

ТЕМА 2 Біологічно активні сполуки на основі спиртів та фенолів, альдегідів і кетонів

- 2.1 Загальна характеристика спиртів.
- 2.2 Загальна характеристика фенолів.
- 2.3 Загальна характеристика карбонільних сполук.

Основні поняття: класифікація та номенклатура біоорганічних сполук класу спирти та феноли, атомно-орбітальна схема будови молекули, реакція окиснення.

2.1 Загальна характеристика спиртів



Спирти (алкоголі) – органічні сполуки, що містять у складі своїх молекул одну або кілька гідроксильних груп – OH біля насичених атомів карбону. Залежно від кількості гідроксильних груп, що входять до складу молекули спирту, їх класифікують на одноатомні (алкоголі), двохатомні (гліколі), трьохатомні (гліцерини) та багатоатомні. За положенням гідроксильної групи в молекулі спирту їх поділяють на первинні, вторинні й третинні. Спирти можуть бути насичені й ненасичені, ациклічні й циклічні, похідними гомологів бензолу, циклопарафінів та циклічних терпенів.

Нижчі одноатомні спирти (від CH_3OH до $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) легко розчиняються у воді. Зі збільшенням довжини карбонового ланцюга розчинність спиртів зменшується. Для нижчих спиртів типовий спиртовий запах, потім зі збільшенням молекулярної маси з'являється неприємний запах (сивушний), вищі спирти не мають запаху. Густина всіх спиртів менша за одиницю.

Спирти – нейтральні сполуки. Реагують з K, Li, Al, Mg, Na та іншими металами з утворенням сполук типу алканолатів. Це кристалічні речовини, добре розчинні у воді. В результаті взаємодії спиртів із сильними мінеральними кислотами або кислотами Льюїса утворюються етери (прості ефіри). Етерифікація спиртів органічними й мінеральними кислотами зумовлює утворення естерів (складних ефірів). Первинні та вторинні спирти окиснюються або дегідруються за наявності металічних каталізаторів до відповідних альдегідів і кетонів. Третинні спирти стійкі до реакцій окиснення у нейтральному й кислому середовищах, за певних умов розщеплюються до кетонів і кислот з меншою кількістю атомів карбону. Спирти легко дегідратуються до алкенів. Гідроксильна група молекули спирту може замінюватися на атом галогену, реагуючи з галогеноводнями, PCl_5 , POCl_3 тощо.

Спирти добувають різними способами. Ряд низькомолекулярних спиртів (етанол, пропанол, бутаноли) добувають бродінням вуглеводів, метанол – у результаті сухої перегонки тирси. Більшість спиртів добувають синтетичними методами – з алкенів гідратацією або гідроборуванням з подальшим

окисленням, гідролізом відповідних галогенопохідних вуглеводнів, відновленням альдегідів і кетонів, карбонових кислот та естерів.

Спирти дуже поширені у вигляді похідних (естерів, частково етерів) у природі. Вони відіграють важливу роль у життєдіяльності тварин і рослин, їх використовують у різних галузях промисловості (як розчинники, сировину для добування каучуку, органічних барвників, медикаментів, вибухових речовин тощо).

Лабораторна робота

Робота 1. Визначення вмісту спирту в розчині

Вміст спиртів у воді визначають за їх густиною. Визначення здійснюють за допомогою спеціального приладу – спиртометра. Об'ємний процент спирту в розчині називають градусом. Наприклад, у 96°спирті міститься 96% абсолютного спирту і 4% води.

Беруть два циліндри. В один з них наливають 300-400мл води, в інший – стільки ж етанолу. В циліндри занурюють спиртометри і за їх позначками визначають вміст спирту у відсотках, вносячи поправку на температуру за інструкцією, що додається до приладу. Покази приладу свідчать про те, що в першому циліндрі спирт не міститься.

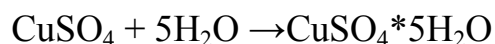
Замалюйте схему приладу й покажіть градусність досліджуваного етанолу.

Робота 2. Відкриття наявності води в етанолі та його зневоднення

Етиловий спирт-ректифікат містить у своєму складі 95,6% спирту і 4,4% води. Вода не може бути виділена зі спирту звичайною перегонкою, оскільки вода і спирт утворюють азеотропну суміш і в такому кількісному співвідношенні переганяються як одна речовина.

Хід роботи. У пробірку наливають 1-2 мл етанолу і додають кілька кристаликів прожареного білого порошку сульфату купруму, перемішують струшуванням. Спостерігають, як білий колір прожареного сульфату купруму поступово стає синім.

При взаємодії сульфату купруму з водою утворюється кристалогідрат сульфату купруму:



Робота 3. Відкриття спирти-сирці сивушних масел

Спирт-сирець містить домішки сивушних масел (0,4-0,6%) у вигляді оліїстої рідини, що має забарвлення від світло-жовтого до червоно-бурого. Сивушні масла токсичні, мають неприємний запах, подразнюють слизові оболонки травного каналу і дихальні шляхи. У складі сивушних масел містяться 3-метилбутанол-1 і 2-метилбутанол-1 (близько 68%),

2-метилпропанол-1 (24%), пропанол-1 (7%) та вищі спирти (з 6-9 атомами карбону – 1%). Іноді у складі сивушних масел є домішки альдегідів, кетонів, карбонових кислот та деяких азотистих речовин.

Хід роботи. Для виявлення в етанолі домішок сивушних масел найчастіше виконують дві якісні реакції:

а) у пробірку наливають 1-2 мл спирту-сирцю, після чого вносять смужку фільтрувального паперу. Папір поступово змочується спиртом. Його витягують з пробірки, висушують і досліджують. У разі наявності в спирті сивушних масел на папері з'являються плями, що мають неприємний запах;

б) до 1-2 мл спирту, налитого в чисту пробірку, додають 2-3 краплі 5-7% спиртового розчину фурфуролу і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки струшують і перемішують. Через 3-8 хв (за наявності сивушних масел) суміш забарвлюється в червоний, фіолетовий, фіолетово-червоний або вишнево-червоний колір.

Перший спосіб виявлення сивушних масел ґрунтується на явищі адсорбції сивушних масел фільтрувальним папером. Взаємодія фурфуролу із сивушними маслами в умовах кислого середовища зумовлює утворення забарвлених продуктів реакції, що мають складну будову.

Робота 4. Розчинність одноатомних насичених спиртів у воді

Розчинність спиртів у воді залежить від їх молекулярної маси. Низькомолекулярні спирти (метанол, етанол, пропаноли) змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Починаючи з бутанолів, розчинність спиртів поступово зменшується. Пентаноли у воді не розчиняються. При змішуванні спиртів з водою спостерігається підвищення температури суміші (вперше було відкрито Д. І. Менделєєвим), що зумовлено гідратацією спиртів.

Хід роботи. Беруть чотири пробірки, в кожну з них наливають по 2-3 мл дистильованої води. В кожну пробірку додають по 4-5 крапель одного зі спиртів – етилового, пропілового, бутилового та амілового, збовтують і спостерігають за їх розчинністю.

Результат. Запишіть результати розчинності спиртів у воді.

Робота 5. Окиснення етанолу

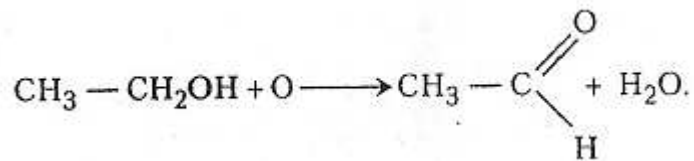
Етанол легко окиснюється киснем повітря, атомарним киснем, що утворюється при розкладанні перманганату калію і дії на спирт хромової суміші.

Хід роботи. Здатність етанолу вступати в реакції окиснення ілюструють такі реакції.

1. *Окиснення етанолу розчином калію перманганату.* У пробірку наливають 2-3 мл етанолу і додають такий самий об'єм 2-5% розчину калію перманганату. Нагрівають. Калій перманганат розкладається.

На дно пробірки випадає оксид мангану (IV). Для прискорення реакції рекомендують додавати 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти.

Реакція окиснення етанолу відбувається в два етапи:

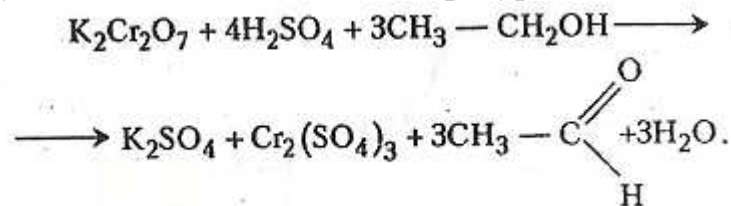


Етаналь (оцтовий альдегід) має температуру кипіння близько 20°C, дуже леткий і має своєрідний запах.

2. *Окиснення етанолу хромовою сумішшю.* В експертизі алкогольного сп'яніння часто використовують реакцію Мохова - Шинкаренко, що ґрунтується на здатності хромової суміші окислювати етанол до етаналу (оцтового альдегіду). Хромово суміш складається з однієї частини 2н розчину сульфатної кислоти і однієї частини 0,5 н розчину дихромату калію.

У пробірку наливають 2-3 мл хромової суміші й додають 1 мл етанолу. Останній швидко окислюється до етаналу (його виявляють за своєрідним запахом). Оранжевий колір хромової суміші, в якій містяться йони шестивалентного хрому, при цьому змінюється на зелений, зумовлений наявністю йонів тривалентного хрому.

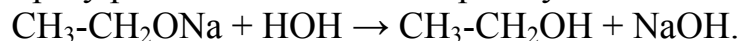
Реакція відбувається за звичайної температури:



Суміш дуже розігрівається і через кілька хвилин відчувається запах яблук, типовий для етаналу (оцтового альдегіду).

Робота 6. Добування алканоляту натрію (етилату натрію)

Спирти енергійно реагують з металічним натрієм (або калієм). Алканоляти подібні до солей слабких кислот, що легко гідролізуються. Під дією води вони відразу розкладаються на спирт і луг:

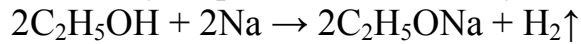


Це дає змогу зробити висновок про те, що одноатомні спирти не здатні реагувати з лугами.

Хід роботи. Беруть пробірку, на дно якої поміщають очищений від кірки і висушений від газу фільтрувальним папером кусочок металічного натрію завбільшки з горошину. Пробірку ставлять у штатив у витяжну шафу і додають 2-3 мл абсолютного етанолу. Пробірку закривають пробкою з прямою, відтягнутою на кінці газовідвідною трубкою. Відчувається енергійна хімічна реакція – утворюються алканолят натрію і водень. Після закінчення реакції пробірку підносять до пальника і підпалюють водень. Для його накопичення у пробірці отвір трубки задалегідь можна закрити пальцем. Пробірку охолоджують (іноді на льоду або в крижаній воді), після чого на її дно випадає кристалічний осад алканоляту натрію. До добутого розчину алканоляту натрію

додають 4-5 мл води і кілька крапель розчину фенолфталеїну – з'являється червоно-малинове забарвлення.

При взаємодії етанолу з металічним натрієм атом гідрогену гідроксилу спирту заміщується металом з утворенням алканоляту і виділенням водню:



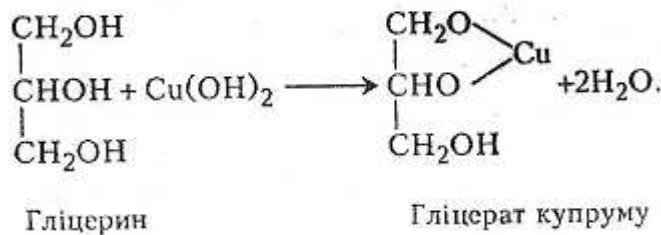
Робота 7. Добування гліцерату купруму

Гліцерин $\text{HOCH}_2\text{—CHON—CH}_2\text{OH}$ – трьохатомний спирт. Добувають його гідролізом жиру або синтезують з пропілену. Гліцерин – безбарвна в'язка рідина, добре розчинна у воді, солодка на смак, кипить при 290°C .

Гліцерин легко взаємодіє з гідроксидами металів, що призводить до утворення своєрідних алканолятів – гліцератів.

Хід роботи. У пробірку поміщають 1-3 мл 5-10% розчину їдкого натру і додають кілька крапель 3-5% розчину сульфату купруму. Випадає блакитний драглистий осад гідроксиду купруму. Після цього в суміш краплями додають гліцерин, збовтують і спостерігають за виникненням темно-синього прозорого розчину гліцерату купруму.

Утворення гліцерату купруму відбувається в два етапи:



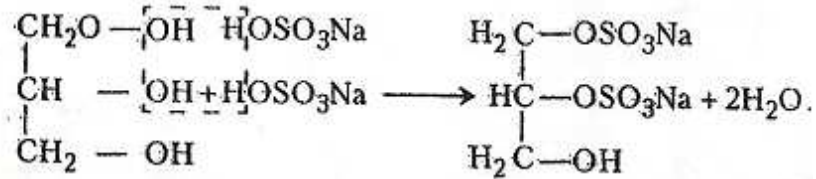
Робота 8. Добування акролеїну з гліцерину

При дегідратації гліцерину утворюється акролеїн. Акролеїн (акриральдегід) $\text{CH}_2=\text{CH—CHO}$ – безбарвна рідина з неприємним запахом, кипить при $52,5^\circ\text{C}$, легко спалахує. Окиснюється киснем повітря і перетворюється на акрилову кислоту, легко полімеризується, розчиняється в багатьох органічних розчинниках. Токсичний. Його пара подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. У роки першої світової війни (1914–1918 рр.) акролеїн застосовували як сльозоточивий засіб. Використовується для виготовлення пластичних мас, штучних смол, в органічному синтезі. Часто утворюється під час згірнення жирів і жировмісних продуктів.

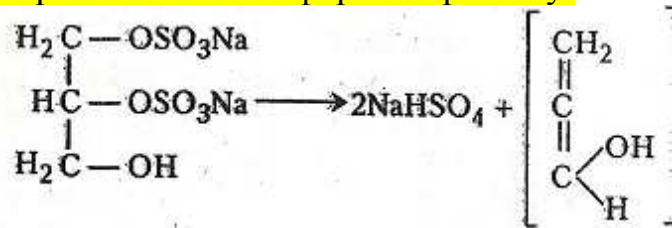
Хід роботи. У суху пробірку насипають приблизно 1 г гідрогенсульфату натрію або калію. Якщо їх немає, беруть піросульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Додають 1-2 краплі гліцерину і суміш сильно нагрівають. Через кілька хвилин з пробірки виділяється пара акролеїну, яка подразнює слизові оболонки носа й очей, спричинюючи кашель і сльозотечу. Часто такий їдкий запах можна відчутти на

кухні під час пересмажування чи пригорання жирів. Цю роботу краще виконувати у витяжній шафі.

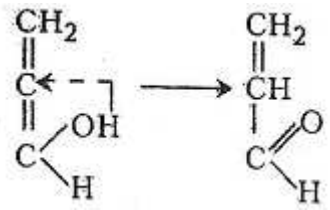
Реакція утворення акролеїну відбувається у три етапи. Спочатку гліцерин з двома молекулами гідрогенсульфату натрію або калію утворює натрієву чи калієву сіль гліцериндисульфату:



При подальшому нагріванні сполука розкладається з утворенням гідрогенсульфату натрію та енольної форми акролеїну:



Енольна форма акролеїну таутомеризується в альдегідну:



❓ Контрольні запитання і завдання

1. Напишіть структурні формули всіх спиртів, що відповідають таким молекулярним формулам: $\text{C}_6\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OH}$ і $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$. Назвіть спирти за раціональною номенклатурою і номенклатурою IUPAC.
2. Напишіть хімічні реакції процесу перетворення первинного пропілового спирту на вторинний.
3. Накресліть атомно-орбітальну схему будови молекули етанолу.
4. Напишіть рівняння реакцій добування первинних, вторинних і третинних спиртів.
5. Метилат натрію і амилат натрію змішали і після цього додавали воду. Що утворилося? Як різняться між собою продукти реакцій?
6. Напишіть рівняння хімічних реакцій, за допомогою яких добувають метанол, етанол, пропанол-1 і пропанол-2.
7. Які фізичні та хімічні властивості характерні для одно-, дво- і трьохатомних спиртів? Чим вони відрізняються один від одного?
8. Чим відрізняються хімічні властивості ненасичених і ароматичних спиртів від хімічних властивостей насичених спиртів? Проілюструйте прикладами.
9. Напишіть рівняння реакцій окиснення таких спиртів:

а) 2,3-диметилбутанолу-1; б) 2,4-диметилгексанолу-1; в) 2-метилпентанолу-1.

10. Дайте коротку характеристику головних технологічних процесів добування етанолу з картоплі.

11. Яке значення мають спирти для народного господарства, хімічної промисловості, медицини й ветеринарії?

2.2 Загальна характеристика фенолів



Феноли – оксипохідні аренів, у яких один або кілька атомів гідрогену в бензольному ядрі заміщені гідроксидом. Кількість груп –ОН визначає атомність фенолів. Розрізняють одно- (фенол, крезол), дво- (пірокатехін, резорцин, гідрохінон) і трьохатомні (пірогалол, оксигідрохінон, флороглюцин) феноли. Більшість фенолів – безбарвні кристалічні речовини з характерним запахом, добре розчиняються в етанолі, діетиловому етері, бензолі. Легко переганяються з водяною парою. Розчинність фенолів у воді зростає зі збільшенням їх атомності.

У промисловості феноли добувають із природної сировини (кам'яновугільної смоли) і синтетично (з галогенопхідних аренів, сплавленням сульфосолей з лугами, з газів крекінгу, бензолу та кисню).

Хімічні реакції, в які вступають феноли, поділяють на два типи: а) реакції, що відбуваються завдяки наявності в молекулі фенолів гідроксилу (гідроксилів); б) реакції, зумовлені наявністю в молекулі фенолу бензольного ядра (бензольних ядер).

За реакціями першого типу феноли подібні до спиртів: вони утворюють феноляти, реагуючи з лужними металами й лугами; можуть утворювати етери й естери; реагують з хлоридом феруму.

До другого типу належать реакції, характерні для аренів: галогенування, сульфонування, нітрування, тобто реакції електрофільного заміщення. В них гідроксил (гідроксили) виступає в ролі замісника (замісників) першого роду. Крім того, феноли здатні вступати в реакції нуклеофільного заміщення, окиснення, конденсації, гідратування.

Нафтоли – оксипохідні нафталіну $C_{10}H_{(8-n)}(OH)_n$, де $n = 1, 2, 3$ і більше. Залежно від положення гідроксильної групи в молекулі розрізняють α - і β -нафтоли. За своїми властивостями нафтоли подібні до фенолів. На відміну від останніх нафтоли більш хімічно активні.

Феноли й нафтоли мають антисептичні властивості, тому їх застосовують у медицині й ветеринарії як дезінфекційні та антипаразитарні засоби (фенол, крезол, тимол, резорцин, β -нафтол), у хімічній промисловості – як сировину для синтезу пластмас (фенол), барвників (фенол, нафтоли), медикаментів, як відновники (гідрохінон) тощо.

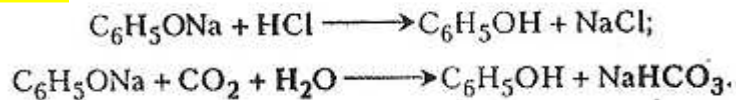
Лабораторна робота

Робота 1. Добування і розкладання феноляту натрію

Феноли мають слабокислі властивості. Ці властивості приблизно в 3300 разів слабші, ніж карбонатної кислоти. Феноли як кислоти реагують з лугами і утворюють солеподібні сполуки – феноляти, що добре розчиняються у воді і, на відміну від алканолятів, не розкладаються нею. Кислотні властивості фенолів значно вищі, ніж спиртів. Це пов'язано з впливом бензольного ядра на гідроксид. Однак ці властивості надзвичайно слабкі, про що свідчить факт, що така слабка кислота, як карбонатна, може розкласти феноляти на феноли й кислі натрієві або калієві солі.

Хід роботи. У суху пробірку вміщують щіпку кристалів фенолу (руками не брати –будуть опіки), додають 1-2 мл води, струшують. Виникає емульсія каламутно-білого кольору. У суміш додають краплями розчин їдкового натру. Утворюється прозорий розчин феноляту натрію у воді. Вміст пробірки розділяють на однакові частини. Одну частину виливають у чисту суху пробірку і додають 1-2 мл 10% розчину хлоридної кислоти. У другу пробірку пропускають з апарата Кіппа певну кількість вуглекислого газу. Фенолят натрію розкладається на фенол і гідрогенкарбонат натрію.

Утворення і розкладання феноляту натрію відбуваються за такими хімічними реакціями:

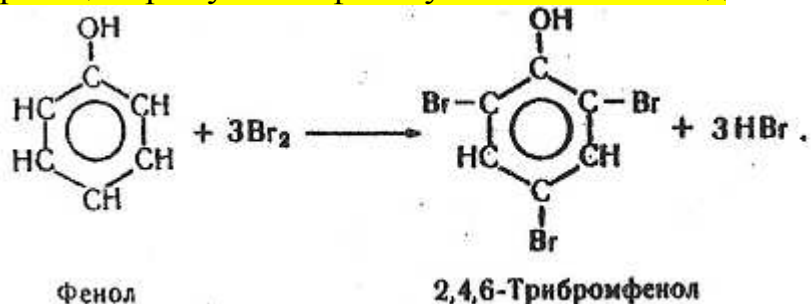


Робота 2. Бромовання фенолу

Феноли –похідні аренів. Їм властиві реакції заміщення атомів гідрогену бензольного ядра. Вони галогенуються, нітруються і сульфуються. Гідроксильна група в молекулах фенолів є замісником першого роду і орієнтує заміщення атомів гідрогену в бензольному ядрі в о- і п-положення. Фенол легко вступає в реакцію з бромною водою, забарвлюючи її.

Хід роботи. У пробірку наливають 2-3 мл 2% розчину фенолу і додають 4-5 мл бромної води, при звичайній кімнатній температурі відбувається реакція заміщення атомів гідрогену бензольного ядра на бром – утворюється білий осад важкорозчинного у воді 2,4,6-трибромфенолу.

Сумарна реакція бромовання фенолу має такий вигляд:



Робота 3. Нітрування фенолу

У результаті нітрування фенолів утворюються моно-, ди- і тринітрофеноли, продукти заміщення атомів гідрогену бензольного ядра на нітрогрупи. *Нітрофеноли* – кров'яні отрути, токсичні речовини, які сильно подразнюють слизові оболонки та уражують різні органи й тканини тваринного організму. Найбільший вплив вони чинять на мікроструктури нервової системи – нервові клітини, гліоцити, нервові закінчення.

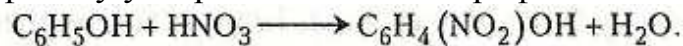
Нітрофеноли – цінна сировина для органічного синтезу. З нітрофенолів синтезують органічні барвники (наприклад, сірчистий чорний), проявники для фотоплівок і фотопаперу (амідол), фунгіциди тощо.

Залежно від концентрації нітратної кислоти, яку використовують для нітрування, добувають різні за кількістю нітрогруп нітрофеноли.

1. Добування мононітрофенолу.

Хід роботи. В пробірку наливають 5-6 мл 50% розчину нітратної кислоти, додають кілька кристаликів фенолу і обережно збовтують. Відбувається екзотермічна реакція. Через 10-20 хв вміст пробірки виливають у колбу з 50-100 мл води. На дні колби осідають краплі бурої оліїстої рідини – мононітрофенолу.

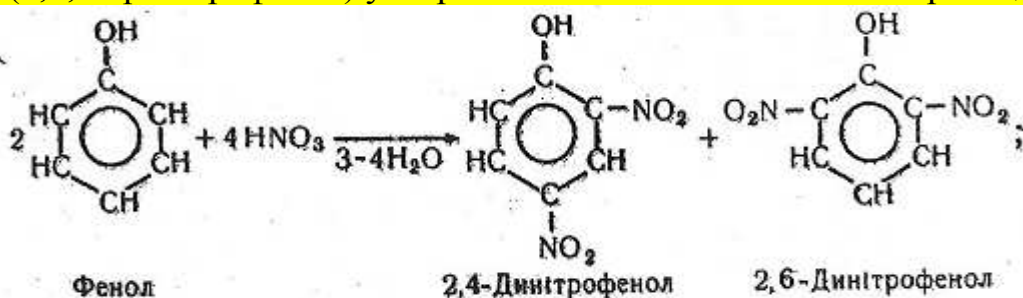
При нітруванні фенолу утворюються мононітрофенол і вода:

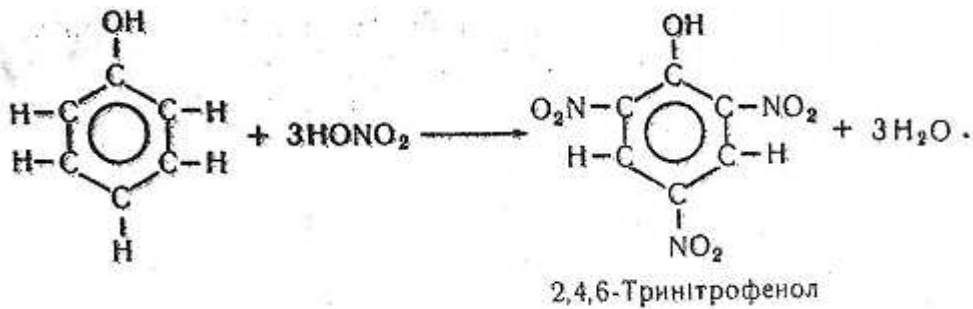


2. Добування ди- і тринітрофенолів. Нітрування фенолу концентрованою нітратною кислотою дає змогу отримати ди- і тринітрофеноли (пікринову кислоту). Пікринова кислота – кристалічна речовина жовтого кольору. Її застосовують як засіб для лікування опіків, як фарбу для тканин (зокрема, вовняних), вибухову речовину для зарядів фугасних бомб (мелініт або лідит), вихідну сполуку, з якої добувають хлорпикрин (трихлорнітромаган CCl_3NO_2), засіб для боротьби зі шкідниками злакових культур.

Хід роботи. У колбу на 100 мл наливають 2-4 мл концентрованої нітратної кислоти (густина 1,4) і обережно додають кілька кристаликів фенолу (роботу слід виконувати у витяжній шафі – при розбризкуванні *можливі опіки*), відбувається бурхлива екзотермічна реакція. Вміст колби розбавляють водою. На дні колби містяться жовті кристали пікринової кислоти. Крім неї утворюється певна кількість динітрофенолу (червонуваті кристалічні відклади) і мононітрофенол (краплі важкої бурої рідини).

Динітрофеноли (2,6-динітрофенол, 2,4-динітрофенол) і пікринова кислота (2,4,6-тринітрофенол) утворюються за такими хімічними реакціями:



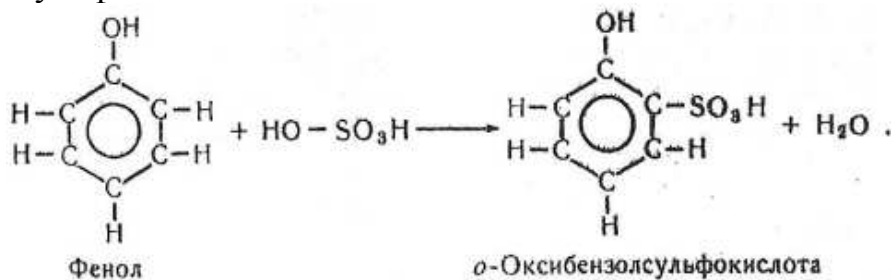


Робота 4. Сульфування фенолу

Феноли легко взаємодіють із сульфатною кислотою, утворюючи сульфопохідні. Реакцію використовують для добування деяких хімічних реактивів і медикаментів.

Хід роботи. В суху пробірку поміщають 2 г фенолу і додають 6-8 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш струшують, після чого кристали фенолу розчиняються. Суміш переносять на киплячий водяний нагрівник і нагрівають протягом 4-5 хв, потім охолоджують. Після цього вміст пробірки виливають у склянку з холодною водою (15-25 мл). Утворюється гомогенний розчин сульфофенолів, які не мають запаху фенолу.

У ході реакції утворюється в основному розчин о-оксисензолсульфофенолів:

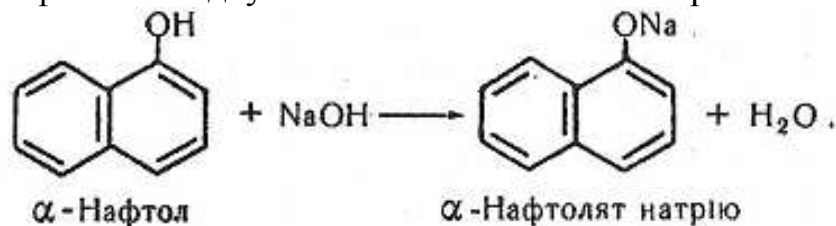


Робота 5. Утворення нафтолятів

Нафтоли, як і феноли, здатні вступати в хімічні реакції з лугами, утворюючи нафтоляти.

Хід роботи. Беруть дві сухі пробірки, в першу поміщають 0,1 г α-нафтолу, в іншу – стільки ж β-нафтолу. В кожну пробірку додають по 3-4 мл води і суміш збовтують. Утворюються грубодисперсні суміші. Якщо в пробірки додати по 2-3 мл 10% розчину їдкою натру, утворюється прозорий розчин натрію нафтоляту

Утворення нафтолятів відбувається за таким хімічним рівнянням:

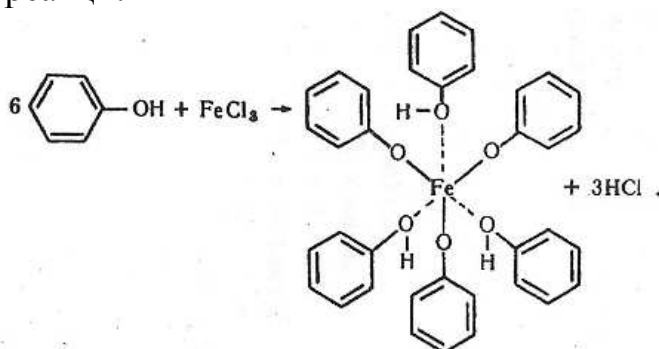


Робота 6. Кольорові реакції фенолів і нафтолів з хлоридом феруму

Феноли й різні сполуки, що містять у своїй молекулі фенольний гідроксил (фенольні гідроксили), можуть утворювати з хлоридом феруму (III) забарвлені комплексні сполуки. Це стосується і нафтолів.

Хід роботи. Беруть сім пробірок, в кожну з них поміщають по кілька крапель одного з фенолів: в першу – 1% розчину фенолу, в другу – 1% розчину резорцину, в третю – 1% розчину гідрохінону, в четверту – 1% розчину пірокатехіну, в п'яту – 1% розчину пірогалолу, в шосту – 10% розчину α -нафтолу, в сьому – 10% розчину β -нафтолу. Додають по 1-2 краплі 1н розчину FeCl_3 . Виникає різноманітне забарвлення.

Кожний фенол дає певне характерне забарвлення в результаті утворення комплексної сполуки з феруму (III) хлоридом. Наприклад, фенол, або карболова кислота, реагуючи з феруму (III) хлоридом, утворює комплексну сполуку за такими рівняннями реакції:



Результат. Фенол і резорцин утворюють з феруму (III) хлоридом комплексні сполуки з фіолетовим забарвленням (якщо додати розчин аміаку і бромну воду – з синім), пірокатехін – із зеленим, гідрохінон – із зеленим (воно швидко переходить у жовте – гідрохінон окиснюється в хінон), пірогалол – з червоним, α -нафтол – з фіолетовим, β -нафтол – із зеленим.

Робота 7. Відновлення двох- і трьохатомними фенолами гідроксиду купруму (II)

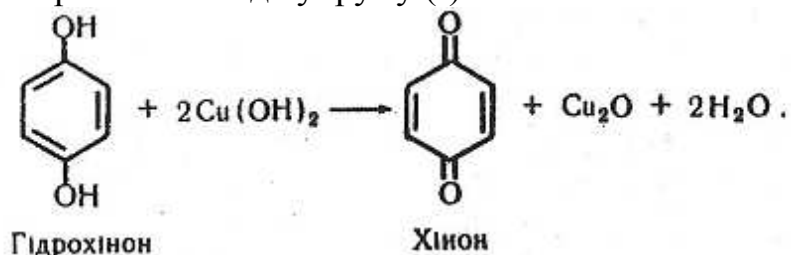
Двох- і трьохатомні феноли використовують як відновники. Зокрема, гідрохінон – складова частина проявника для кіно- і фотоплівок, фотопаперу. Такі самі властивості мають й інші феноли, наприклад пірогалол, флороглюцин та оксигідрохінон.

Хід роботи. У пробірку наливають 5-6 мл 5% розчину їдкого натру і краплями додають 1-2 мл 3-5% розчину сульфату купруму (II). Утворюється темно-блакитний розчин гідроксиду купруму (II). Вміст пробірки розділяють на три однакові частини. У першу пробірку наливають 2 мл 1% розчину гідрохінону, в другу – резорцину, в третю – пірогалолу. У верхніх шарах суміші поступово змінюється забарвлення – від зеленого до жовтого і темно-коричневого. Утворюється оксид купруму (I).

На першому етапі роботи після додавання до розчину їдкого натру розчину сульфату купруму утворюється гідроксид купруму (II):



На другому етапі феноли вступають у реакцію з гідроксидом купруму і окиснюються, утворюючи оксид купруму (I):



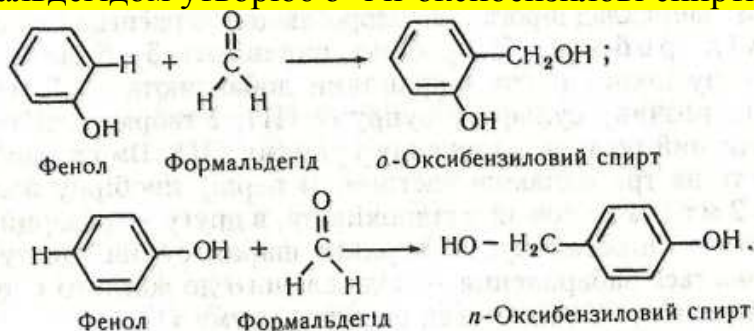
Примітка. На наведеній вище реакції ґрунтується робота хінгідронного електрода при визначенні рН.

Робота 8. Реакції конденсації фенолу і формальдегіду

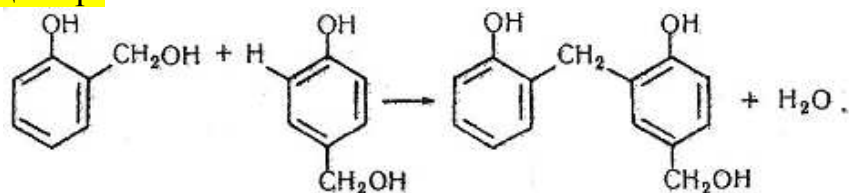
Феноли в реакціях електрофільного заміщення надзвичайно реакційно здатні й можуть вступати в реакції конденсації з альдегідами або кетонами. Така реакція має велике практичне значення, оскільки за її допомогою добувають синтетичні смоли, пластичні маси та інші сполуки, ось чому ця властивість фенолів широко використовується в хімічній промисловості.

Хід роботи. У пробірку поміщують 2-3 г кристалічного фенолу, додають 2-5 мл 40% розчину формальдегіду і 2-3 краплі концентрованої хлоридної кислоти (густиною 1,19). Суміш нагрівають на водяному нагрівнику, періодично перемішуючи скляною паличкою. Утворюється прозорий розчин, що з часом мутніє і перетворюється на бакелітовий лак. Останній швидко твердне з утворенням бакелітової смоли. При нагріванні до 150°C бакелітова смола перетворюється на тверду масу – бакеліт.

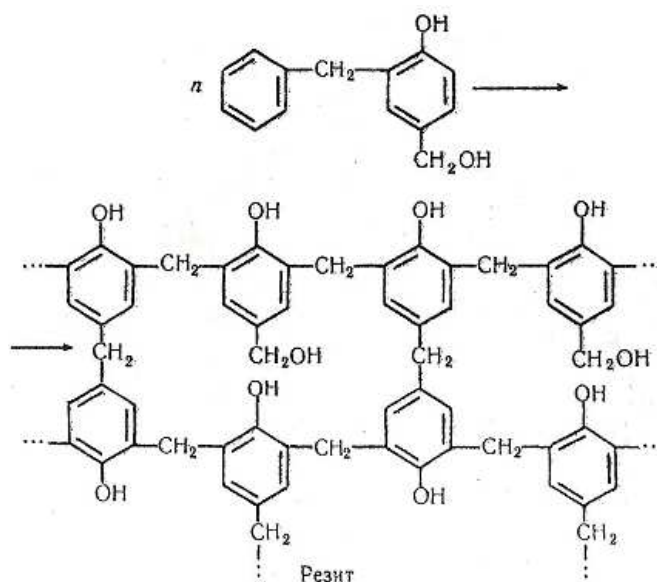
Утворення бакеліту відбувається в декілька стадій. Спочатку фенол при взаємодії з формальдегідом утворює о- і п-оксibenзилові спирти:



На другій стадії відбувається конденсація двох молекул спиртів – утворюється димер:



На третій стадії димери конденсуються в полімери лінійної (резол) і просторової (резит) будови:



? Контрольні запитання і завдання

1. У чому полягає відмінність між фенолами і ароматичними спиртами? Наведіть приклади.
2. Напишіть відомі вам формули одно-, двох і трьохатомних фенолів. Які з них застосовуються в медицині та ветеринарії?
3. Наведіть методи розділення суміші бензолу, фенолу й динітробензолу.
4. Які методи синтезу одно-, двох- і трьохатомних фенолів ви знаєте. Напишіть необхідні рівняння хімічних реакцій.
5. Дайте коротку характеристику основних фізичних і хімічних властивостей фенолів.
6. У чому полягає відмінність хімічних властивостей фенолів і спиртів? Проілюструйте це рівняннями хімічних реакцій.
7. Дайте коротку характеристику фізичних і хімічних властивостей нафтолів.
8. Яку напрямну дію виконує група -ОН в бензольному ядрі? Проілюструйте прикладами хімічних реакцій.
9. Наведіть структурні формули фенолів та їх похідних, які використовують у хімічній промисловості.

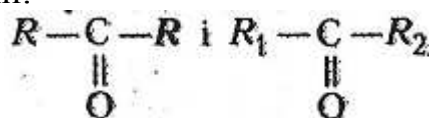
2.3. Загальна характеристика карбонільних сполук

Основні поняття: методи синтезу оксосполук, реакції приєднання, заміщення, окислення і конденсації., реакція Каніцаро -Тищенко.



Альдегіди і кетони (оксосполуки) – похідні вуглеводів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщених на одну чи декілька

карбонільних груп >C=O . У альдегідів одна з валентностей атома карбону такої групи сполучена з гідрогеном, інша – з радикалом, у молекулі кетону обидві валентності карбонільної групи сполучені з однойменними або різнойменними радикалами:



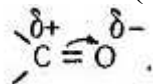
Альдегіди й кетони часто розглядають як продукти окиснення спиртів. Причому альдегіди – первинних (звідси і назва – лат. al(cohol)dehydrogenatus – дегідрований спирт), кетони – вторинних. Альдегіди і кетони поділяють на ациклічні (насичені й ненасичені) та циклічні (похідні циклопарафінів, аренів і циклічних терпенів).

Для альдегідів і кетонів характерна ізомерія радикалів (структурна ізомерія). Для кетонів, окрім цього, існує особливий вид ізомерії – метамерія.

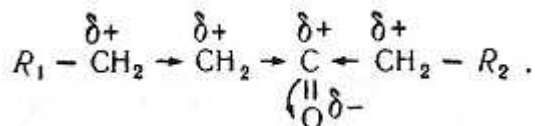
Альдегіди й кетони іноді називають *оксосполуками*. Вони поширені в природі.

Альдегіди й кетони, крім окиснення спиртів, добувають й іншими способами – дегідруванням спиртів, омиленням дигалогенозаміщених вуглеводнів, гідратацією алкінів за М. Г. Кучеровим, сухою перегонкою кальцієвих солей карбонових кислот, омиленням естерів, оксосинтезом, методом Гріньяра тощо.

Оксосполуки хімічно активні, їх хімічна активність зумовлена насамперед наявністю в їхніх молекулах карбонільної групи, де атоми карбону й кисню перебувають у стані sp^2 -гібридизації, здійснюваної одним σ - і одним π -зв'язками. Такий зв'язок сильно поляризований. Атом кисню карбонільної групи має підвищену електронегативність, і рухливі електрони π -зв'язку зміщені до атома кисню. Це призводить до збільшення електронної густини на атомі кисню карбонільної групи, і атом кисню набуває певного негативного заряду (δ^-), карбону – позитивного (δ^+):

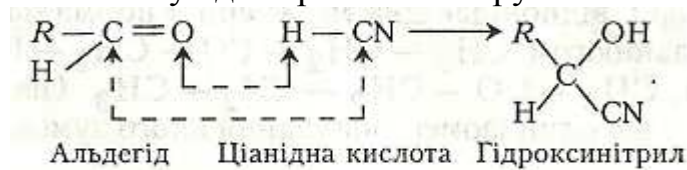


Такий стан зумовлює зміщення електронів, розміщених поряд карбон-карбонових зв'язків:



Альдегіди й кетони мають великий дипольний момент (у межах 2,5 D). Атом карбону карбонільної групи має знижену електронну густину і електрофільні властивості. Він здатний вступати в реакції з нуклеофільними агентами. Атом кисню карбонільної групи, маючи підвищену електронну

густину, є нуклеофільним. Зміщення електронної густини до атома кисню зумовлює приєднання молекул до карбонільної групи:



Альдегіди хімічно більш активні, ніж кетони. Багато хімічних реакцій, типових для альдегідів і кетонів, що виконуються в лабораторії, відбуваються в живих організмах тварин і рослин. До таких реакцій слід віднести реакції приєднання, заміщення, окислення і конденсації. Особливе місце серед них посідає *реакція Канніцаро–Тищенко*, або *реакція дисмутації*, яка дуже поширена в метаболічних шляхах біохімічних реакцій анаболізму й катаболізму в живих організмах. Головними продуктами анаеробного гліколізу та глікогенолізу є гліцериновий альдегід і діоксиацетон, з якими пов'язані реакції утворення АТФ у клітинах і тканинах живих організмів.

Хімічні властивості альдегідів і кетонів мають також відмінності. Кетони менш реакційноздатні, ніж альдегіди. Вони не можуть відновлювати аміачні розчини аргентуму і купрум, не реагують з фуксинсульфітною кислотою – типовою реакцією на виявлення в розчинах альдегідів. Кетони не вступають у реакцію альдольної конденсації. Вони важче окислюються, ніж альдегіди, а при їх окисненні утворюються дві більш низькомолекулярні кислоти чи інші оксосолюки, ніж ті, що вступали в реакцію.

Альдегіди і кетони використовують у хімічній промисловості для синтезу пластичних мас, барвників, засобів дезінфекції, медикаментів, реактивів та інших сполук. Окремі альдегіди використовують як засоби дезінфекції (наприклад, формальдегід), фіксатори анатомічних препаратів, у гістологічній та гістохімічній техніці (той самий формальдегід). Окремі кетони є органічними розчинниками (наприклад, ацетон), медикаментами (камфора). Моноцукри фактично також являють собою багатоатомні спирти, що містять у складі своїх молекул альдегідну, наприклад глюкоза, або кетонну, наприклад фруктоза, групи, завдяки чому їх називають альдозами і кетозами.

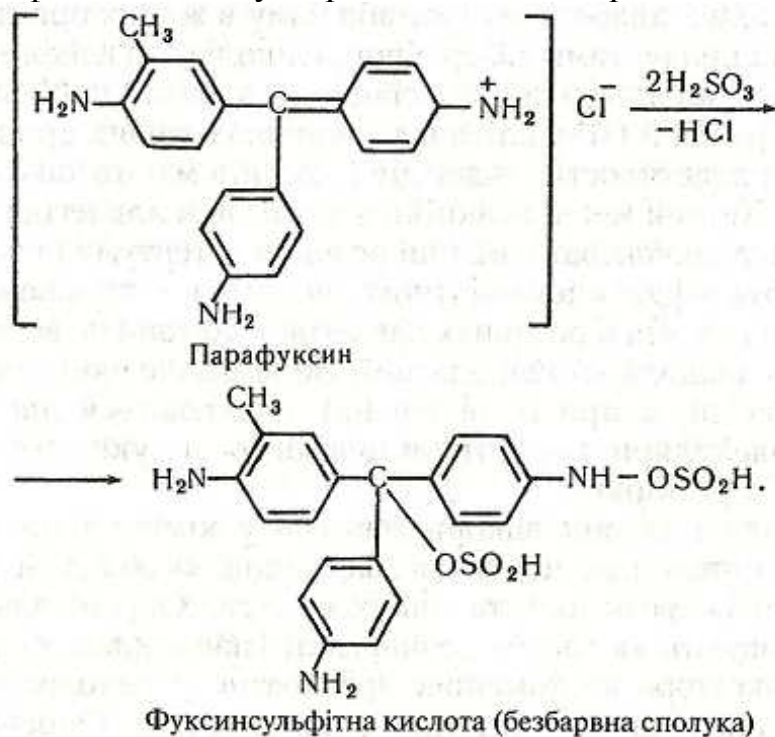
Лабораторна робота

Дослід1. Добування фуксинсульфітної кислоти

Якісною реакцією на альдегіди є реакція з фуксинсульфітною кислотою – реактивом Шіффа. Її широко застосовують в органічній та біологічній хімії, гістохімії для якісного й кількісного визначення альдегідів у біологічних рідинах, тканинах і клітинах. У гістохімічну практику вона ввійшла як реакція Фьольгена - Россенбека (1924). За її допомогою був установлений закон сталості кількості ДНК в ядрах і хромосомному наборі різних клітин даного виду тварин або рослин. Реакція дала змогу також встановити той факт, що синтез ДНК у клітинах відбувається в інтерфазі.

Хід роботи. До 2-4 мл 1% розчину основного фуксину (парафуксину) додають кілька кристаликів тіосульфату або піросульфату натрію (можна кілька крапель сульфітної кислоти). Розчин знебарвлюється – утворюється фуксинсульфітна кислота («лейкофуксин»). Якщо до розчину внести кілька крапель розчину одного з альдегідів, наприклад формальдегіду або ацетальдегіду, виникає червоно-фіолетове забарвлення.

Фуксинсульфітна кислота утворюється за таким рівнянням реакції:



Після внесення в суміш альдегіду відбувається відновлення кольору:



Дослід 2. Добування метанолу (формальдегіду)

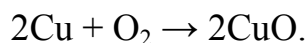
Метаналь (мурашиний альдегід, або формальдегід) CH_2O за звичайних умов – газ із різким неприємним запахом, добре розчинний у воді; 40% розчин метанолу у воді називають *формаліном*. Метаналь отруйний, подразнює слизові оболонки очей і дихальних органів. Його широко використовують для дезінфекції, як сировину для виробництва пластмас, фенолоформальдегідних і

карбамідних смол, штучної шерсті, барвників, медикаментів (наприклад, уротропіну). При використанні розчину метанолу як фіксатора або засобу дезінфекції він спричиняє осадження білків.

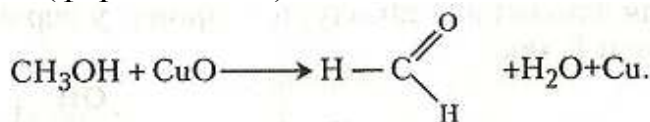
Метаналь найчастіше добувають окисненням метанолу.

Хід роботи. У пробірку наливають 2-3 мл метанолу. Беруть мідну спіраль або звичайний дріт, нагрівають на полум'ї пальника до червоного кольору, опускають у пробірку з метанолом – з'являється запах, характерний для метанолу. У пробірку додають кілька крапель безбарвного розчину фуксинсульфітної кислоти – виникає червоно-фіолетове забарвлення.

При прожарюванні мідної спіралі або дротини утворюється оксид купруму (II):



Після занурення прожареної мідної спіралі або дроту в метанол утворюється метаналь (формальдегід) і відновлюється мідь:



Метанол

Метаналь

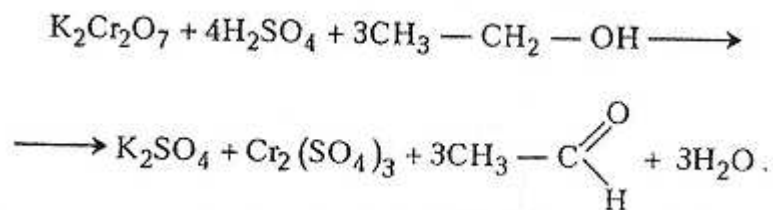
Якщо у пробірку додати кілька крапель реактиву Шіффа (фуксинсульфітної кислоти), виникає характерне для альдегідів червоно-фіолетове забарвлення.

Дослід 3. Добування етанолу (ацетальдегіду) з етанолу

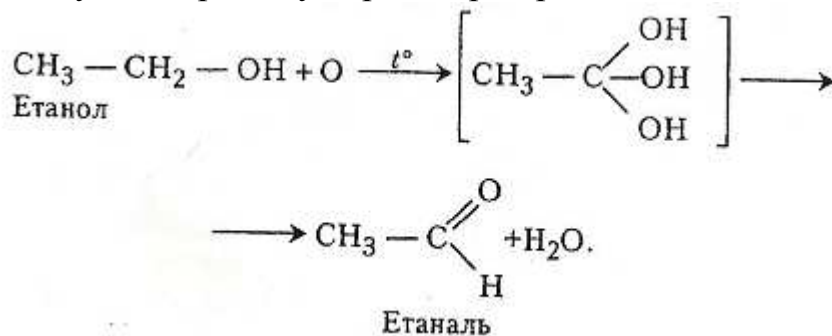
Етаналь (оцтовий альдегід, або ацетальдегід) – безбарвна рідина з різким запахом, добре розчиняється у воді, етанолі, діетиловому етері, кипить при 28°C. Його пара подразнює слизові оболонки, спричиняє задуху, головний біл. Добувають етаналь окисненням етанолу, з ацетилену реакцією Кучерова, гідролізом етилових естерів, ізомеризацією етиленоксиду тощо. Для етанолу характерні всі хімічні реакції, типові для альдегідів.

Хід роботи. В суху пробірку наливають 2-3 мл етанолу і додають 1 мл хромової суміші. Пробірку закривають пробкою із зігнутою під прямим кутом газовідвідною трубкою. Для рівномірного кипіння в суміш перед закриттям пробкою рекомендується додати кілька грамів промитого річкового піску. Пробірку обережно нагрівають. Перед нагріванням беруть ще одну чисту пробірку й наливають у неї 2-3 мл розчину Люголя, в який краплями додають розчин їдкої натру до знебарвлення. Пару етанолу, що утворилась у першій пробірці, через її газовідвідну трубку пропускають у розчин, що міститься в другій пробірці. На дно пробірки випадають кристали йодоформу. Можна взяти й третю пробірку, налити 2-3 мл води, з першої пробірки через газовідвідну трубку пропустити кілька крапель етанолу і додати кілька крапель реактиву Шіффа – виникає червоно-фіолетове забарвлення.

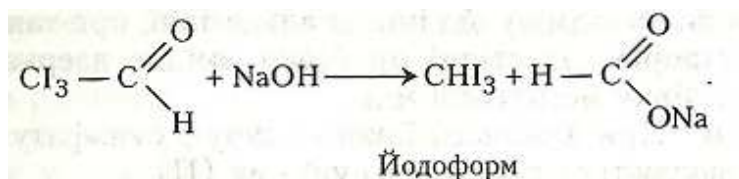
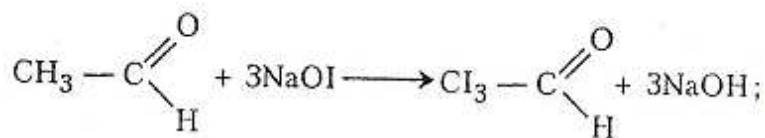
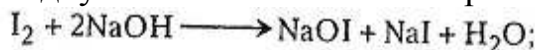
Для кожної пробірки є свій хімізм реакцій. Так, у першій пробірці етанол під дією хромової суміші окиснюється до етанолу:



У зв'язку з тим що хромова суміш є джерелом атомарного кисню для окиснення етанолу, цей процес у першій пробірці можна подати й так:



У другій пробірці відбуваються такі хімічні перетворення:



У третій пробірці реактив Шіффа взаємодіє з етаналем, що зумовлює утворення червоно-фіолетового продукту реакції.

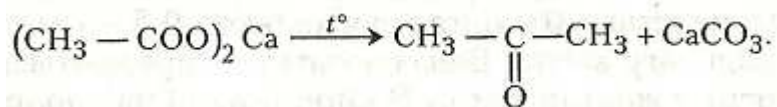
Дослід 4. Добування ацетону

Ацетон, або диметилкетон ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$), - найпростіший кетон, безбарвна рідина, має різкий запах, кипить при $56,2^\circ\text{C}$, добре розчиняється у воді та багатьох органічних розчинниках, горючий. Сам ацетон - гарний органічний розчинник. Його використовують у лакофарбовій промисловості, виробництві ацетатного шовку, добуванні органічного скла, кіноплівки, бездимного порошку, целулоїду, деяких медикаментів. Ацетон - складова частина ацетонових тіл, які накопичуються у крові (ацетонемія) й сечі (кетонурія) хворих на кетони тварин.

Хід роботи. В суху пробірку поміщають 4-5 г ацетату кальцію і закривають її газовідвідною трубкою. Пробірку закріплюють у штативі майже горизонтально. Нагрівають. Добутий ацетон пропускають у другу пробірку, в яку налито 1-2 мл 10% розчину їдкого натру і додано 1-2 краплі 2% розчину

нітропрусиду натрію. З'являється червоне забарвлення. Якщо в пробірку додати 2-3 краплі розчину ацетатної кислоти, забарвлення темніє.

Ацетон утворюється в результаті розкладання ацетату кальцію:



Дослід 5. Реакція відновлення альдегідами гідроксиду купруму (II)

Реакція ґрунтується на здатності альдегідів відновлювати гідроксид купруму (II) в лужному середовищі при нагріванні.

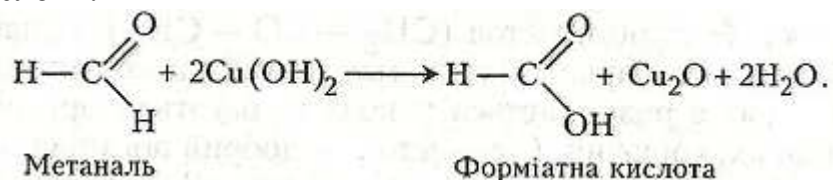
Хід роботи. У пробірку наливають 2-3 мл 10% розчину їдкого натру й додають 1 мл 10% розчину формаліну. Потім додають кілька крапель розчину купруму сульфату – випадає блакитний осад купруму(II) гідроксиду. Нагрівають верхню частину суміші у пробірці та спостерігають за появою осаду оксиду купруму (I) червоного кольору.

Метаналь на відміну від інших альдегідів при такому нагріванні утворює на стінці пробірки «мідне дзеркало» – блискучу плівку металічної міді.

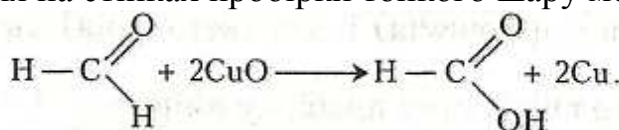
При взаємодії їдкого натру й сульфату купруму (II) утворюється гідроксид купруму (II):



У подальшому гідроксид купруму (II) взаємодіє з метаналем з утворенням форміатної кислоти:



Оксид купруму (I) може взаємодіяти з новими порціями метаналю, що зумовлює відкладання на стінках пробірки тонкого шару металічної міді:



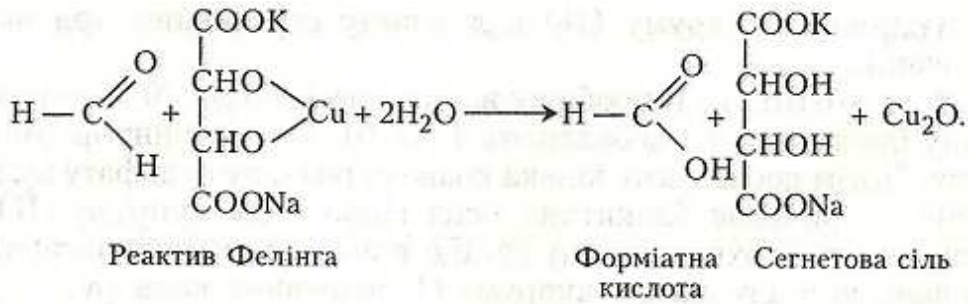
Цю реакцію часто називають реакцією Троммера на честь її автора – німецького хіміка С. А. Троммера (1806– 1879).

Дослід 6. Реакція відновлення альдегідами реактиву Фелінга

Німецький хімік-органік Г.Х. Фелінг (1812–1885) запропонував реактив для виявлення в розчинах моноцукрів – альдоз, які містять у складі своїх молекул альдегідну групу.

Хід роботи. У пробірку наливають 2-4 мл свіжоприготовленого реактиву Фелінга і додають 0,5-1 мл формаліну. Суміш нагрівають. Вона спочатку забарвлюється в зелений, а потім - у жовтий колір. У кінці реакції на дно пробірки випадає осад оксиду купруму (I) червоного кольору.

Між метаналем і реактивом Фелінга відбувається така хімічна реакція:

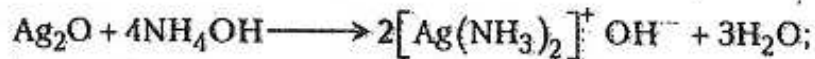


Дослід 7. Реакція «срібного дзеркала»

Типовою реакцією, що дає змогу переконливо виявити альдегіди в розчинах, є реакція «срібного дзеркала». Її широко застосовують у хімічному аналізі для виявлення альдегідів, а також у хімічній промисловості – для виготовлення та відновлення дзеркал.

Хід роботи. У чисту пробірку наливають 2-3 мл 1-2% розчину нітрату аргентуму, після чого краплями додають 5% розчин аміаку до розчинення бурого осаду гідроксиду аргентуму. Потім до прозорого розчину краплями додають 1% розчин метаналу близько 1 мл. Суміш нагрівають на водяному нагрівнику. Через кілька хвилин на стінці пробірки спостерігається шар аргентуму у вигляді «срібного дзеркала».

При утворенні дзеркального шару на стійці пробірки відбуваються такі реакції:



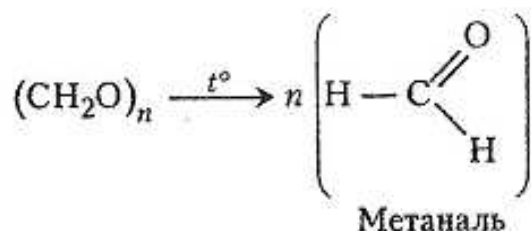
Дослід 8. Деполімеризація параформу

Параформ (поліформальдегід) $\text{HO}[-\text{CH}_2\text{O}-]_n\text{H}$, де $n = 8 \dots 100$ – полімер метаналу. Утворюється при недоброякісному або тривалому зберіганні формаліну. Це білий аморфний порошок, плавиться при $120-150^\circ\text{C}$. При нагріванні з водою деполімеризується. Реакцію застосовують у практичній роботі для добування формаліну зі старих розчинів.

Беруть дві пробірки. В кожну пробірку наливають по 2-4 мл води і додають по 0,3-0,5 г параформу. В першу пробірку додають кілька крапель фуксинсульфітної кислоти – забарвлення не виникає. Вміст другої пробірки нагрівають на газовому пальнику протягом 2-5 хв. Відбувається деполімеризація параформу й утворюється прозорий розчин

метаналю. Додають кілька крапель фуксинсульфітної кислоти – виникає червоно-фіолетове забарвлення.

При нагріванні параформ деполімеризується:



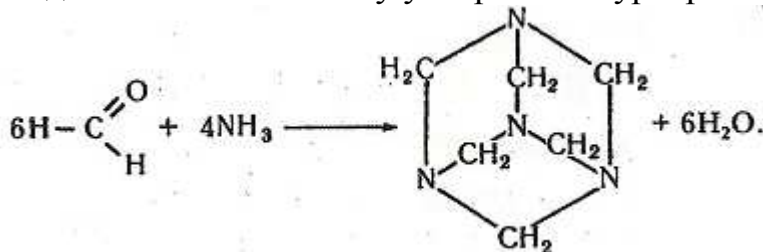
Метаналь, що утворився у другій пробірці після нагрівання параформу, взаємодіє з реактивом Шіффа – фуксинсульфітною кислотою.

Дослід 9. Добування уротропіну

Уротропін (гексаметилентетрамін, гексамін) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ – безбарвна кристалічна речовина, солодка на смак, сублимується при 230°C . Синтезований з аміаку і метаналю О. М. Бутлеровим (1861). Використовується як антисептик для лікування деяких захворювань видільної системи, для добування метанальних смол, вибухових речовин (гексогену). Спресовані таблетки уротропіну використовують як бездимне пальне (сухий спирт).

У фарфорову чашку вносять 2-3 мл 10% розчину формаліну, додають 4-5 мл 25% розчину аміаку й випарюють на водяному нагрівнику. Утворюється кристалічний осад уротропіну.

При взаємодії метаналю й аміаку утворюється уротропін:

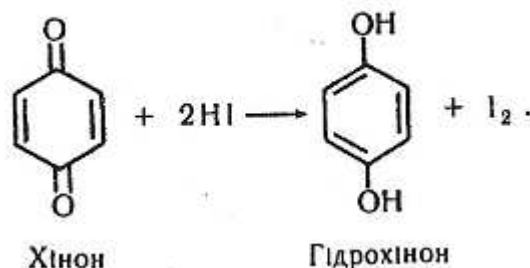


Робота 10. Окисні властивості хінону

Хінон(*n*-бензохінон) синтезований О. О. Воскресенським (1836). Жовта кристалічна речовина, плавиться при $115,7^\circ\text{C}$. Важко розчиняється у воді, краще – в етанолі й діетиловому етері. Добувають окисненням аніліну хромовою сумішшю; використовують для добування барвників, гідрохінону, як дубильну речовину. Виявляє подразнювальну дію на слизові оболонки носа, очей, рота, шкіру.

У пробірку наливають 2-3 мл 1% розчину йодиду калію, підкислюють кількома краплями 10% розчину хлоридної кислоти й додають кілька крапель 1% розчину крохмалю. В добуту суміш вносять кілька кристалів хінону, струшують. З'являється синє забарвлення – результат адсорбції йоду молекулами крохмалю.

Відбуваються дві основні хімічні реакції, які зумовлюють утворення молекулярного йоду, що адсорбується молекулами крохмалю:

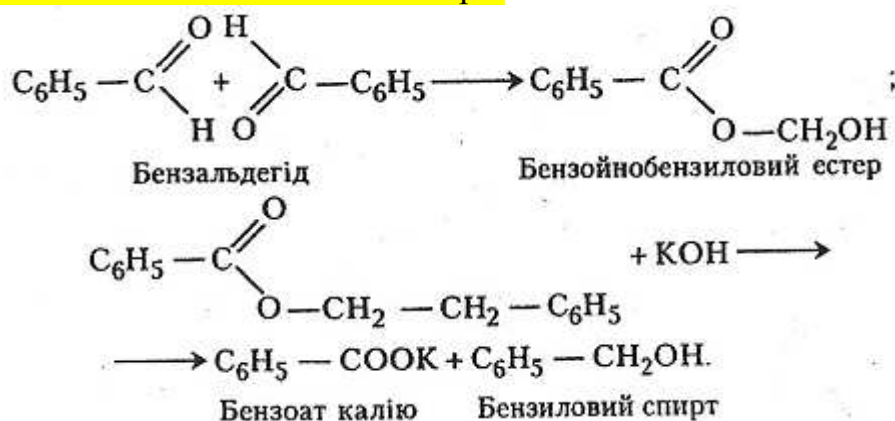


Дослід 11. Реакція дисмутації (реакція Канніццаро)

Італійський хімік С. Канніццаро (1826–1910), вивчаючи властивості ароматичних альдегідів, відкрив реакцію дисмутації (1853): при дії гідроксиду калію на бензальдегід одна молекула альдегіду окиснюється за рахунок відновлення іншої. В. Є. Тищенко (1906) вивчив окремі етапи реакції та вдосконалив їх ефективне здійснення.

Хід роботи. У пробірку поміщають 1 мл бензальдегіду й додають 5 мл 10% спиртового розчину їдкого калі. Суміш перемішують і струшують. Виділяється теплота. Суміш твердне – утворюється бензоат калію, продукт окиснення бензальдегіду, і бензиловий спирт, продукт відновлення бензальдегіду. Добуті кристали відфільтровують і розчиняють у мінімальній кількості води. Після додавання до розчину 1 мл 10% розчину хлоридної кислоти в осад випадає кристалічна бензойна кислота.

Реакція дисмутації відбувається в два етапи: спочатку утворюється естер, потім – бензоат калію і бензиловий спирт:



Після добавляння до розчину хлоридної кислоти утворюється бензойна кислота:



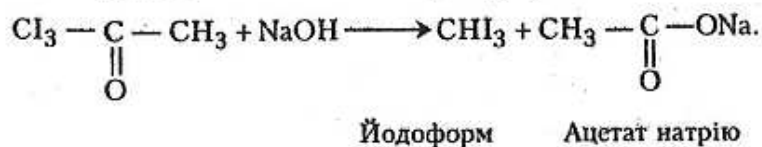
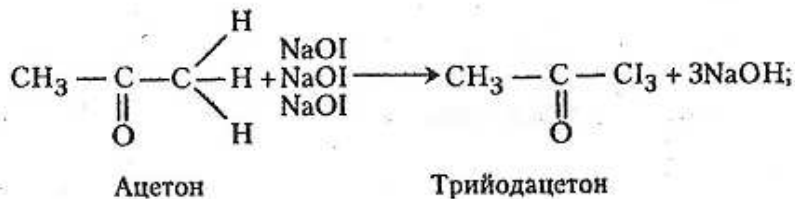
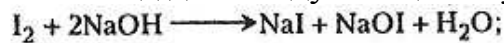
Дослід 12. Якісні реакції на ацетон

У клінічній біохімії для виявлення ацетону як складової частини ацетонових тіл у сечі використовують дві проби – Люголя і Лібена.

1. Проба Люголя. Відкриття ацетону в розчинах (зокрема, в сечі) ґрунтується на його здатності утворювати при взаємодії з йодом йодоформ. Реакція дуже чутлива – вона дає можливість виявити ацетон у найменших концентраціях (навіть 0,04 %).

Хід роботи. У пробірку поміщають 1-2 краплі водного розчину йоду в йодиді калію (розчину Люголя) і додають 4-5 крапель 2н розчину їдкого натру. До суміші додають кілька крапель водного розчину ацетону. Випадає осад і з'являється характерний запах йодоформу.

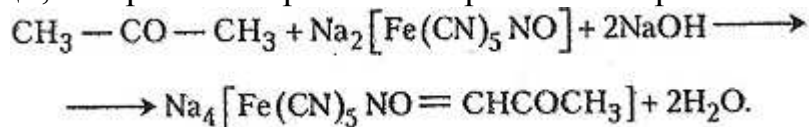
Йодоформ утворюється під дією йоду на ацетон у лужному середовищі:



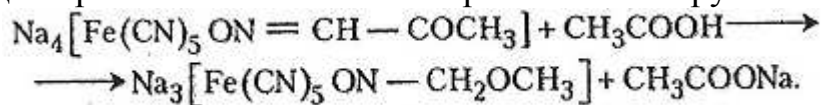
2. Проба Лібена. Ацетон з натрію нітропрусидом здатний утворювати в лужному середовищі забарвлені в червоний колір продукти взаємодії, що і використовують у клінічній практиці для виявлення ацетону в сечі хворих на кетози тварин. Реакція дуже чутлива і дає можливість встановлювати в розчинах мізерні кількості ацетону. Забарвлення стає інтенсивнішим, якщо в суміш додати деяку кількість ацетатної кислоти.

Хід роботи. У пробірку вносять 4-5 крапель 0,1н розчину нітропрусида натрію, додають 1-2 краплі водного розчину ацетону й 1-2 краплі 2н розчину гідроксиду натрію. З'являється оранжево-червоне забарвлення, яке стає вишнево-червоним після додавання кількох крапель 2 н розчину ацетатної кислоти.

Ацетон з нітропрусидом натрію утворює в лужному середовищі продукти реакції, забарвлені в оранжево-червоний колір:



Після дії ацетатної кислоти (можна і концентрованої) утворюється продукт реакції червоного або вишнево-червоного кольору:



◇ Контрольні запитання і завдання

1. Напишіть структурні формули всіх ізомерних альдегідів і кетонів, що відповідають молекулярній формулі C_4H_8O . Назвіть ці сполуки за різними номенклатурами.

2. Напишіть структурні формули таких оксосполук: а) пропаналю; б) 3-метилбутаналю; в) діізопропілкетону; г) 3-метилпентаналю; д) гептанону.

3. Добудьте метилетилкетон дегідруванням спирту, ознолізом олефіну, сухою перегонкою кальцієвих солей карбонових кислот, синтезом Грін'єра, способом Кучерова.

4. Наведіть схеми синтезу етаналю і пропанону з різних сполук і різними методами.

5. Дайте коротку характеристику основних фізичних властивостей альдегідів і кетонів.

6. Розділіть хімічними способами суміш пентаналю, валеріанової кислоти й амілового спирту.

7. Напишіть рівняння реакцій взаємодії бутаналю з: а) ціанідною кислотою; б) аміаком; в) етанолом; г) гідроксиламіном. Назвіть продукти реакцій.

8. Напишіть рівняння хімічних реакцій взаємодії ацетону з гідросульфідом натрію, фенілгідразином і назвіть продукти реакції.

9. Наведіть хімічні реакції, що свідчать про відмінність альдегідів від кетонів.

10. Напишіть схеми альдольної конденсації етаналю, пропаналю й бутаналю.

11. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють особливі хімічні властивості метаналю порівняно з іншими альдегідами.

12. Напишіть рівняння реакції кротонової конденсації для пропаналю.

13. Напишіть структурні формули альдегідів і кетонів, що мають велике значення для народного господарства, медицини, ветеринарії та тваринництва. Дайте їх коротку характеристику.

Література

Основна: 1-6; додаткова: 2-4, 5.