2$ група (гліцин, аланін, валін);

– моноамінодикарбонові: дві $-\text{COOH}$, одна $-\text{NH}_2$ група (аспарагінова кислота);

– діамінодикарбонові: дві $-\text{COOH}$ та дві $-\text{NH}_2$ групи (цистин);

– діаміномонокарбонові: одна $-\text{COOH}$ та дві $-\text{NH}_2$ групи (лізин, орнітин).

2. Циклічні

– карбоциклічні (фенілаланін, тірозин);

– гетероциклічні (пролін, тірозин).

З їжею людина отримує 8 незамінних α -амінокислот: лейцин, ізолейцин, лізин, фенілаланін, валін, триптофан, треонін та метіонін. Незамінними вони є тому, що не можуть бути синтезовані організмом

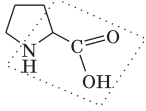
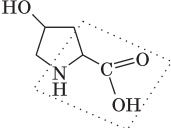
Біоорганічні сполуки

1	2	3
2. Аліфатичні заміщені амінокислоти		
а) Гідроксиамінокислоти		
$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Серин, α-аміно-β-гідроксипропіонова кислота	Сер Ser (S)
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Треонін*, α-аміно-β-гідроксимаєляна кислота	Тре Thr (T)
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Амінолімонна кислота ² , α-аміно-β-гідрокси-β-карбоксихлутарова кислота	—
б) Тіоамінокислоти		
$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Цистеїн, α-аміно-β-меркаптопропіонова кислота	Цис Cys (C)
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Цистин, β,β'-дитіо-βис-α-амінопропіонова кислота	Цис-S-S-Цис
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \end{array}$	Метіонін*, α-аміно-γ-метилтіомаєляна кислота	Мет Met (M)
в) Карбоксиамінокислоти (моноамінодикарбонові кислоти)		
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Аспарагінова кислота, α-аміноянтарна кислота	Асп Asp (D)
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Глутамінова кислота, α-аміноглутарова кислота	Глу Glu (E)

¹ Рідкісна амінокислота

1	2	3
г) Амінокислоти, що містять амідні групи		
	Аспарагін, β-амід аспарагінової кислоти	Асн Asn (N)
	Глутамін, γ-амід глутамінової кислоти	Глн Gln (Q)
д) Діамінокислоти (діаміномонокарбонові кислоти)		
	Орнітин, α,δ-діаміновалеріанова кислота	Орн
	Лізин*, α,ε-діамінокапронова кислота	Ліз Lys (K)
	Аргінін, α-аміно-δ-гуанідиновалеріанова кислота	Арг Arg (R)
II. ЦИКЛІЧНІ АМІНОКИСЛОТИ		
1. Ароматичні амінокислоти		
	Фенілаланін*, α-аміно-β-фенілпропіонова кислота	Фен Phe (F)
	Тирозин, α-аміно-β-(<i>p</i> -гідроксифеніл)-пропіонова кислота	Тир Tyr (Y)
2. Гетероциклічні амінокислоти		
	Триптофан*, α-аміно-β-фенілпропіонова кислота	Три або Трп Trp (W)
	Гістидин, α-аміно-β-імідазолілпропіонова кислота	Гіс His (H)

Біоорганічні сполуки

1	2	3
	Пролін, піролідин- α -карбонова кислота	Про Pro (P)
	Окспиролін, β' -гідроксипіролідин- α -карбонова кислота	Про-ОН

α -амінокислоти отримують кислотним, лужним або ферментативним гідролізом білків, а також за допомогою мікробіологічного синтезу.

Залежно від того, скільки міститься аміно- та карбоксильних груп, амінокислоти поділяються на *нейтральні* (кількість аміно- та карбоксильних груп є однаковою), *основні* (аміногруп більше) та *кислотні* (більше карбоксильних груп).

Назви деяких α -амінокислот походять від способу їх добування, фізико-хімічних властивостей та відбивають історію їх дослідження. Так, гліцин (від грецьк. *glycos* — «солодкий») — солодкий на смак, серин (від лат. *serius* — «шовковистий») — входить до складу білка фіброїну шовку, тирозин (від грецьк. *tyros* — «сир») було виділено з сиру, а аспарагінову кислоту — з ростків рослини холодок (*Asparagus officinalis*) родини Asparagaceae.

Першу амінокислоту виділив у 1820 р. французький хімік А. Браконно. Він піддав кислотному гідролізу речовини тваринного походження: шкіру, хрящі, сухожилля. «Зернисті кристали», що утворилися, були солодкими на смак. Речовину, яка створювала ці кристали, він назвав «клейовим цукром». Потім «клейовий цукор» отримав назви *глікокол* та *гліцин*.

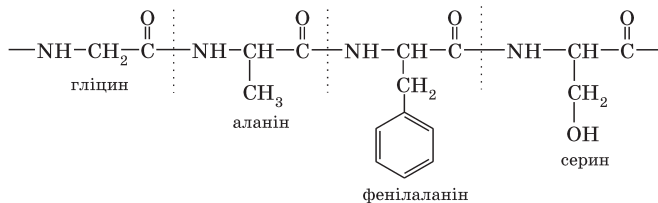
Те, що гліцин не є цукром, довів *Мульдер* у 1938 р., відкривши наявність у його складі нітрогену. *Мульдер* виділив гліцин із желатину за допомогою лужного гідролізу та вперше визначив його склад, який пізніше був уточнений *Е. Хорсфордом* до молекулярної формули $C_2H_5O_2N$.

Дослідженням *аспарагінової кислоти* та її аміну *аспарагіну* займався італійський хімік *Пірія*, який у 1848 р. встановив, що аспарагін перетворюється на аспарагінову кислоту при кип'ятінні з нітратною або хлоридною кислотами, а сама кислота стійка до дії цих кислот. Пізніше було встановлено, що аспарагін та аспарагінова кислота присутні в клітинах і у вільному вигляді, і у зв'язаному в складі білків, а також, що при утворенні аспарагіну з аспарагінової кислоти в організмі зв'язується токсичний амоніак.

Деякі амінокислоти, наприклад, цистеїн, містять сульфур. *Цистеїн* було відкрито в 1810 р. *У. Волиастроном*, який досліджував сечові камені, але сульфур у складі цистеїну він не виявив. Сульфур було відкрито в 1837 р. *Пелізом*, він же встановив точний склад речовини, що пізніше було підтверджено *Лібихом*. Назву «цистеїн» цій амінокислоті дав *Берцеліус*.

Німецьким хіміком *Г. Ріттхаузенем* було відкрито *глутамінову кислоту* в складі білків пшениці, а її склад було встановлено *Вертером*. Назва «глутамінова кислота» теж була запропонована *Вертером* від латинської *gluten* — клейковина. Здатність глутамінової кислоти зв'язувати амоніак з утворенням її аміду — глутаміну — використовують під час лікування низки захворювань нервової системи. У 1909 р. японський вчений *К. Ікеда* під час дослідження деяких морських водоростей відкрив посилюючу дію глутамінової кислоти на відчуття смаку їжі. Пізніше він виявив, що її натрієві солі виявляють навіть більшу дію. *Ікедою* було взято патент на виробництво цих речовин, які набули в Японії назви «аззі-номото» — «сутність смаку», або «душа смаку». Зараз вони широко застосовуються в харчовій промисловості.

Певну послідовність α -амінокислот у поліпептидному ланцюзі називають *первинною структурою* білка. Кожний білок має свою первинну структуру, яка, подібно до кожного терміна, поняття або просто слова, застосованих у цій книзі, складається з послідовності α -амінокислот — амінокислотних «літер». Частина молекули білка первинної структури наведена нижче:



У клітині поліпептидні ланцюги самі утворюють упорядковані *вторинні структури* — просторове розміщення атомів основного поліпептидного ланцюга. Найбільш поширена з них — так звана α -спіраль, що нагадує гвинтові сходи. На один виток спіралі припадає 3,6 амінокислоти. Крім цього, розрізняють третинну та четвертинну структури білка.

Поліпептидні ланцюги можуть бути укладені в глобули, котрі утворюють *третинну структуру*. В утворенні та стабілізації третинної структури беруть участь водневі, іонні та гідрофобні зв'язки і взаємодії. Більшість біологічно активних білків (ферменти, спеціалізовані білки клітинних мембран, сферичні субодиноці мікротрубочок тощо) є глобулярними.

Четвертинна структура білків утворюється під час об'єднання (агрегації) декількох поліпептидних ланцюгів (субодиноць), кожен з яких має характерну впорядковану конформацію.

Розрив зв'язків, за допомогою яких утворені третинна та четвертинна структури, призводить до денатурації білків. Прикладом денатурації, який ми розглянули в Досліді 10.3.1, є згортання білків під час варки яєць. Це може відбуватися під дією фізичних (температура, опромінення) та хімічних (мінеральні та органічні кислоти, луги, розчинники, важкі метали) чинників і супроводжуватися зміною фізико-хімічних (розривом водневих, дисульфідних, електростатичних зв'язків, зменшенням розчинності тощо) та біологічних властивостей: так, денатурований гемоглобін не переносить кисень, а денатуровані ферменти та антитіла є біологічно неактивними.

Коли відбувається денатурація білків, поліпептидні ланцюги розгортаються, що призводить до втрати біологічної активності білка.

Організми не можуть існувати за екстремально високих температур, тому що за цих умов їх ферменти та інші білки стають нестабільними і втрачають свою активність. Винятком є специфічна екологічна група організмів — термофілів (дослівно — «ті, що віддають перевагу високим температурам», «полюбляють» високі температури»). Зазвичай це мікроорганізми з максимальною температурою росту 50–95°C; це низка видів родів *Bacillus*, *Thermus*, *Flavobacterium*, *Micromonospora*, *Thiobacillus*, *Clostridium* та інших. Структурні та клітинні елементи (мембрани, рибосоми, оболонка), а також склад біомолекул термофілів якісно і кількісно суттєво відрізняється від відповідних клітинних компонентів звичайних організмів.

За денатурації, як правило, первинна структура не порушується, і після розкручування поліпептидного ланцюга вона може скручуватися та переходити у хаотичний стан. Цей процес супроводжується агрегацією і випадінням білка в осад.

Дослід 10.3.2. Осадження білків концентрованими мінеральними кислотами

- водний розчин яєчного білка;
- концентрована азотна кислота HNO_3 .

У пробірку з 1 мл розчину яєчного білка додайте 1 мл концентрованої нітратної кислоти HNO_3 і перемішайте. Випадає білий пластівцевий осад.

Цей процес обумовлено зниженням рН розчину нижче за те значення, при якому кількість карбоксилатних груп відповідає кількості амонійних груп. Дисбаланс у співвідношенні числа основних і кислотних груп, що виникає, і є причиною порушення природної просторової структури білка, що приводить до його осадження.

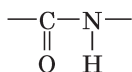
Вміст пробірки ми також будемо використовувати у Досліді 10.3.4.

Здатність білків до осадження використовують у фармації.

Більшість солей, що містять іони Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} та Pb^{2+} , є токсичними для людини. Як протиотруту застосовують яєчний білок, який осаджує ці солі. При цьому осаджені солі білків слід негайно видалити зі шлунка промиванням для того, щоб запобігти їх гідролізу та утворенню вільних токсичних іонів. *Пікрінова кислота* та *танін* входять до складу розчинів та мазей, які застосовуються для лікування опіків. Вони осаджують білки плазми й утворюють захисний шар над опіком, чим прискорюють загоювання. Реакції осадження застосовують також у гістологічних та бактеріологічних дослідженнях. Наприклад, барвник *генціан фіолетовий* осаджує білки бактерій, але не шкодить тваринним тканинам. *Формальдегід* застосовують для запобігання розкладу анатомічних препаратів.

Хімічне дослідження білків почалося в 1728 р. *Я. Беккарі*, який виділив із пшеничного борошна клейку масу (клейковину) та дослідив її властивості, які виявилися близькими до властивостей речовин тваринного походження. Пізніше було встановлено, що подібні до клейковини речовини знайдені в різних частинах рослин, що вони поширені в природі та схожі за властивостями. Перші відомості про елементний склад білків присутні в книзі *Ф. Грена* «Основи хімії» 1809 р., де вказано, що вони містять карбон, гідроген, нітроген, фосфор, сульфур та деякі інші елементи. У 1833 р. *Гей-Люсак* довів присутність нітрогену в білках, а результати своїх досліджень виклав у статті «Про присутність нітрогену в усьому насінні»: «...я піддав перегонці все насіння, яке траплялося мені, і не знайшов жодного, яке не виділяло б амоніак, часто негайно та у великих кількостях...». Перші формули білків — *альбуміну* та *желатину* — були наведені *Д. Дальтоном*, але вони значно відрізнялися від сучасних. З 1836 р. дослідженням білків — *фібрину* та *сироватко-*

вого альбуміну — займався голландський хімік та лікар *Г. Мюльдер*. За результатами дослідів, він дійшов висновку, що всі білкові речовини складаються зі структурних фрагментів — протеїнів. У 1889 р. німецький хімік *Ф. Гофмейстер* запропонував розглядати білкову молекулу як лінійну та складену із залишків амінокислот. Незалежно від *Гофмейстера* це ж було запропоновано німецьким хіміком *Емілем Фішером*, лауреатом Нобелівської премії. Саме він дійшов висновку, що амінокислоти поєднуються одна з одною так званим пептидним зв'язком:



Присутність пептидного зв'язку —CO—NH— у молекулі білка можна довести біуретовою реакцією: під час взаємодії розчину білка з лужним розчином купруму сульфату виникає фіолетове забарвлення.

Дослід 10.3.3. Біуретова реакція

- 10% водний розчин яєчного альбуміну;
- 30% водний розчин гідроксиду натрію NaOH;
- насичений розчин сульфату купруму CuSO_4 .

У пробірку вмістіть 1 мл 10% розчину яєчного альбуміну, 1 мл 30% розчину натрію гідроксиду NaOH та 1 краплю насиченого розчину купруму сульфату CuSO_4 . Спостерігається поява *фіолетового забарвлення*.

Взаємодія білків із солями купруму (II) в лужному розчині пов'язана зі здатністю будь-яких речовин, що містять повторювані угруповання —CO—NH— , до утворення *хелатного комплексу* сполук типу *біурету* $\text{H}_2\text{N—CO—NH—CO—NH}_2$ з катіонами купруму (II).

Зважайте на те, що під час проведення біуретової реакції слід уникати надлишку купруму (II) сульфату, оскільки купруму (II) гідроксид, що утворюється, є *синього кольору* і може маскувати появу фіолетового забарвлення хелатного комплексу.

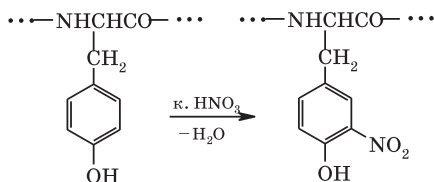
На підтвердження пептидної теорії *Фішером* у 1907 р. було здійснено синтез поліпептиду, який складався з 18 амінокислотних залишків. У 1932 р. американським хіміком-органіком та біохіміком *Вінсентом Дю Вільо* було синтезовано перший поліпептидний гормон окситоцин та пізніше встановлено структуру гормону вазопресину. У 1955 р. дослідження *Дю Вільо* були відзначені Нобелівською премією. З 1944 по 1955 рік тривали дослідження *Фредеріка Сенгера*. За розшифровку структури білків, зокрема гормону інсуліну ($C_{254}H_{377}N_{65}O_{75}S$), *Сенгер* був нагороджений Нобелівською премією. Два основні типи конфігурації білкової структури: α -спіраль та β -структура описані в роботах *Полінга* та *Корі*. У 1984 р. Нобелівську премію за дослідження синтезу пептидів отримав американський хімік *Брюс Мерріфілд*.

Крім зазначеної в *Досліді 10.3.3* біуретової реакції, в біохімії застосовують кольорову ксантопротеїнову реакцію, яка є характерною для *бензенового циклу циклічних амінокислот* — фенілаланіну, тирозину, триптофану (дивись таблицю 10.3.1), які піддаються нітруванню при дії концентрованої нітратної кислоти з утворенням нітросполук жовтого кольору

Дослід 10.3.4. Ксантопротеїнова реакція

- яєчний білок;
- концентрована азотна кислота HNO_3 ;
- концентрований розчин гідроксиду натрію NaOH.

Суміш білка і концентрованої азотної кислоти HNO_3 (див. *Дослід 10.3.2*) кип'ятить протягом 2 хвилин. Спостерігається утворення жовтого осаду нітропохідного альбумінату. Це пов'язано з нітруванням ароматичних ядер залишків амінокислот фенілаланіну, тирозину та триптофану.



Суміш слід охолодити і по краплях додати 2 мл концентрованого розчину натрію гідроксиду NaOH. Осад нітроформи нітропохідного альбумінату, що випадає, утворює з надлишком лугу *яскраво-оранжеве* забарвлення.

Дослід 10.3.5. Проба на вміст у білку сульфур

- 5% водний розчин яєчного білка;
- насичений розчин амонію сульфатнокислого $\text{NH}_4^+[\text{HSO}_4\ddot{\text{I}}]$;
- 5% розчин натрію нітропрусиду $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$;
- амоніак.

У циліндр наливають 40 мл 5% водного розчину яєчного білка, 40 мл амонію сульфатнокислого $\text{NH}_4^+[\text{HSO}_4\ddot{\text{I}}]$, 5 мл 5% розчину натрію нітропрусиду $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ та 5 мл амоніаку NH_3 .

Під час збовтування реакційної суміші з'являється *пурпурове забарвлення* (за наявності в білку амінокислот, що містять сульфур).

Насамперед більшість із нас стикається з білками як з компонентами їжі. Можна запропонувати провести кілька дослідів, основною речовиною в яких є саме такі білки. Це досліді-забавки «Желатинова рибка», «Льодяні візерунки на желатині» та досліді з добування білкового (казеїнового) клею та пластмаси.

Дослід 10.3.6. «Желатинова рибка»

- розчин желатину (10 г у 60 мл води).

Спочатку слід приготувати водний розчин желатину: 10 г порошкового желатину розмішуємо у 60 мл води і даємо йому як слід розмокнути. Після цього потрібно розігріти суміш на водяній бані до 50°C та перемішувати доти, доки желатин не розчиниться повністю.

Розчин виливаємо тонким шаром на поліетиленову плівку (але не на скло) і добре висушуємо на повітрі — виходить тонкий листок. З нього можна вирізати силует, наприклад, рибки (або будь-який інший).

Для досягнення ефекту потрібно покласти «рибку» на фільтрувальний папір та обережно подихати на неї. Рибка починає звиватися та згортатися: дихання зволожує шар желатину з одного боку, внаслідок чого він збільшується в об'ємі і починає згинатися.

Дослід 10.3.7. Льодяні візерунки на желатині

– розчин желатину (5 г у 50 мл води).

Розчин готується так само, як у Досліді 10.3.6. Теплий розчин виливається на скляну пластинку, яку потрібно одразу ж поставити на холод. Вода викристалізовуватиметься у вигляді льодяного візерунка, як взимку на вікнах. Желатин залишають на холоді на 2–3 дні, а після цього дають поволі відтанути: ви побачите на ньому відбиток крижаних кристалів — красивий льодяний візерунок, який збережеться надовго.

Дослід 10.3.8. Виготовлення білкового (казеїнового) клею

- кисле молоко;
- бензин;
- нашатирний спирт.

Кисле молоко слід відфільтрувати від сироватки за допомогою марлі, складеної в декілька шарів. Маса, яка залишилася на фільтрі, кілька разів промивається водою, щоб позбутися розчинних домішків, і вису-

шується. Потім одержану масу слід промити бензином і висушити знов. Коли вона стане зовсім сухою, її дрібнять у ступці — таким чином отримується порошок казеїну.

Щоб зробити з нього клей, треба змішати порошок із нашатирним спиртом і водою у співвідношенні 1:1:3. Для випробування клею краще узяти дерев'яні або керамічні предмети.

Дослід 10.3.9. Виготовлення з білка пластмаси

- *кисле молоко;*
- *вапно.*

З кислого молока повністю зніміть вершки, далі молоко треба відфільтрувати через фільтрувальний папір (при цьому білок — казеїн — залишається на папері), а потім промити в дистильованій воді для того, щоб позбутися жиру. Після цього казеїн фільтрується ще раз і сушиться між листами фільтрувального паперу.

Потім у добре розтертий зволожений казеїн слід всипати маленькими порціями порошок вапна та ретельно перемішати суміш. Густим сиропом, що утворюється, заповнюють заздалегідь приготовані форми. З цієї пластмаси можна одержувати різні предмети.

Під час розгляду функцій білків на початку розділу ми зазначили, що однією з них є ферментативна (каталітична), і це дуже важливо.

Ферменти є великими глобулярними білками (молекулярна маса від 12 000 до 1 000 000 і більше), що діють як каталізатори. Для них характерні ті ж самі властивості, що і для інших білків: вони коагулюють, зсідаються тощо.

У лабораторних умовах швидкість хімічних реакцій зазвичай підвищують нагріванням (ми це неодноразово застосовували під час виконання значної частини дослідів, що наведені в книзі). Завдяки біологічним каталізаторам — ферментам — хімічні реакції в клітині

(або за її межами, якщо фермент поступає в міжклітинний простір) проходять з великою швидкістю та за відносно низької температури. За висловом біохіміків, «*за відсутності ферментів реакції проходили б настільки повільно, що їх результати навряд чи мали б значення*».

Назви ферментів зазвичай мають закінчення *-аза*, але є й винятки, наприклад: пепсин, трипсин та інші. Часто назва ферменту походить від назви тієї речовини (субстрату), на який він чинить каталітичну дію, від кінцевих продуктів перетворення або від типу зв'язків, що руйнуються під дією ферменту. Наприклад: *уреаза* діє на сечовину (від лат. *urea* — «сечовина»), *інвертаза* каталізує гідроліз сахарози (утворюється інвертний цукор), *фосфорилази* руйнують естерні зв'язки, відщеплюючи фосфатну кислоту.

Історія вивчення ферментів починається з 1850 р., коли *Луї Пастер*, вивчаючи ферментацію, дійшов висновку, що для перетворення цукру на етиловий спирт і CO_2 необхідні живі клітини дріжджів (*Saccharomyces cerevisiae*). *Пастер* дослідив, що нагрівання ферментної суміші призводить до припинення спиртового бродіння, тому що клітини при цьому гинуть. Німецький вчений *Бюхнер* довів, що присутність живих клітин не обов'язкова. *Бюхнер* зруйнував клітинні оболонки, розтираючи дріжджеві клітини з кварцовим піском. З дріжджевої маси було віджато «сік», який не містив клітин, але мав здатність зброджувати виноградний цукор до етилового спирту і карбону (IV) оксиду. Було зроблено висновок, що нагрівання клітин призводило до денатурації активної речовини клітин і перетворювало її на неактивну. Під час обробки дріжджів за методом *Бюхнера* активна речовина залишалася незмінною.

Дослід 10.3.10. Каталізатори в рослинних клітинах

- *гідрохінон*;
- *3% розчин перекису водню H_2O_2* ;
- *свіжі овочі*.

Для дослідів необхідно приготувати витяжки з рослинних тканин: капусти, бульб картоплі та етиольованих паростків (ростків, що були вирощені за відсутності світла), м'якоти луски цибулини і зеленої цибулі та інших овочів і фруктів. Рослинний матеріал (кожна рослина або його частина — окремо від інших) дрібно нарізається і розтирається товкачем у ступці з додаванням 2–3 мл дистильованої води на кожні 1–2 г рослинного матеріалу. Кашки, які вийдуть, переносять на марлю, складену в 2–4 шари, і віджимають сік у склянки. Також можна кашки перенести в колби, долити по 80–100 мл води і залишити суміш стояти на 30 хвилин — 1 годину, а потім відфільтрувати її через паперовий фільтр.

Отриманий фільтрат розбавляється водою у 2–3 рази (у досліді з капустою розбавлення може бути більшим).

А. Виявлення ферментів — каталізаторів

У пробірку з водою додайте на кінчику ножа гідроксінон. Розчин розділіть на дві рівні порції. В одну додайте 5–6 крапель перекису водню H_2O_2 , в іншу — стільки ж крапель води. Вміст перемішайте. Через декілька хвилин з'являється *рожеве забарвлення*, особливо яскраве в пробірці з перекисом водню, оскільки гідроксінон окислюється перекисом водню.

Розлийте у дві пробірки по 2 мл приготовані рослинні соки.

У першу пробірку до соку додайте трохи (на кінчику шпателя) гідроксінону і знову розділіть вміст на дві рівні порції. Позначте ці пробірки, наприклад, *1А* і *1Б*. В одну з них (*1Б*) додайте 5 крапель перекису водню. Це потрібно зробити швидко й одразу ж вміст пробірок прокип'ятити.

В іншу пробірку до 2 мл свіжого соку додайте гідроксінону. Вміст розлийте на дві порції та позначте пробірки *2А* та *2Б*. До пробірки *2Б* додайте 5 крапель перекису водню.

Усі чотири пробірки слід виставити для огляду.

У результаті дослідів будуть виявлені ферменти, що прискорюють процес окиснення гідрохінону (пробірка 2Б). Також буде підтверджено, що ферменти під час кип'ятіння втрачають свої властивості (пробірки 1Б і 1А). Денатурація білків вже знайома нам за дослідями 10.3.1, 10.3.2 та 6.2.2.

Б. Дослідження вмісту ферментів у різних частинах рослин

Досліди проводять паралельно: наприклад, бульба картоплі й її паросток, зелені пір'я цибулі та денця цибулини. Результати дослідів можна записати у вигляді таблиці і зробити висновок, у яких частинах рослин обмін речовин йде інтенсивніше, тобто де міститься більше ферментів.

Такі серії дослідів можна продовжити для визначення оптимальних температур, за яких діють ферменти: з використанням льоду або охолоджувальної суміші, а також водяної бані з різною температурою. Для визначення оптимальної кислотності середовища: з використанням розчинів кислот, лугів та індикаторного паперу. Можна також змінити досліджувані тканини і використати молоко, дріжджі або м'язову тканину тварин, що викличе інтерес дослідників.

Втрата активності ферментів може відбуватися також за присутності деяких хімічних речовин — інгібіторів. Дуже часто інгібіторами є токсини, які пригнічують дію певних ферментів.

Дослід 10.3.11. Гальмуюча дія іонів хлору на окислювальні ферменти яблука

- два яблука;
- хлорид натрію NaCl;
- хлорид калію KCl;
- йодид натрію;
- бертолетова сіль $KClO_2$ або хлороформ $CHCl_3$.

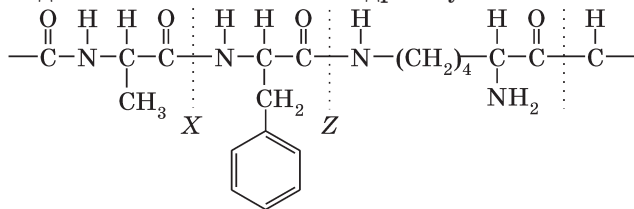
Добре відомо, що зрізи яблука під дією окислювальних ферментів дуже швидко темніють на повітрі. Дія цих ферментів може бути загальмована деякими речовинами, зокрема іонами хлору.

У досліді доцільно застосувати не тільки хлорид натрію NaCl (або калію KCl), але і йодид натрію NaI, і бертолетову сіль KClO₂. NaI застосовується для доведення того, що діючим елементом у хлориді натрію є іон хлору, а не іон натрію. Застосування бертолетової солі засвідчує, що хлор виявляє гальмуючу дію тільки у вигляді іону. Замість бертолетової солі можна використати хлороформ CHCl₃.

На занятті два яблука розрізаються навпіл. Першу половинку залишають для контролю, другу посипають NaCl, третю — NaI, четверту — бертолетовою сіллю (або злегка змочують хлороформом). Усі чотири половинки залишають на повітрі протягом 15–20 хвилин. За цей час зрізи трьох половинок — 1-ї, 3-ї і 4-ї — темніють, а зріз 2-ї половинки залишається без змін.

Таким чином, дослід показує, що іон хлору є інгібітором деяких окислювальних ферментів яблука.

Дія ферментів є вибірковою. Деякі ферменти є абсолютно специфічними. Наприклад, уреаза каталізує тільки гідроліз сечовини (дивись Дослід 8.2.3). Інші ферменти є активними тільки стосовно певних хімічних зв'язків: пепсин, наприклад, каталізує гідроліз пептидних зв'язків, у створенні яких беруть участь ароматичні амінокислоти. Якщо амінокислота, що утворює пептидний зв'язок, містить вільну аміногрупу, цей пептидний зв'язок пепсин не гідролізує:



X-зв'язок може бути гідролізовано пепсином.

Z-зв'язок не піддається гідролізу.

У результаті гідролізу молекули білка розщеплюються на поліпептиди різної маси.

У деяких випадках ферменти стають активними тільки під дією активатора: наприклад, хлоридна кислота HCl активує пепсиноген, перетворюючи його на пепсин. При цьому ця речовина повинна мати оптимальну концентрацію. Ферменти дуже чутливі до дії лугів та кислот, тому їх дія залежить від рН середовища. Як було зазначено, багато ферментів піддаються денатурації та втрачають активність за нагрівання вище 60°C .

Сама хлоридна кислота теж може гідролізувати пептидні зв'язки незалежно від природи амінокислот, що утворюють зв'язок, але такий гідроліз триває значно повільніше, ніж під дією пепсину.

Дослід 10.3.12. «Штучний шлунок»¹

- водний розчин пепсину²;
- зварене круто яйце;
- концентрована хлорида кислота HCl .

Дрібно наріжте зварений круто (кип'ятити 10 хвилин) білок курячого яйця і змішайте його в хімічній склянці з 100 мл води, 0,5 мл концентрованої хлоридної кислоти HCl і 50 мл розчину пепсину.

Хлоридну кислоту треба додати тому, що пепсин діє тільки в кислому середовищі (діапазон рН від 1,4 до 2)³.

Склянку утримуйте кілька годин за температури близько 40°C . Протягом перших 15 хвилин кожної години вміст склянки перемішуйте склянкою паличкою. *(Увага! Дослід супроводжується кислим запахом не повністю перетравленої їжі).*

¹ Дослід 10.3.12 може застосовуватися на інтегрованих заняттях з хімічних та біологічних дисциплін.

² Пепсин відпускається аптеками у вигляді порошку або 1–3% розчину розведеної хлороводневої кислоти. Для проведення дослідів вміст одного пакетика порошку треба розчинити у 250 мл теплої води.

³ рН шлункового соку внаслідок присутності в ньому хлороводневої кислоти знаходиться в межах від 0,9 до 1,5.

Цікава органічна хімія

Вже через 2 години ми помітимо, що кількість білка істотно зменшилася. Через 4–8 годин весь білок розчиниться й утвориться невелика кількість білих зі слабким жовтуватим відтінком лусочок. При цьому яечний білок, що має складну структуру, гідролізується та перетворюється на суміш сполук більш простої будови — пептидів.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агрономов Е.А., Шабаров Ю.С.* Лабораторные работы в органическом практикуме. — М.: Химия, 1974. — 375 с.
2. *Алейникова Т.Л., Рубцова Г.В.* Руководство к практическим занятиям по биологической химии. — М.: Высшая школа, 1988. — 238 с.
3. *Алексинский В.Н.* Занимательные опыты по химии: Пособие для учителей. — М.: Просвещение, 1980. — 127 с.
4. *Баталин А.Х., Олифсон Л.Е.* Юным химикам. Занимательные опыты по химии. — Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1970. — 236 с.
5. Біологічна хімія. Практикум: Навчальний посібник. — К.: Вища школа, 1977. — 384 с.
6. Биологическая химия: Учебник для студ. фарм. вузов / Л.Н. Воронина, В.Ф. Денисенко, Н.Н. Мадиевская и др.; — Под ред. Л.Н. Ворониной. — Х.: Основа; Изд-во УкрФА, 1999. — 640 с.
7. *Боєчко С.М.* Біологічна хімія. — К.: Наукова думка, 1995. — 353 с.
8. *Браун Т., Лемей Ю.* Химия — в центре наук: В 2 ч. / Пер. с англ. — Ч.1. — М.: Мир, 1983. — 448 с.
9. *Браун Т., Лемей Ю.* Химия — в центре наук: В 2 ч. / Пер. с англ. — Ч.2. — М.: Мир, 1983. — 520 с.
10. *Вацуро К.В., Мищенко Г.Л.* Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976. — 523 с.
11. *Вилламо Х.* Косметическая химия: Пер. с фин. — М.: Мир, 1990. — 288 с.
12. Водоросли. Справочник / Вассер С.П., Кондратьева Н.В., Масюк Н.П. и др. — К.: Наукова думка, 1989. — 608 с.
13. *Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И.* Химики: Биографический справочник. — К.: Наукова думка, 1984. — 736 с.

14. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенопроизводные углеводов: Справочник /А.Л. Бандман, Г.А. Войтенко, Н.В. Волкова и др. — Под ред. В.А. Филатова. — Л.: Химия, 1990. — 732 с.
15. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия: Пер. с нем. — М.: Химия, 1979. — 832 с.
16. Гауровиц Ф. Химия и функции белков: Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 530 с.
17. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособ. для вузов /Под ред. В.А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1986. — 704 с.
18. Гоноровский И.Т., Назаренко Ю.П., Искряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.
19. Грандберг И.И. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1987. — 479 с.
20. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. — М.: Высшая школа, 1973. — 239 с.
21. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология: В 3-х т. /Под ред. Р. Сопера; Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — Т.1. — 368 с.
22. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология: В 3-х т. /Под ред. Р.Сопера; Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — Т.2. — 325 с.
23. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология: В 3-х т. /Под ред. Р.Сопера; Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — Т.3. — 376 с.
24. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных: Основы химии и любознательные опыты / Пер. с нем. — Л.: Химия, 1987. — 392 с.
25. Губський Ю.І. Біологічна хімія: Підручник для студ. вищ. мед. закл. освіти. — Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. — 508 с.
26. Гудвин Т., Меснэр Э. Введение в биохимию растений: В 2 т./Пер. с англ. — Т.1. — М.: Мир, 1986. — 393 с.
27. Гудвин Т., Меснэр Э. Введение в биохимию растений: В 2 т. /Пер. с англ. — Т.2. — М.: Мир, 1986. — 312 с.
28. Гудман М., Морхауз Ф. Органические молекулы в действии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — 336 с.
29. Джуа М. История химии: Пер. с итал. — М.: Мир, 1975. — 477 с.

Літэратура

30. Дикерсон К., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Т.1. — 652 с.
31. Дикерсон К., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Т.2. — 620 с.
32. Добрынина В.И., Свешникова Е.А. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. — М.: Медицина, 1967. — 343 с.
33. Дроздов Н.С., Матеранская Н.П. Практикум по биологической химии (для зоол. и ветер. спец.). — М.: Высшая школа, 1970. — 256 с.
34. Жедек М.С., Ключник Н.П. Лабораторные работы по курсу органической химии. — К.: Техника, 1968. — 255 с.
35. Жизнь растений / Под ред. А.Л. Тахтаджяна: В 6 т. — М.: Просвещение, 1974–1982. — Т.1.: Введение. Бактерии и актиномицеты. — 487 с.; Т.2.: Грибы. — 479 с.; Т.3.: Водоросли. Лишайники. — 487 с.; Т.4.: Мхи. Плауны. Хвощи. Папоротники. Голосеменные растения — 447 с.; Т.5(1): Цветковые растения — 430 с.; Т.5(2): Цветковые растения. — 511 с.; Т.6.: Цветковые растения. — 543 с.
36. Зонис С.А., Мазуров С.М. Лабораторно-лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. — М.: Высшая школа, 1961. — 722 с.
37. Идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1983. — 704 с.
38. Каррер П. Курс органической химии. — Л.: Госхимиздат, 1962. — 1216 с.
39. Ким А.М. Органическая химия: Учеб. пособие для студ. высш. учебн. зав. пед., биол., мед.-биол и др. профилей. — Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2001. — 814 с.
40. Конарев Б.Н. Любознательным о химии. Органическая химия. — М.: Химия, 1982. — 240 с.
41. Кушманова О.Д., Ивченко Г.М. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. — М.: Медицина, 1974. — 424 с.
42. Лабораторный практикум по органической химии /Под ред. А.А. Петрова. — М.: Высшая школа, 1982. — 269 с.

43. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. — Львів: Центр Європи, 2001. — 864 с.
44. Ленинджер А. Биохимия. Молекулярные основы структуры и функций клетки. — М.: Мир, 1974. — 957 с.
45. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник. — К.: Видавництво «Українська Енциклопедія»; УКВЦ «Олімп», 1992. — 554 с.
46. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Роддэлл В. Биохимия человека: В 2 т. — М.: Мир, 1993. — Т.1. — 381 с.
47. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Роддэлл В. Биохимия человека: В 2 т. — М.: Мир, 1993. — Т.2. — 414 с.
48. Мир химии: занимательные рассказы о химии: Сост. Ю.И. Смирнов. — СПб.: ИКФ «МиМ-Экспресс», 1995. — 160 с.
49. Молекулярная биология клетки: В 5 т. / Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.— Т.2. — 313 с.
50. Молекулярная биология клетки: В 5 т. / Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — Т.3.— 296 с.
51. Мордашев С.Р., Покровский А.А., Павлова Н.А. Демонстрации к лекциям по биологической химии: Учеб. пособие для мед. вузов. — М.: Высшая школа, 1973. — 192 с.
52. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
53. Муравьева Д.А. Тропические и субтропические лекарственные растения. — М.: Медицина, 1997. — 336 с.
54. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. — М.: Химия, 1975. — 328 с.
55. Новожилов В.А. В мире запахов. — М.: Знание, 1988. — 32 с.
56. Общая органическая химия: В 12-ти т.: Пер. с англ./Под общ. ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. — М.: Химия, 1981–1988.
57. Общий практикум по органической химии: Учеб. пособ. для студ. вузов III–IV уровней аккредитации / В.П. Черных, И.С. Гриценко, М.О. Лозинский,

Література

- З.И. Коваленко; Под общей ред. В.П. Черных. — Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002. — 592 с.
58. *Ольгин О.М.* Опыты без взрывов. — М.: Химия, 1978. — 208 с.
59. Органическая химия: Учебник для фарм. училищ / С.Э. Зурабян, Ю.А. Колесник, А.А. Кост и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. — М.: Медицина, 1989. — 432 с.
60. Органическая химия: Учебник для фарм. вузов и фак. В 3 кн. / В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко. — Кн. 1. Основы строения органических соединений. — Х.: Основа, 1993. — 144 с.
61. Органическая химия: Учебник для фарм. вузов и фак. В 3 кн. / В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко. — Кн. 2. Углеводороды и их функциональные производные. — Х.: Основа, 1995. — 496 с.
62. Органическая химия: Учебник для фарм. вузов и фак. В 3 кн. / В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко. — Кн. 3. Гетероциклические и природные соединения. — Х.: Основа, 1997. — 248 с.
63. Органічна хімія: Підручник для фарм. училищ/ Ф.Ф. Боечко, В.М. Найдан, Д.М. Захарик, Н.М. Захарченко. — К.: Вища школа, 1986. — 319 с.
64. Основы органической химии для студентов биологических и химических специальностей / А. Райлс, К. Смит, Р. Уорд. — М.: Мир, 1983. — 352 с.
65. *Пацак Й.* Органическая химия. Курс для средней школы и техникумов: Пер. с чешск. — М.: Мир, 1986. — 366 с.
66. *Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т.* Органическая химия: Учебник для хим. — технолог. вузов и факультетов /Под ред. А.А. Петрова. — М.: Высшая школа, 1981. — 592 с.
67. Практикум по биохимии/ Под общ. ред. Н.П. Мешковой и С.Е. Северина. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 429 с.
68. Програма для загальноосвітніх навчальних закладів: Хімія 7–11 класи. — К.: Міністерство освіти і науки України, 2004. — 24 с.

69. Програма для учнів 7–11 класів середніх загальноосвітніх навчальних закладів: Біологія. — К.: Міністерство освіти і науки України, 2004. — 64 с.
70. Растения и животные: Руководство для натуралиста: Пер. с нем. / К. Нидон, И. Петерман, П. Шеффель и др. — М.: Мир, 1991. — 263 с.
71. Рево А.Я. Практикум по органической химии (Качественные микрохимические реакции): Учеб. пособ. для мед. вузов. — М.: Высшая школа, 1971. — 208 с.
72. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — Т.1. — 348 с.
73. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — Т.2. — 344 с.
74. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии: В 2-х т. — М.: Мир, 1978. — Т. 1. — 842 с.
75. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии: В 2-х т. — М.: Мир, 1978. — Т. 2. — 888 с.
76. Роут Дж.И. Химия XX века: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 423 с.
77. Руководство к лабораторным занятиям по биорганической химии / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.К. Еремин и др. / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. — М.: Медицина, 1985. — 256 с.
78. Самин Д.К. 100 великих научных открытий. — М.: Вече, 2002. — 480 с.
79. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. — Л.: Химия, 1984. — 520 с.
80. Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX века: Пособие для учителей. — М.: Просвещение, 1976. — 367 с.
81. Справочник биохимика / Досон Г., Эллиот Д., Эллиот У., Дьюис К. — М.: Мир, 1991. — 544 с.
82. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилатических соединений C_1-C_5 /Трегер Ю.А. и др. /Под ред. В.Н. Антонова. — Л.: Химия, 1973. — 184 с.

Література

83. Степаненко Б.Н. Курс органической химии: В 2-х ч. / Учебник для вузов. — Ч. 1. Алифатические соединения. — М.: Высшая школа, 1981. — 464 с.
84. Степаненко Б.Н. Курс органической химии: В 2-х ч. / Учебник для вузов. — Ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. — М.: Высшая школа, 1981. — 432 с.
85. Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. — М.: Химия, 1995. — 400 с.
86. Строев Е.А., Макарова В.Г. Практикум по биологической химии. — М.: Высшая школа, 1986. — 231 с.
87. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. — М.: Мир, 1981. Т. 1. — 678 с.
88. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. — М.: Мир, 1981. Т. 2. — 651 с.
89. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 384 с.
90. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. — М.: Медицина, 1985. — 480 с.
91. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 523 с.
92. Фармакогнозія з основами біохімії рослин: Підручник для студ. вищ. фарм уст. освіти та фарм. фак. вищ. мед. уст. освіти III–IV рівня акредитації / В.М. Ковальов, О.І. Павлій, Т.І. Ісакова / За ред. В.М. Ковальова. — Х: Прапор, Вид-во НФаУ, 2000. — 703 с.
93. Филиппович Ю.Б. и др. Практикум по общей биохимии. — М.: Просвещение, 1982. — 311 с.
94. Фримантл М. Химия в действии: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Т.1.— 528 с.
95. Фримантл М. Химия в действии: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Т.2.— 622 с.
96. Фьюзон Р. Реакции органических соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 645 с.
97. Хадорн Э., Венер Р. Общая зоология: Пер. с нем. — М.: Мир, 1989. — 528 с.
98. Химическая энциклопедия: В 5-х т. / Редкол.: Зефиров Н.С. и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1988–1998. — Т. 1–5.

99. Химия и биологическая химия / А.Ф. Явоненко, Б.В. Яковенко, С.В. Крутовский и др. — К.: Вища школа, 1988. — 415 с.
100. Хоффман К.Б. Химия для всех: Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 400 с.
101. Шарпенак А.Э., Коньшев В.А. Практикум по биологической химии. — М.: Высшая школа, 1969. — 302 с.
102. Шевчук В.Г. Занимательные опыты по химии. — Ярославль: Ярославское книжное издательство, 1960. — 88 с.
103. Шкурко Д. Забавная химия. Занимательные, безопасные и простые химические опыты. — Л.: Детская литература, 1976. — 64 с.
104. Штрубе В. Пути развития химии: В 2 т. / Пер. с нем. — М.: Мир, 1984. — Т.1. — От первобытных времен до промышленной революции. — 239 с.
105. Штрубе В. Пути развития химии: В 2 т. / Пер. с нем. — М.: Мир, 1984. — Т.2. — От промышленной революции до первой четверти XX века. — 278 с.
106. Шульпин Г.Б. Химия для всех (Основные понятия и простые опыты). — М.: Знание, 1987. — 144 с.
107. Эплквист Д., Де Пюи Ч., Райнхарт К. Введение в органическую химию: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 480 с.
108. Ядовитые животные и растения СССР: Справочное пособие для студентов вузов по спец. «Биология» / Б.Н. Орлов, Д.Б. Гелашвили, А.К. Ибрагимов. — М.: Высшая школа, 1990. — 272 с.

ДОДАТОК

ПЕРЕЛІК ДЕМОНСТРАЦІЙ, ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДІВ ТА ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ, ЩО ВИКОНУЮТЬСЯ У 9 ТА 10 КЛАСАХ ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ ЗГІДНО З ПРОГРАМОЮ МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

9 КЛАС

Демонстрації:

1. Моделі молекул вуглеводнів.
2. Горіння парафіну, визначення якісного складу продуктів згоряння.
3. Добування й горіння етилену.
4. Добування й горіння ацетилену.
5. Відношення насичених вуглеводнів до розчинів кислот, лугів, калій перманганату.
6. Відношення ненасичених вуглеводнів до розчину калій перманганату, бромної води.
7. Виявлення властивостей поліетилену: відношення до нагрівання, розчинів кислот, лугів, окисників.
8. Взаємодія етанолу з натрієм.
9. Взаємодія гліцерину з натрієм.
10. Ознайомлення зі зразками амінокислот.
11. Розчинення й осадження білків.
12. Денатурація білків.

Лабораторні досліді:

1. Виготовлення моделей молекул вуглеводнів.
2. Ознайомлення зі зразками виробів із поліетилену.
3. Досліді з гліцерином: розчинність у воді, взаємодія з купрум (II) гідроксидом.

4. Дія оцтової кислоти на індикатори.
5. Взаємодія оцтової кислоти з металами, лугами, солями.
6. Взаємодія глюкози з купрум (II) гідроксидом.
7. Відношення крохмалю до води (розчинність, утворення клейстеру).
8. Взаємодія крохмалю з йодом.
9. Кольорові реакції білків.

Практична робота:

Властивості оцтової кислоти.

11 КЛАС

Демонстрації:

1. Моделі молекул вуглеводнів.
2. Модель нафтоперегінної установки.
3. Виявлення властивостей пластмас: відношення до нагрівання, розчинів кислот, лугів, окисників.
4. Витягування ниток зі смоли капрону чи лавсану.
5. Відношення волокон різних видів до розчинів кислот і лугів.
6. Денатурація білка під дією етанолу, фенолу.
7. Адсорбція нікотину силікагелем.
8. Зразки побутових хімікатів.
9. Зразки синтетичних мийних засобів.
10. Зразки органічних розчинників.
11. Розчинність олійної фарби у воді та гасі.

Лабораторні досліді:

1. Виготовлення моделей молекул парафінів.
2. Ознайомлення зі зразками нафтопродуктів.
3. Ознайомлення зі зразками продуктів коксування вугілля та різних видів палива.

Додаток

4. Ознайомлення зі зразками пластмас.
5. Ознайомлення зі зразками каучуків.
6. Ознайомлення зі зразками натуральних, штучних і синтетичних волокон.
7. Аналіз змісту етикеток до харчових продуктів.
8. Аналіз змісту інструкцій до товарів побутової хімії.
9. Порівняння властивостей мила і синтетичних мийних засобів.

Практична робота:

Видалення забруднень з поверхні тканини.

ЗМІСТ

Передмова.....	3
Цікава органічна хімія (вступ).....	4
Розділ 1. Насичені вуглеводні	7
1.1. Алкани	7
Дослід 1.1.1. Хімічні властивості алканів* ¹	10
Дослід 1.1.2. Одержання і властивості метану*	12
Дослід 1.1.3. Написи на склі (травлення скла)	15
Дослід 1.1.4. «Вічні написи»	15
1.2 Циклоалкани	17
Розділ 2. Ненасичені вуглеводні	22
2.1. Алкени	22
Дослід 2.1.1. Добування і властивості етилену*	25
Дослід 2.1.2. Стимуюча дія етилену на досягання плодів.....	28
2.2. Алкадієни	30
Дослід 2.2.1. Добування каучуку з фікусу	34
Дослід 2.2.2. Досліди з каучуком та гумою	38
2.3 Алкіни	38
Дослід 2.3.1. Добування і властивості ацетилену*	41
Дослід 2.3.2. «Сніг, що палає»	43

¹ Зірочкою позначені досліді, що входять до переліку демонстрацій, лабораторних дослідів та практичних робіт з органічної хімії, що виконуються в 9 та 11 класах загальноосвітніх навчальних закладів, згідно з Програмою Міністерства освіти та науки України (див. Додаток).

Розділ 3. Ароматичні вуглеводні (арени)	45
3.1. Одноядерні арени.....	45
Дослід 3.1.1. Добування бензолу і нітробензолу.....	49
Дослід 3.1.2. «Заморожування» бензолу.....	50
3.2. Багатоядерні арени.....	56
Дослід 3.2.1. Гілка з «інеєм». Сублімація нафталіну	60
Розділ 4. Галогенопохідні вуглеводнів	65
Дослід 4.1. Виявлення хлору в складі галогенопохідних вуглеводнів за зеленим забарвленням полум'я	65
Дослід 4.2. Одержання хлоретану з етилового спирту	70
Дослід 4.3. Запах аптеки	73
Розділ 5. Азотовмісні органічні сполуки	80
5.1. Нітросполуки та аміни	80
Дослід 5.1.1. Розчинність аніліну та його солей у воді	85
Дослід 5.1.2. Основність амінів	87
Дослід 5.1.3. Ізонітрильна проба	88
5.2. Діазо- та азосполуки.....	92
Дослід 5.2.1. Одержання азобарвника	93
Розділ 6. Гідрокисполуки та етери	98
6.1. Спирти.....	99
Дослід 6.1.1. Зміна об'єму (контракція, стиснення) спирту при змішуванні з водою	102
Дослід 6.1.2. Визначення міцності спирту	103
Дослід 6.1.3. Виявлення води в спирті	103
Дослід 6.1.4. Взаємодія етанолу з натрієм*	104
Дослід 6.1.5. Добування естеру	105
Дослід 6.1.6. Зелене полум'я. Утворення естерів ортоборної кислоти	106
Дослід 6.1.7. «Чарівна паличка».....	111
Дослід 6.1.8. «Свічко, запалися!»	111

Дослід 6.1.9. Запалювання вогню рідиною	112
Дослід 6.1.10. Добування вогню без сірників...	112
Дослід 6.1.11. «Вогники в рідині», або «Гроза в пробірці»	113
Дослід 6.1.12. «Вулкан»	114
Дослід 6.1.13. Гліцерин як антифриз	118
Дослід 6.1.14. Утворення акролеїну з гліцерину	119
Дослід 6.1.15. Взаємодія гліцерину з купрум (II) гідроксидом*.....	120
Дослід 6.1.16. Рідина, що спалахує сама	121
Дослід 6.1.17. Свічка, що спалахує сама	121
Дослід 6.1.18. Хімічне реле часу.....	122
6.2. Феноли	125
Дослід 6.2.1. Доказ кислотного характеру фенолу	128
Дослід 6.2.2. Осадження білка фенолом*.....	130
Дослід 6.2.3. Добування синтетичного барвника — пікринової кислоти.....	132
Дослід 6.2.4. Кольорові реакції фенолів з феруму (III) хлоридом	137
6.3. Етери (прості ефіри)	138
Дослід 6.3.1. Добування етеру.....	140
Дослід 6.3.2. Спалахування етеру в трубці	141
Дослід 6.3.3. Виготовлення парфумів	141
Розділ 7. Оксисполуки.....	143
7.1. Альдегіди	144
Дослід 7.1.1. Окиснення етилового спирту з утворенням альдегіду. Запах антонівських яблук	146
Дослід 7.1.2. Реакція «Срібного дзеркала»	150
Дослід 7.1.3. Реакція «Мідного дзеркала»	151
Дослід 7.1.4. Осадження білка формаліном.....	153
Дослід 7.1.5. Одержання «сухого спирту»	153
7.2. Кетони	155
Дослід 7.2.1. Якісна реакція на ацетон	158
Дослід 7.2.2. «Хустка, що не згоряє»	158

Розділ 8. Карбонові кислоти та їх похідні.....	161
8.1. Карбонові кислоти	161
Дослід 8.1.1. Отримання і відкриття мурашиної кислоти	166
Дослід 8.1.2. Реакція карбонових кислот з натрію гідрокарбонатом*	169
Дослід 8.1.3. Полум'я над пробіркою	173
Дослід 8.1.4. Одержання «мідянки» — яблучно-зеленої фарби.....	173
Дослід 8.1.5. «Зимовий сад»	177
Дослід 8.1.6. «Буряк під склом»	177
Дослід 8.1.7. Хімічні «метеорити»	180
Дослід 8.1.8. Чорнила, що чутливі до світла ...	180
Дослід 8.1.9. Отримання етилового естеру саліцилової кислоти	187
8.2. Похідні карбонових кислот.....	188
Дослід 8.2.1. Отримання естеру з запахом вишні	191
Дослід 8.2.2. Отримання естеру з запахом абрикосів.....	192
Дослід 8.2.3. Отримання естеру з запахом ананасу	193
Дослід 8.2.4. Уреазний метод визначення сечовини	200
Дослід 8.2.5. Виготовлення пінопласту	200
Розділ 9. Гетероциклічні сполуки та алкалоїди	202
9.1. Гетероцикли	202
Дослід 9.1.1. Одержання та виявлення фурфуролу	210
9.2. Алкалоїди	213
Дослід 9.2.1. Одержання (виділення) кофеїну з чаю.....	220
Дослід 9.2.2. Реакція хініну з бромною водою та амоніаком. Смарагдове забавлення	221

Розділ 10. Біоорганічні сполуки	223
10.1. Вуглеводи	223
Дослід 10.1.1. Виявлення карбону і гідрогену в складі глюкози або цукру (основи якісного елементного аналізу органічних сполук).....	225
Дослід 10.1.2. Кольорова реакція Моліша	227
Дослід 10.1.3. Реакція «Срібного дзеркала»	229
Дослід 10.1.4. Сріблення дзеркал.....	230
Дослід 10.1.5. Горіння цукру у присутності солей літію.....	236
Дослід 10.1.6. Обвуглювання цукру сульфатною кислотою	237
Дослід 10.1.7. «Фараонові (чорні) змії»	238
Дослід 10.1.8. Добування цукру	239
Дослід 10.1.9. Одержання штучного меду	239
Дослід 10.1.10. Якісна реакція на крохмаль* ..	243
Дослід 10.1.11. Одержання з крохмалю патоки. Кислотний гідроліз крохмалю	244
Дослід 10.1.12. Дія слини на крохмаль. Ферментний гідроліз крохмалю	246
Дослід 10.1.13. Утворення крохмалю в процесі фотосинтезу	247
Дослід 10.1.14. Виділення кисню в процесі фотосинтезу	250
Дослід 10.1.15. Лігнінова проба.....	253
10.2. Ліпіди	255
Дослід 10.2.1. Розчинність жирів	255
Дослід 10.2.2. Насичені та ненасичені жири. Порівняння ненасиченості різних жирів	259
Дослід 10.2.3. Виготовлення мила	262
Дослід 10.2.4. Миюча дія мила*	263
Дослід 10.2.5. «Реактивна спіраль»	263
Дослід 10.2.6. «Реактивна рибка»	264
Дослід 10.2.7. Здатність камфори до сублімації	274
Дослід 10.2.8. Виявлення холестерину в яєчному жовтку.....	277

Зміст

Дослід 10.2.9. Виявлення жовчного пігменту в сечі.....	278
10.3. α -Амінокислоти та білки.....	281
Дослід 10.3.1. Зсідання білків при нагріванні*	281
Дослід 10.3.2. Осадження білків концентрованими мінеральними кислотами*	290
Дослід 10.3.3. Біуретова реакція	292
Дослід 10.3.4. Ксантопротеїнова реакція*	293
Дослід 10.3.5. Проба на вміст в сульфурі білку.....	294
Дослід 10.3.6. «Желатинова рибка»	294
Дослід 10.3.7. Льодяні візерунки на желатині.	295
Дослід 10.3.8. Виготовлення білкового (казеїнового) клею.....	295
Дослід 10.3.9. Виготовлення з білку пластмаси.....	296
Дослід 10.3.10. Каталізатори в рослинних клітинах	297
Дослід 10.3.11. Гальмуюча дія іонів хлору на окислювальні ферменти яблука	299
Дослід 10.3.12. «Штучний шлунок»	301
Література.....	303
Додаток	311
Зміст	314

ББК 24.2 я 72
Є 25

Євсєєв Р.С.
Є 25 Хімія. 8-11 класи. Цікаві досліди з органічної хімії. — Х.:
ТОРСІНГ ПЛЮС, 2006. — 320с.

ISBN 966404083-5

Посібник містить описи 105 цікавих дослідів з органічної хімії, що дає можливість учням та абітурієнтам ознайомитися зі способами отримання хімічних речовин, виявити фізико-хімічні властивості та правильно ідентифікувати органічні сполуки.

Книга допоможе у вивченні органічної хімії. Її використання збільшить ефективність викладу теоретичного матеріалу та закріплення його практичними вправами.

Посібник призначений для школярів загальноосвітніх шкіл, учителів, абітурієнтів та спеціалізованих навчальних закладів.

ББК 24.2 я 72

ISBN 966404083-5

© Р. С. Євсєєв, 2006
© О. В. Соболев, дизайн обкладинки, 2006
© ФОП Шапіро М. В., макет, 2006