

ТЕМА 3. Біологічно активні сполуки на основі карбоксилемісних сполук

1.1 Загальна характеристика карбонових кислот.

1.2 Фенолокислоти.

3.3 Естери та амідні карбонових кислот

Основні поняття: кислотні властивості, реакція дисоціації, вищі жирні кислоти, фізико-хімічні властивості фенолокислот.

3.1 Загальна характеристика карбонових кислот



Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів водню замінені карбоксильною групою –COOH. Залежно від природи радикала їх поділяють на ациклічні (похідні насичених і ненасичених вуглеводнів, аліциклічних терпенів) і циклічні (похідні циклопарафінів, аренів, циклічних терпенів) карбонові кислоти. За кількістю карбоксильних груп, що містяться в молекулах карбонових кислот, їх поділяють на одно- (монокарбонові), дво- (дикарбонові) і багатоосновні. За наявністю в радикалі одинарних, подвійних і потрійних зв'язків між атомами карбону вони поділяються на насичені й ненасичені. У зв'язку з тим що в радикалах окремих груп карбонових кислот крім карбоксильної (карбоксильних) можуть бути інші функціональні групи (альдегідна, кетонна, гідроксильна, амінна), їх розрізняють ще й як альдегідо-, кето-, гідрокси- та амінокислоти.

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені їх здатністю дисоціювати у водних розчинах з утворенням іонів водню.

Одноосновні карбонові кислоти є слабкими кислотами. Найсильнішою з них є формиатна (мурашина) кислота, яка за своїми кислотними властивостями наближається до мінеральних кислот середньої сили. Інші одноосновні кислоти слабші від мінеральних. Двохосновні карбонові кислоти сильніші від одноосновних. Ароматичні кислоти сильніші від кислот жирного ряду, що пов'язано із впливом ароматичного ядра на ступінь дисоціації кислоти.

Хімічні властивості карбонових кислот насамперед виявляються у їхній здатності дисоціювати. Всі реакції, на які здатні карбонові кислоти, поділяють на чотири групи: реакції атома водню і карбоксилу, реакції гідроксильної групи карбоксилу, реакції карбоксильної групи в цілому і реакції вуглеводневого радикала.

Карбонові кислоти легко утворюють солі, естери, галогени, ангідриди, амідні кислот, нітрили. Вищі й середні кислоти в організмі рослин і тварин зазнають β -окиснення. Ненасичені карбонові кислоти, крім хімічних реакцій, типових для всіх карбонових кислот, здатні вступати в реакції приєднання, окиснення і полімеризації.

Лабораторна робота

Дослід 1. Дисоціація ацетатної кислоти

Більшість карбонових кислот за своїми кислотними властивостями поступаються мінеральним. Константи дисоціації одноосновних карбонових кислот, похідних насичених вуглеводнів, при 25 °С перебувають у межах від $1,7 \cdot 10^{-4}$ (форміатна) до $1,3 \cdot 10^{-5}$ (вищі жирні кислоти). Введення в радикал електронегативних замісників (наприклад, галогенів, нітрогрупи, ціаногрупи) підвищує ступінь дисоціації (наприклад, ціаноацетатна кислота за своїми кислотними властивостями у 200 разів сильніша за ацетатну). В міру віддаленості таких замісників від карбоксильної групи ступінь дисоціації похідних карбонових кислот зменшується (наприклад, $K \cdot 10^4$ для бутанової (масляної) кислоти – 0,155, 1-хлорбутанової – 14,0, 2-хлорбутанової – 0,89; 3-хлорбутанової – 0,26).

У пробірку наливають 2–3 мл 3 – 5 % розчину ацетатної кислоти. Вносять смужку синього лакмусового папірця. Він червоніє.

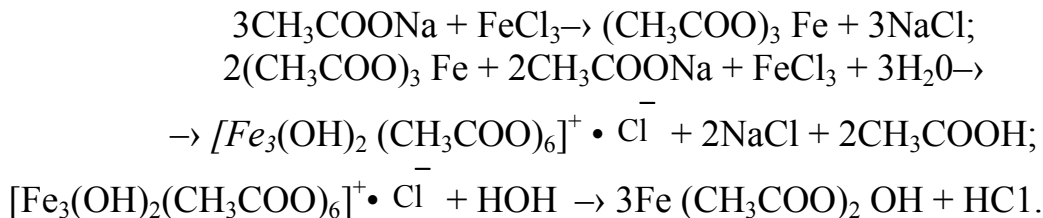
Встановіть причину почервоніння лакмусового папірця?

Дослід 2. Добування ацетату феруму (III) та його гідроліз

Атом гідрогену карбоксильної групи карбонових кислот здатний заміщуватися на атом металу при взаємодії з лужними металами, їх оксидами та лугами, в результаті чого утворюються відповідні солі. Ця реакція найбільш ілюстративна, оскільки утворюються забарвлені осадки солей.

У пробірку поміщають 2–5 мл 10 % розчину ацетату натрію. Потім краплями додають 1 % розчин хлориду феруму. Суміш забарвлюється в темно-червоний колір. Під час її нагрівання утворюється драглистий бурий осадок гідроацетату феруму. Потім відбувається його гідроліз.

Реакції утворення гідроацетату феруму та його гідролізу відбуваються за такими хімічними рівняннями:



Дослід 3. Розкладання карбонату натрію ацетатною кислотою

Карбонати – солі карбонатної кислоти, однієї з найслабших мінеральних кислот. Ацетатна кислота належить до найсильніших карбонових кислот (після форміатної). Ацетатна кислота за своїми кислотними властивостями слабша від хлоридної, нітратної та сульфатної кислот.

У пробірку поміщують 2–3 мл 3–5 % розчину карбонату натрію. Після цього додають кілька крапель 50 % розчину ацетатної кислоти. Виділяється вуглекислий газ у вигляді бульбашок.

Під впливом ацетатної кислоти відбувається розкладання мінеральної солі:



Дослід 4. Добування метанової (форміатної) кислоти з хлороформу

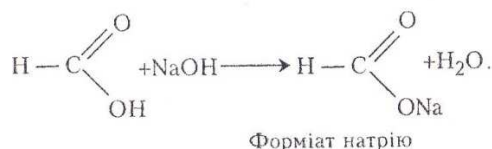
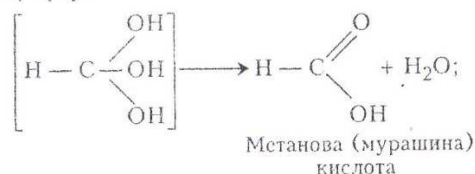
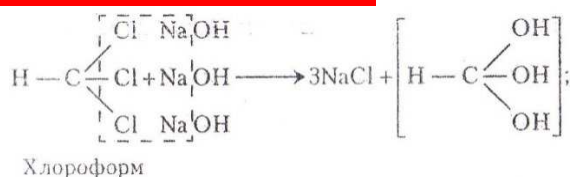
Метанова (форміатна, мурашина) кислота – найсильніша карбонова кислота, має одночасно властивості альдегідів і карбонових кислот. Вперше була виділена з мурашок, згодом виявлена у складі тканин кропиви, бджолиної отрути (апітоксину), сечі та поту. Форміатна кислота – рідина з різким запахом, кипить при 100,8 °С, її густина становить 1,2201, $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Вона добре розчиняється у воді, етанолі, діетиловому етери. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинює опіки.

Метанову (форміатну) кислоту найчастіше добувають синтетично. Так, у промисловості її добувають з її натрієвої солі, діючи на неї сульфатною кислотою. Для добування натрієвої солі беруть вологий розплавлений гідроксид натрію та пропускають крізь нього оксид карбону (II) при температурі 125 – 150 °С і тиску 0,5–1,0 МПа. В умовах лабораторії форміатну кислоту найчастіше добувають з хлороформу.

Метанова кислота – цінна сировина для органічного синтезу (з неї добувають різні естери, метанол тощо), протрава для фарбування тканин, речовина, що сприяє відмиванню вапна при обробці шкір, засіб дезінфекції тари для фруктових соків, пива і вина, консервант при силосуванні зелених кормів, лікарський засіб для лікування варіатозу бджіл тощо.

У пробірку наливають 1–2 мл хлороформу і додають 2–3 мл 10 % розчину їдкого натру, ретельно збовтують і нагрівають. Утворюється метанова (форміатна) кислота. Вона взаємодіє з лугом з утворенням форміату натрію.

Реакції відбуваються за такою схемою:

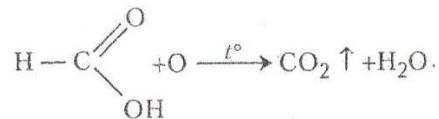


Дослід 5. Розкладання метанової (мурашиної) кислоти

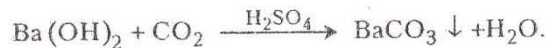
Метанова (мурашина) кислота, на відміну від інших насичених одноосновних карбонових кислот, легко вступає в реакцію окиснення атомарним киснем, що зумовлює утворення вуглекислого газу й води. Окиснення мурашиної кислоти відбувається завдяки наявності у складі її молекули альдегідної групи. Вона як типовий альдегід може вступати в реакцію «срібного дзеркала», взаємодіяти з фуксинсульфітною кислотою, аміаком, пентахлоридом фосфору, фенілгідразиним тощо.

До добутої в попередній роботі суміші метанової кислоти та її натрієвої солі додають 1–2 мл розчину сульфатної кислоти у воді (1:5) і 1–2 мл насиченого розчину перманганату калію. Пробірку закривають газовідвідною трубкою з пробкою і нагрівають. Кінець газовідвідної трубки вміщують у пробірку з розчином гідроксиду барію. З'являється білий осад карбонату барію, як при відкритті карбону.

Спочатку метанова кислота окислюється з утворенням вуглекислого газу:



Потім вуглекислий газ взаємодіє з гідроксидом барію з утворенням осаду карбонату барію:



Дослід 6. Добування вищих жирних кислот з їхніх солей

Вищі жирні кислоти (ВЖК) – натуральні (природні) та синтетичні карбонові кислоти аліфатичного ряду з кількістю атомів карбону в молекулах не менше ніж 6. Натуральні ВЖК-переважно одноосновні насичені кислоти з парною кількістю атомів карбону в молекулі. Ненасичені кислоти мають у радикалі подвійні (подвійний), рідше – потрійні (потрійний) зв'язки. Крім групи –COOH у молекулах можуть міститися інші функціональні групи, наприклад –OH. Входить до складу тваринних жирів і рослинних олій у вигляді естерів гліцеридів та природних восків – естерів вищих жирних спиртів (ВЖС). Найпоширеніші кислоти з 10–22 атомами карбону в молекулі, особливо гексадеканова (пальмітинова) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ і октадеканова (стеаринова) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. Суміш пальмітинової та стеаринової кислот являє собою стеарин.

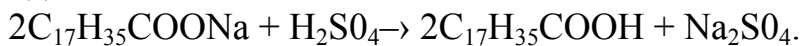
У складі природних жирів і рослинних олій містяться у вигляді гліцеридів також ненасичені ВЖК. Найпоширеніші з них – олеїнова $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, лінолева $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ і ліноленова $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ кислоти. Їх добувають ферментативним (ліпазним) гідролізом жирів, омиленням розчинами гідроксидів металів I групи періодичної таблиці Д. І. Менделєєва з послідовним розкладанням утворених солей (мил) водними розчинами сульфатної або хлоридної кислоти.

Синтетичні ВЖК добувають переважно з нафтопродуктів. Вони в основному є сумішшю насичених з парною і непарною кількістю атомів карбону кислот нормального та ізомерного характеру. ВЖК використовують

для добування мил і мастил. Насичені ВЖК – переважно тверді речовини, з великою молекулярною масою, мають високе кислотне число (наприклад, C₁₇...C₂₀ – 195...210), помірну температуру плавлення (наприклад, пальмітинова – 62,5...65,0 °С, стеаринова – 69,2...69,9 °С, низьку густину (наприклад, d₄²⁰ пальмітинової - 0,8484, стеаринової - 0,8390).

Хід роботи. У пробірку поміщають 2–4 мл 1 % водного розчину мила і краплями додають 10 % водний розчин сульфатної кислоти. Натрієві солі ВЖК руйнуються і верхні шари суміші пробірки заповнюються пластівцями ВЖК. Через деякий час пластівці тверднуть і перетворюються на суцільний шар.

Тверде мило, яке є натрієвими солями стеаринової та пальмітинової кислот, під дією сульфатної кислоти розкладаються на відповідні ВЖК:



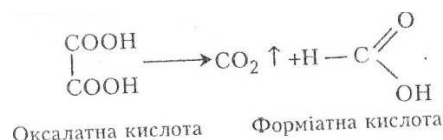
Стеарин натрію Стеаринова кислота

Дослід 7. Розкладання етандіової (оксалатної) кислоти

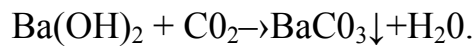
Етандіова (оксалатна, щавлева) кислота HOOC–COOH – безбарвна кристалічна речовина, добре розчиняється у воді, плавиться при 189,5 °С, гігроскопічна, одна з найсильніших органічних кислот (K₁= 5,9 • 10⁻², K₂= 6,4•10⁻⁵). Солі та етери етандіової (оксалатної) кислоти називають *оксалатами*. Міститься в листках щавлю у вигляді кислої калієвої солі HOOC–COOK. Кристалізується з двома молекулами води у вигляді призм C₂H₂O₄•2H₂O. Синтетично добувають швидким нагріванням (при 350 °С) з форміату натрію. Широко використовують у хімічному синтезі. Кристали оксалату кальцію – складова частина сечових каменів (кристали мають вигляд поштових конвертів). Оксалатна кислота слабша за кислотними властивостями від багатьох сильних мінеральних кислот.

Хід роботи. В суху пробірку поміщають щипку оксалатної кислоти (1–2г) і додають 1–2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою. Кінець останньої занурюють у пробірку з гідроксидом барію або кальцію (баритовою або вапняною водою). Пробірку з оксалатною і сульфатною кислотами закріплюють ледь похило в штативі й обережно нагрівають на повільному вогні до рівномірного кипіння. Оксалатна кислота розкладається до вуглекислого газу та форміатної кислоти. При подальшому нагріванні відбувається розкладання до чадного газу й води. Для виявлення чадного газу газовідвідну трубку виймають із пробірки з баритовою (вапняною) водою і запалюють газову суміш, що виділяється з газовідвідної трубки, – вона горить синім полум'ям.

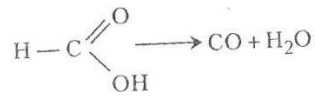
Розкладання оксалатної кислоти відбувається таким чином:



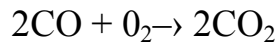
Вуглекислий газ, взаємодіючи з гідроксидом барію, утворює карбонати:



При подальшому нагріванні формиатна кислота розкладається на оксид карбону (II) й воду:



Після запалювання оксиду карбону (II) утворюється вуглекислий газ:

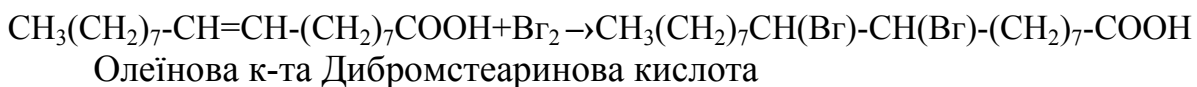


Дослід 8. Приєднання бромиду до олеїнової кислоти

Олеїнова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – вища ненасичена жирна кислота, входить до складу майже всіх природних естерів гліцерину. Багаті на олеїнову кислоту олії – маслинова (80 % маси залишків ВЖК), мигдалева (77 %) і соняшникова (50–80 %). Олеїнова кислота – оліїста рідина, не розчиняється у воді, розчиняється в органічних розчинниках, кипить при 232 °С, густина $d_4^{18} = 0,895$. Добувають її гідролізом жирів і олій. Має всі властивості, характерні для кислот, а також ненасичених вуглеводнів. Використовується для виготовлення косметичних засобів, ліків (лінетолу – етилового етеру олеїнової кислоти), синтетичних каучуків, пластифікаторів тощо.

У пробірку поміщають 4–5 крапель водної емульсії олеїнової кислоти, додають 3–4 краплі бромної води, ретельно перемішують. Бромна вода знебарвлюється.

При взаємодії з бромом (бромною водою) відбувається розривання подвійного зв'язку в радикалі олеїнової кислоти і утворюється тверда дибромстеаринова кислота:



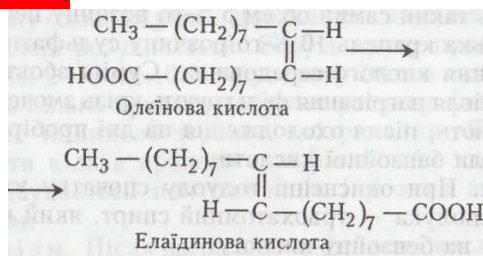
Дослід 9. Перетворення олеїнової кислоти на елаїдинову («елаїдинова проба»)

Для ненасичених жирних кислот характерна просторова ізомерія, зумовлена наявністю в їхніх молекулах ненасичених зв'язків (подвійних і потрійних). Ненасичена вища жирна кислота з молекулярною формулою $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ має два просторових ізомери – цисформу (олеїнова кислота, рідка за своїм агрегатним станом) і трансформу (елаїдинова кислота, тверда). Елаїдинова кислота – тверда речовина, плавиться при 43,7–46,5 °С, не розчиняється у воді, розчинна в етанолі, діетиловому етері, бензолі та хлороформі. Типова ненасичена кислота. Йодне число – 89,9. Входить до

складу тригліцеридів, частково гідрованих жирів, використовується у виробництві маргаринів. У невеликих кількостях входить до складу сала жуйних тварин і жиру молока.

У пробірку поміщують 1–2 г олеїнової кислоти (можна олії), додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти та вносять у суміш кілька кусочків мідного дроту (0,1–0,2 г) як каталізатор. Пробірку закривають корком і обережно нагрівають у витяжній шафі, періодично випускаючи вийманням корка утворені під час нагрівання газу. Через певний час, після припинення виділення піни, нагрівання припиняють. Пробірку щільно закривають корком і ставлять у штатив у тій самій витяжній шафі. Під дією оксидів нітрогену й купруму, що утворилися під час нагрівання, рідка олеїнова кислота перетворюється на тверду елаїдинову кислоту.

Під час проведення хімічної реакції відбувається перехід цисформи (олеїнової кислоти) в трансформу (елаїдинову кислоту), що й позначається на їхніх фізичних властивостях:

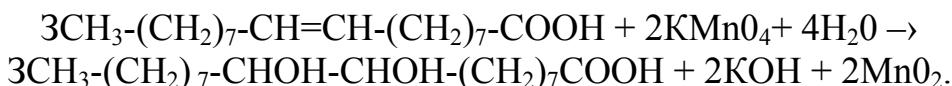


Дослід 10. Окиснення олеїнової кислоти (за Вагнером)

Олеїнова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – безбарвна оліїста рідина без запаху та смаку. У своїй молекулі містить один подвійний зв'язок і, як ненасичені вуглеводні етиленового й ацетиленового рядів, легко вступає в реакцію окиснення розчином перманганату калію за місцем розривання такого зв'язку.

У пробірку наливають кілька крапель олеїнової кислоти або олії, додають 1–2 мл 0,1 % розчину KMnO_4 і кілька крапель слабого розчину гідрогенкарбонату натрію (для створення слаболужного середовища і емульгування олії). Вміст пробірки енергійно збовтують. Рожеве забарвлення поступово зникає. Утворюється бурий осад MnO_2 .

Під час окиснення олеїнової кислоти розчином перманганату калію в лужному середовищі олеїнова кислота перетворюється на діоксистеаринову кислоту:



Дослід 11. Добування бензойної кислоти з толуолу

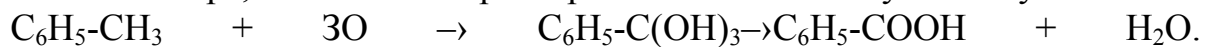
Бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – кристалічна речовина, плавиться при $122,3^\circ\text{C}$, легко сублимується. Пара бензойної кислоти виявляє подразнювальну дію на слизові оболонки дихальних шляхів. Естери та солі бензойної кислоти

називають бензоатами. Вони входять до складу ефірних олій (наприклад, гвоздикової).

Бензойну кислоту добувають з толуолу окисненням киснем повітря або нітратною чи хроматною кислотами. Використовують як антисептик у вигляді мазей, як консервант, фунгіцид, у виробництві барвників, лікарських засобів, пахучих речовин, алкідних смол тощо.

У пробірку наливають 2–3 мл толуолу, додають такий самий об'єм 5 % розчину перманганату калію і кілька крапель 10 % розчину сульфатної кислоти для створення кислого середовища. Суміш збовтують і нагрівають. Після нагрівання фільтрують крізь змочений фільтр і охолоджують. Після охолодження на дні пробірки випадають кристали бензойної кислоти.

При окисненні толуолу спочатку утворюється проміжна сполука – трьохатомний спирт, який потім перетворюється на бензойну кислоту:



Дослід 12. Добування бензойної кислоти з суміші сублімацією

Бензойна кислота, добута технічним способом, як правило, містить домішки. Для добування бензойної кислоти в чистому вигляді використовують метод сублімації.

У фарфорову чашку вносять 2 – 5 г суміші бензойної кислоти з вугіллям, поміщають на газову плитку, накриту азбестовою сіткою, і нагрівають. Бензойна кислота сублімується, що можна спостерігати на стінках лійки, якою прикривають фарфорову чашку. Кристали бензойної кислоти мають вигляд прозорих голок.

Сублімація – фізичне явище. Тут немає хімічних реакцій.

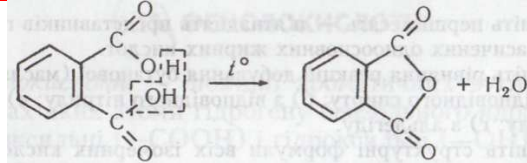
Дослід 13. Добування фенолфталеїну (пургену)

Фенолфталеїн – безбарвна кристалічна речовина без смаку й запаху, плавиться при 259–263 °С, важко розчиняється у воді, етанолі та діетиловому етері, легко сублімується при нагріванні – утворюються кристали у вигляді голок. Фенолфталеїн – кислотно-основний індикатор (у нейтральному й кислому середовищах – безбарвна речовина, в лужному середовищі має малиново-червоне забарвлення, що дає можливість визначати рН від 8,2 до 10). У медицині й ветеринарії фенолфталеїн використовують як проносне – пурген (Laxa-tivum).

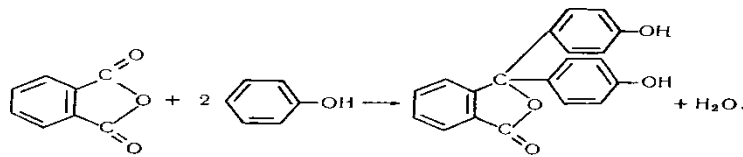
У пробірку поміщають 0,5 г бензол-1,2-дикарбонової (фталевої) кислоти й нагрівають на газовому пальнику. На стінках пробірки випадають кристали фталевого ангідриду. Після охолодження в пробірку додають 0,2 г кристалічного фенолу і 0,2 – 0,9 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш нагрівають на газовому пальнику впродовж 5–6 хв (бажано все це робити у витяжній шафі). Пробірку охолоджують. Додають 2–3 мл етанолу – фенолфталеїн розчиняється. Беруть другу

пробірку і наливають у неї 2–3 мл 10 % розчину їдкого натру. Потім туди вносять кілька крапель добутого розчину фенолфталеїну – виникає малиново-червоне забарвлення. Якщо до розчину додати кілька крапель сульфатної або хлоридної кислоти, відбувається нейтралізація, і розчин знову стає безбарвним.

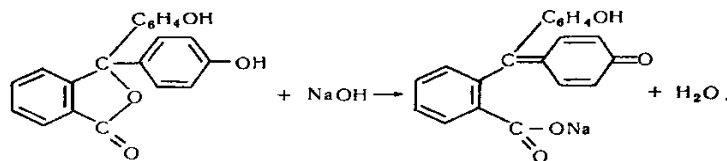
Після нагрівання о-фталевої кислоти утворюється фталевий ангідрид:



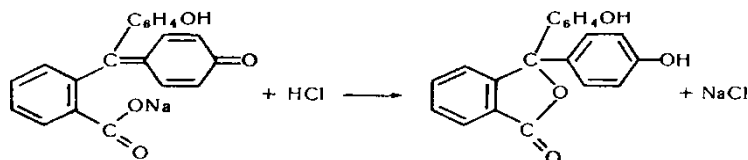
На наступному етапі після добавляння до фталевого ангідриду фенолу за наявності сульфатної кислоти під час нагрівання утворюється фенолфталеїн:



У лужному середовищі відбувається перебудова молекули фенолфталеїну – виникає його натрієва сіль, утворюється хіноїдне ядро (хромофорна група), що за наявності ауксохромної групи (–OH) і зумовлює малиново-червоне забарвлення:



Якщо до суміші додати розчин кислоти, відбувається нейтралізація середовища, у разі значної її кількості виникає кисле середовище, руйнується хіноїдна структура молекули і утворюється фенолфталеїн, типовий для цих умов:



? Контрольні запитання і завдання

1. Напишіть перші десять – п'ятнадцять представників гомологічного ряду насичених одноосновних жирних кислот.

2. Напишіть рівняння реакцій добування бутанової (масляної) кислоти: а) з відповідного спирту; б) з відповідного нітрилу; в) з магній-галогеналкілу; г) з альдегіду.

3. Напишіть структурні формули всіх ізомерних кислот складу $C_5H_{10}O_2$. Назвіть їх за історичною та міжнародною номенклатурою.

4. Напишіть схему хімічних реакцій добування пропанової (пропіонової) кислоти з етилхлориду й ціаніду калію.

5. Дайте коротку характеристику лабораторних і промислових способів добування одно- і двохосновних насичених карбонових кислот.

6. Дайте характеристику основних фізичних і хімічних властивостей одно- та двохосновних насичених карбонових кислот.

7. Які з одно- і двохосновних насичених карбонових кислот мають значення для народного господарства, медицини, ветеринарії та життєдіяльності тваринного й рослинного організму? Напишіть їхні структурні формули та дайте коротку характеристику.

8. Напишіть структурні формули пропенової (акрилової), транс-2-бутенової (кротонової), олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот. Якими властивостями вони відрізняються від відповідних одноосновних насичених карбонових кислот? Проілюструйте це хімічними реакціями.

9. Напишіть структурні формули ізомерних карбонових кислот складу $C_4H_6O_8$. Яка з цих кислот має геометричні ізомери? Напишіть і назвіть їх.

10. Напишіть рівняння хімічних реакцій, за допомогою яких добувають пропену (акрилову) і 2-метил-2-пропену (метакрилову) кислоти. Яке вони мають значення? Що таке плексиглас і яка будова його молекул?

11. Які ненасичені одно- і двохосновні карбонові кислоти мають значення для життєдіяльності тваринного організму, медичної та ветеринарної практики? Напишіть їхні структурні формули і дайте їх коротку характеристику.

12. Напишіть структурні формули таких кислот: бензойної, толуїлових і фталевих. Як їх добувають? Яке значення вони мають?

13. Напишіть можливі схеми хімічних реакцій добування бензойної та фталевих кислот.

14. Напишіть структурні формули всіх ізомерних ароматичних кислот складу $C_6H_8O_2$ і назвіть їх.

15. Які з ароматичних кислот мають значення для промисловості та синтезу лікарських засобів? Напишіть їхні структурні формули і дайте коротку характеристику фізичних і хімічних властивостей.

16. Напишіть схему хімічних реакцій добування бензойної кислоти та бензилового спирту з бензальдегіду за способом Канніццаро і запропонуйте способи виділення цих продуктів із суміші у чистому вигляді.

17. Напишіть можливі схеми хімічних реакцій добування бензойної кислоти з бензоїлхлориду (три способи), бензальдегіду, бензилбензоату й бензилнітрилу.

18. Назвіть лікарські препарати – похідні ароматичних карбонових кислот.

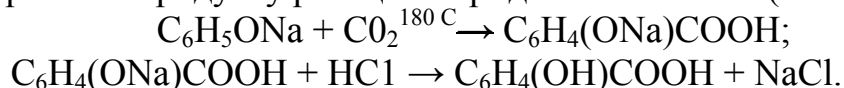
3.2 Фенолокислоти



Фенолокислоти – похідні ароматичних вуглеводнів, у молекулах яких атоми гідрогену бензольного ядра заміщені на карбоксильні ($-COOH$) і гідроксильні ($-OH$) групи. Їх іноді розглядають як ароматичні кислоти, в молекулах яких атом гідрогену бензольного ядра заміщений на гідроксильні

групи. Фенолокислоти одночасно мають властивості карбонових кислот і фенолів. Крім того, для них характерні властивості, зумовлені наявністю в молекулі обох видів функціональних груп і бензольного ядра.

Фенолокислоти дуже поширені у природі, тому їх можна добути з природної сировини. Нерідко для добування фенолокислот користуються синтетичними способами. Зокрема, 2-оксибензойну (саліцилову) кислоту добувають з феноляту натрію і вуглекислого газу в автоклавах при 180 °С з наступною обробкою продукту реакції хлоридною кислотою (метод Кольбе):



Окремі фенолокислоти та їх похідні використовують як медикаменти (саліцилова кислота, саліцилат натрію, метил-саліцилат, ацетилсаліцилова кислота, або аспірин, феніловий естер саліцилової кислоти, або салол, танін тощо).

Лабораторна робота

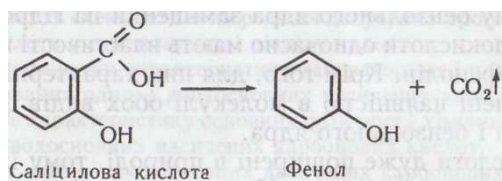
Дослід 1. Розкладання саліцилової кислоти при нагріванні

2-Оксибензойна (саліцилова) кислота – типова фенолокислота, її іноді називають оксибензойною кислотою $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Солі й естери саліцилової кислоти – саліцилати. Вперше була добута з естерів, що містяться в тканинах деяких рослин, – гаультерової ефірної олії (*Gaultheria procumbens*). Саліцилова кислота – тверда кристалічна речовина. Має бактерицидну дію. Її солі та естери широко використовують у медицині й ветеринарії як лікарські препарати. Плавиться при 159 °С, погано розчиняється в холодній воді, краще – в гарячій, добре – в етанолі, діетиловому етері, хлороформі.

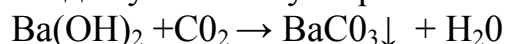
Саліцилова кислота має властивості кислот і фенолів. З кислотами вона реагує як фенол, зі спиртами й фенолами – як кислота. Саліцилова кислота при обережному нагріванні сублімується, при сильному – розкладається на фенол і вуглекислий газ, що значною мірою зумовлює її бактерицидну дію.

В суху пробірку з газовідвідною трубкою поміщають 0,1–0,2 г саліцилової кислоти. Кінець газовідвідної трубки занурюють у пробірку з баритовою водою. Першу пробірку нагрівають – утворюється фенол (його визначають за запахом) і вуглекислий газ (у пробірці з баритовою водою з'являється каламуть).

При нагріванні саліцилова кислота розкладається на фенол і вуглекислий газ.



Помутніння баритової води зумовлене утворенням карбонату барію:

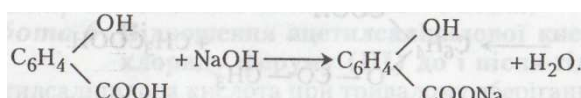


Дослід 2. Добування саліцилату натрію та його розкладання

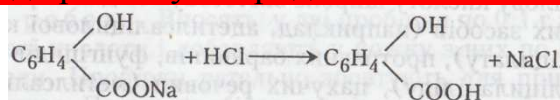
Саліцилат натрію – кристалічна речовина, добре розчиняється у воді й органічних розчинниках, використовується в медицині і ветеринарії як протиревматичний і жарознижувальний засіб, сировина для добування інших лікарських засобів.

У пробірку поміщають 0,1–0,3 г саліцилової кислоти і краплями додають 5–10% розчин їдконого натру. Утворюється саліцилат натрію, добре розчинний у воді. До добутого розчину краплями додають концентровану хлоридну кислоту. Сіль розкладається – виділяються конгломерати важкорозчинної у воді саліцилової кислоти.

Саліцилат натрію утворюється при взаємодії саліцилової кислоти та їдконого натру:



Після додавання до розчину хлоридної кислоти сіль розкладається:

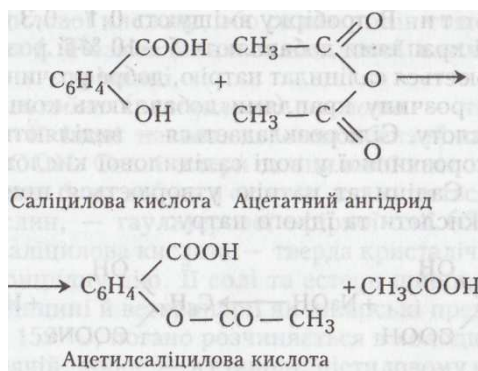


Дослід 3. Добування ацетилсаліцилової кислоти (аспірину)

Ацетилсаліцилова кислота – біла кристалічна речовина, плавиться при 133–138 °С, мало розчинна у воді (1:300), більше – в етанолі й діетиловому етері (1:20). На відміну від саліцилової кислоти не дає кольорової реакції з FeCl₃ (не має фенольного гідроксилу). Застосовується в медицині й ветеринарії як жарознижувальний, протизапальний, антиревматичний і антинеуралгічний засіб. У тканинах організму відбувається поступовий гідроліз ацетилсаліцилової до саліцилової і ацетатної кислот, що лежить в основі механізму дії медикаменту.

У пробірку поміщають 1 г саліцилової кислоти, 1,6 мл ацетатного ангідриду і 5 мл бензолу. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою і нагрівають на водяному нагрівнику протягом години. Суміш виливають у стакан з водою. Добуті кристали фільтрують і двічі промивають бензолом (по 5 мл кожна порція). Ацетилсаліцилову кислоту висушують фільтрувальним папером і переносять у суху чисту пробірку, яку щільно закривають пробкою (ацетилсаліцилова кислота гігроскопічна і після поглинання води розкладається на саліцилову й ацетатну кислоти).

Ацетилсаліцилова кислота утворюється за такою хімічною реакцією:



Дослід 4. Кольорова реакція на наявність у субстратах саліцилової кислоти

Саліцилову кислоту широко використовують для виробництва лікарських засобів (наприклад, ацетилсаліцилової кислоти, фенілсаліцилату), протравних барвників, фунгіцидів (наприклад, саліциланіліду), пахучих речовин (метилсаліцилату, бензилсаліцилату), антисептиків у харчовій промисловості, при консервуванні, як реагент для колориметричного визначення в розчинах феруму й купруму, як кислотно-основний індикатор при люмінесцентному аналізі (при рН=2,5...4,6 та за наявності кислоти з'являється синя люмінесценція) тощо.

Нерідко виникає необхідність у виявленні наявності саліцилової кислоти в консервованих продуктах.

У пробірку поміщають 0,1– 0,3 г саліцилової кислоти, додають 4-5 мл води і кілька крапель 1 % розчину феруму (III) хлориду. Виникає фіолетове забарвлення. На відміну від фенолу, воно може з'явитися і в спиртовому розчині кислоти.

Забарвлення виникає в результаті утворення комплексних солей при взаємодії фенольних груп шести молекул фенолокислоти з молекулою FeCl₃.

Робота 5. Кольорова реакція салолу із хлоридом феруму (III)

Фенілсаліцилат, або салол (мусол)НОС₆Н₄(СО)ОС₆Н₅, – кристалічна речовина, вперше синтезована російським ученим М.В. Ненцьким (1897). Плавиться при 49,5 °С, погано розчиняється у воді (1:6700), краще – в ацетоні, етанолі, хлороформі, бензолі, діетиловому етері. Добувають пропусканням РСl₃ крізь сплав саліцилової кислоти з фенолом при 120 °С. Через погану розчинність у воді не дає кольорової реакції з FeCl₃, хоча має вільну фенольну групу.

Використовується в медицині й ветеринарії як дезінфекційний засіб при лікуванні деяких кишкових захворювань, а також при суглобовому ревматизмі.

У пробірку вносять 1–2 кристалики салолу, 2–3 краплі етанолу і 1–2 краплі 1 % розчину феруму (III) хлориду. З'являється фіолетове забарвлення, характерне для наявності в бензольному ядрі фенольної групи.

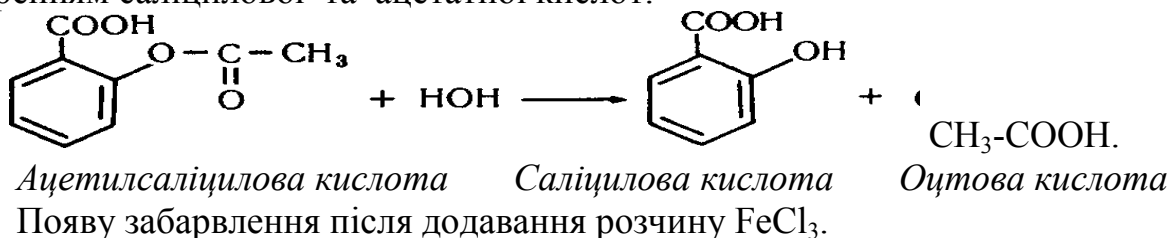
Забарвлення зумовлене утворенням між молекулами салолу й хлориду феруму (III) забарвлених у фіолетовий колір комплексних сполук.

Дослід 6. Відношення ацетилсаліцилової кислоти до хлориду феруму (III) до і після гідролізу

Ацетилсаліцилова кислота при тривалому зберіганні (особливо у вологому місці) може розкладатися з утворенням саліцилової та ацетатної кислот. Тому у фармацевтичній практиці нерідко виникає необхідність у визначенні чистоти ацетилсаліцилової кислоти.

Вносять у дві пробірки по 0,1 г ацетилсаліцилової кислоти і додають у кожную з них по 5–8 крапель води. Пробірки ретельно збовтують для прискорення розчинення. Першу пробірку нагрівають до кипіння, додають 1–2 краплі 1 % розчину FeCl_3 . Після охолодження з'являється характерне для саліцилової кислоти фіолетове забарвлення. Якщо в другу пробірку додати розчин FeCl_3 , забарвлення не виникає.

У першій пробірці відбувся гідроліз ацетилсаліцилової кислоти з утворенням саліцилової та ацетатної кислот:



Дослід 7. Взаємодія бензойної та саліцилової кислот з бромом

Наявність у молекулі саліцилової кислоти фенольної групи ($-\text{OH}$) дає їй змогу вступати в реакції заміщення атомів гідрогену бензольного ядра на галогени за звичайних умов. Бензойна кислота та звичайні ароматичні кислоти в такі реакції не вступають. Фенольна група в молекулі саліцилової кислоти в цих реакціях діє як замісник першого роду – спрямовує атомні групи та окремі атоми на заміщення атомів гідрогену бензольного ядра в о- і п-положення відносно себе.

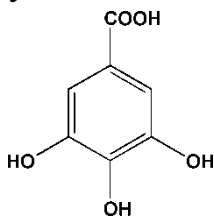
Беруть дві пробірки. В першу пробірку наливають 2–3 мл 1 % розчину бензойної, в іншу – саліцилової кислоти. В обидві пробірки додають по 1–2 мл бромної води. З часом у другій пробірці зникає оранжеве забарвлення. Колір суміші в першій пробірці не змінюється.

Реакція саліцилової кислоти з бромом відбувається за таким хімічним рівнянням:

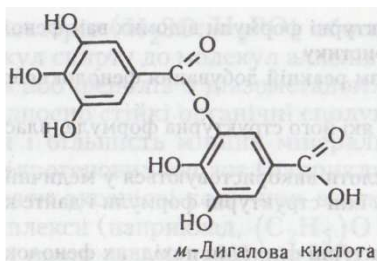


Дослід 8. Кольорові реакції галоїдної кислоти і таніну з феруму (III)хлоридом.

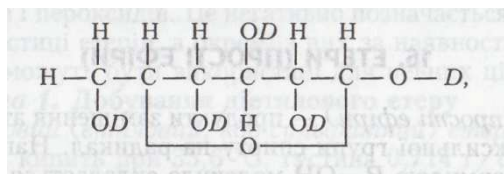
3,4,5-Триоксибензойна, або галова, кислота – фенолокислота, що містить у складі своєї молекули одну карбоксильну ($-\text{COOH}$) і три гідроксильні ($-\text{OH}$) групи:



Галова кислота – кристалічна речовина (кристали мають форму голок), плавиться при $222\text{ }^\circ\text{C}$, добре розчиняється в гарячій воді та багатьох органічних розчинниках. При нагріванні втрачає карбоксильну групу й перетворюється на трьохатомний фенол – пірогалол. Легко взаємодіє з хлоридом феруму (III) і утворює продукт синьо-чорного кольору (чорнило). Має в'язучий смак і є складовою частиною молекул дубильних речовин, зокрема головної з них – таніну, якого багато в корі дуба і особливо в чорнильних горішках. До складу молекули таніну галова кислота входить у вигляді дигалової кислоти, що є естером, утвореним двома молекулами галової кислоти. При утворенні такого естеру одна молекула галової кислоти реагує своїм карбоксилем, інша – фенільним гідроксилом:



Китайський танін є глюкозидом дигалової кислоти та глюкози, тобто пентадигалоїлглюкозою (Е. Фішер, 1913):



де D – залишок дигалової кислоти.

Танін – аморфний порошок жовтуватого кольору, добре розчиняється у воді, сильно в'язучий на смак. У медицині й ветеринарії його використовують як в'язучий препарат. Він використовується також у шкіряній промисловості для дублення шкір і хутряних виробів. У хімічному аналізі його застосовують як алкалоїдний реактив.

Беруть дві пробірки, в першу з них наливають 2–3мл 5–10 % розчину галової кислоти, в іншу – 2 – 3 мл 5–10 % водного розчину таніну, в кожен пробірку додають по 2–3 краплі 1 % розчину хлориду феруму (III). Вміст першої пробірки забарвлюється в зелено-чорний, іншої – в синьо-чорний колір.

Забарвлення виникає в результаті утворення комплексних солей при взаємодії фенольних груп фенолокислоти з молекулами FeCl_3 . Відмінність у забарвленні розчинів галової кислоти й таніну пояснюється тим, що галова кислота трьома гідроксилами зв'язується в комплексну сполуку з атомом феруму, а забарвлення таніну зумовлене взаємодією лише не сполучених з атомами феруму гідроксилів молекули.

◇ Контрольні запитання і завдання

1. Які хімічні сполуки називають фенолокислотами? Чим вони відрізняються від звичайних ароматичних кислот і фенолів? Що спільного між ними? Відповідь проілюструйте прикладами.

2. Напишіть структурні формули відомих вам фенолокислот і коротко їх охарактеризуйте.

3. Напишіть хімізм реакцій добування фенолокислот синтетичними методами.

4. Що таке танін, яка його структурна формула, властивості та застосування?

5. Які фенолокислоти використовуються у медичній та ветеринарній практиці? Напишіть їхні структурні формули і коротко їх охарактеризуйте.

6. Напишіть структурні формули похідних фенолокислот, які використовують у медичній і ветеринарній практиці. Коротко охарактеризуйте способи добування, фізичні та хімічні властивості цих хімічних сполук.

3.3. Естери та амідні карбонових кислот

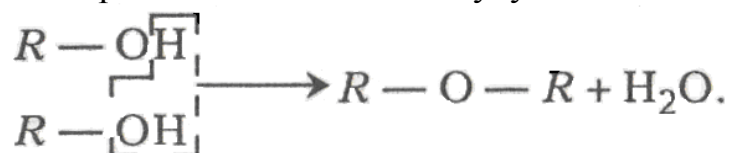
Основні поняття: методи синтезу ефірів та амідів, реакція естерифікації, ізомерія амідів.

3.3.1. Етери (прості ефіри)



Етери (прості ефіри) – продукти заміщення атома гідрогену гідроксильної групи спирту на радикал. Наприклад, у спирті з формулою R-OH молекула складається з двох частин - радикала R і гідроксильної групи – OH. Якщо в гідроксильній групі атом гідрогену замінити на радикал, утвориться молекула етеру R-O-R. У молекулі простого ефіру обидва радикали можуть бути однаковими (наприклад, у попередній формулі) і різними (R-O-R).

Етери іноді називають ангідридами спиртів і фенолів. Причиною такого твердження є те, що їхня молекула утворюється з двох молекул спирту або фенолу, якщо від їх гідроксилів відняти молекулу води:



Для етерів, крім ізомерії радикалів, характерний ще один вид ізомерії – метамерія. Це такий вид ізомерії, коли два і більше етерів мають однакову молекулярну формулу, але різні фізичні й хімічні властивості, зумовлені різними радикалами по обидва боки від кисневого містка. Наприклад, молекулярній формулі C₄H₁₀O відповідає три етери-метамери: H₃C-H₂CO-CH₂-

CH_3 – діетиловий (етиловий); $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ – метилпропіловий і $\text{CH}_3\text{-O-CH(CH}_3)_2$ – метилізопропіловий.

Етери добувають синтетичними способами (в природі у вільному стані вони майже не зустрічаються). Найчастіше застосовують метод міжмолекулярної дегідратації за наявності каталізаторів (H_2SO_4 , H_3PO_4 або типу Al_2O_3), приєднання молекул спирту до молекул алкенів або алкінів, взаємодію спиртів або фенолів з діазометаном.

Етери – відносно стійкі органічні сполуки. На них майже не діють луги й більшість міцних мінеральних кислот. Під дією деяких гідрогенових кислот (наприклад, HCl) вони можуть утворювати оксонієві солі, при взаємодії з кислотами Льюїса – комплекси (наприклад, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$). Діалкілові й алкіларілові етери під дією HI або HBr розщеплюються з виділенням спиртів і галогенопохідних вуглеводнів.

У разі тривалого зберігання й контакту з повітрям етери поступово окиснюються, що зумовлює утворення гідропероксидів і пероксидів. Це негативно позначається на якійсь характеристикі етерів, а окремі з них за наявності таких домішок не можуть бути використані для певних цілей.

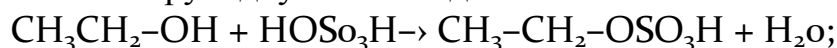
Лабораторна робота

Дослід 1. Добування діетилового етеру

Діетиловий (етиловий, або сульфатний) етер – рухлива рідина, кипить при $35,6^\circ\text{C}$, густина $0,714\text{ г/см}^3$, погано розчиняється у воді ($6,5\%$ при 20°C), добре – в органічних розчинниках, гарний органічний розчинник. Швидко загоряється – під час роботи з ним слід берегтися вогню. Застосовується для інгаляційного наркозу (часто й місцевого), як розчинник нітратів целюлози (при виробництві бездимного пороху), тваринних і рослинних жирів, алкалоїдів.

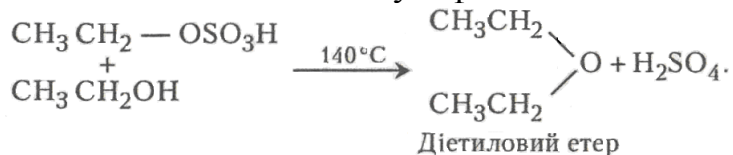
Етер найчастіше добувають з етанолу. Метод вперше був запропонований італійським монахом В. Кордусом (1540). У пробірку вносять 5–8 крапель етанолу й додають стільки ж крапель концентрованої сульфатної кислоти. Суміш нагрівають над полум'ям газового пальника до початку кипіння, потім припиняють нагрівання (після незначного побуріння розчину), до гарячої суміші обережно додають ще 2–3 краплі етанолу. Утворюється діетиловий етер, який визначають за запахом. Запах порівнюють із запахом етеру, який виробляють на фармацевтичних заводах. Вони однакові.

Сульфатна кислота виконує функції каталізатора. Реакція утворення діетилового етеру відбувається в два етапи:



Етанол

Етилсульфатна кислота



Дослід 2. Визначення доброякісності етилового етеру

У медицині й ветеринарії для місцевого та інгаляційного наркозу застосовують лише чистий, без жодних шкідливих домішок, діетиловий етер (Aether pro narcosi). У разі недоброякісного зберігання (освітлення сонячним промінням, у нещільно закритих пробками склянках, при доступі повітря тощо) діетиловий етер швидко окиснюється і розкладається з утворенням токсичних продуктів.

Розкладання етеру спочатку зумовлює утворення пероксиду оксіетилу, потім – етаналю і гідропероксиду оксіетилу:

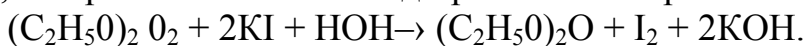


Пероксид оксіетилу – вибухова речовина. Для профілактики вибуху, особливо при термічних перегонках, слід уникати використання етеру, що тривало зберігався, особливо за несприятливих для зберігання умов. Перед використанням діетилового етеру для наркозу необхідно обов'язково провести його аналіз на наявність отруйних продуктів – пероксидних сполук та етаналю (ацетальдегіду).

1. Виявлення в діетиловому етері пероксидних сполук.

У пробірку наливають 1–2 мл діетилового етеру, додають 1–2 краплі розбавленої сульфатної кислоти і 1–2 краплі йодиду калію. Збовтують і через 10–20 хв досліджують. Якщо в етері є домішки пероксидних сполук, виникає жовте забарвлення (виділяється йод).

За наявності пероксидів йодид калію окиснюється з виділенням вільного йоду. Він в етері розчиняється краще, ніж у воді, і легко переміщується в шар етеру, забарвлюючи його в блідо-рожевий колір:



Пероксид
оксіетилу

Етер
оксіетилу

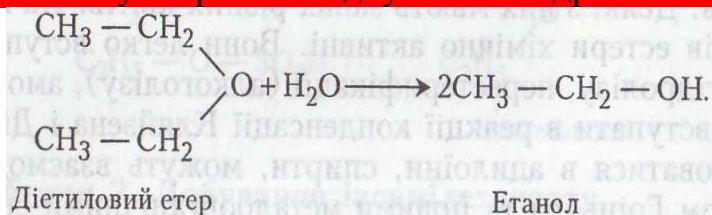
Якщо до суміші додати 1–2 краплі 0,5 % розчину крохмального клейстеру, виникає синє забарвлення, яке свідчить про наявність у суміші вільного йоду.

2. Виявлення етаналю. Типовою реакцією на виявлення альдегідів є їх взаємодія з фуксинсульфітною кислотою.

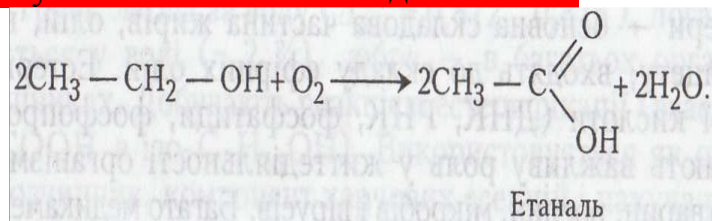
У пробірку поміщають 2–3 мл досліджуваного діетилового етеру й додають 1 мл розчину фуксинсульфітної кислоти. Суміш збовтують. За

наявності в етері домішок альдегідів безбарвний розчин фуксинсульфітної кислоти забарвлюється в рожевий колір. Такий етер непридатний для використання (зокрема, для наркозу).

При неправильному зберіганні відбувається гідроліз етеру:



У подальшому етанол окиснюється до етаналю:



Після взаємодії з фуксинсульфітною кислотою виникає рожеве забарвлення (див. Альдегіди і кетони).

◇ Контрольні запитання і завдання

1. Напишіть структурні формули етерів, що відповідають молекулярному складу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Зазначте симетричні й несиметричні етери. Назвіть їх за відомими вам номенклатурами.

2. Розгляньте будову молекули діетилового етеру. Чи може ця речовина мати кислотні, основні та нуклеофільні властивості?

3. Які способи добування етерів вам відомі? Добудьте різними способами диметиловий і діетиловий етери.

4. Короткоохарактеризуйте основні фізичні та хімічні властивості етерів.

5. Як визначити доброякісність діетилового етеру для здійснення місцевого та інгаляційного наркозів?

3.3.2 Естери (складні ефіри)



Естери – продукти заміщення атомів гідрогену групи $-\text{OH}$ в органічних і мінеральних кислотах на радикали. Для двох- і багатоосновних кислот існують повні й кислі естери (наприклад, $\text{R}_2\text{O}_2\text{SO}_2$ і ROSO_2OH , $\text{ROCOCH}_2\text{COOY}$ і $\text{ROCOCH}_2\text{COOH}$). Естери іноді називають змішаними ангідридами. Для естерів характерні ті самі види ізомерії, що й для етерів – ізомерія радикалів і метамерія.

Естери найчастіше добувають синтетично – реакцією естерифікації, рідше – різними методами виділення з природної сировини. Естери практично не розчиняються у воді й добре розчиняються в органічних розчинниках. Це здебільшого леткі рідкі речовини. Багато з них мають запах і смак фруктів та

овочів. Деякі з них мають запах різних квітів. На відміну від етерів естери хімічно активні. Вони легко вступають у реакції гідролізу, переестерифікації (алкоголізу), амонілізу, можуть вступати в реакції конденсації Кляйзена й Дікмана, відновлюватися до ацилоїнів, спиртів, можуть взаємодіяти з реактивом Грін'єра та іншими металоорганічними сполуками, вступають у реакції піролізу (за наявності Mg, Zn та інших металів) з утворенням кетонів.

Естери – основна складова частина жирів, олій, восків, спермацету, входять до складу ефірних олій. Естери фосфорної кислоти (ДНК, РНК, фосфатиди, фосфопротеїди) відіграють важливу роль у життєдіяльності організмів людини, тварин, рослин, мікробів і вірусів. Багато медикаментів – естери (наприклад, валідол, тринітрогліцерин), вибухові речовини (тринітротолуол – основа тротилу) тощо.

Лабораторна робота

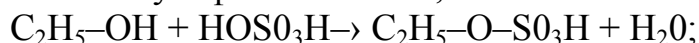
Дослід1. Добування етилетаноату

Етилетаноат, або *етилацетат*, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ – рідина з освіжаючим запахом, кипить при $77,15\text{ }^\circ\text{C}$, густина становить 0,9010, погано розчиняється у воді (8,5 % при $20\text{ }^\circ\text{C}$), добре – в органічних розчинниках. Добувають естерифікацією ацетатної кислоти етанолом (див. далі), іноді взаємодією етанолу з кетоном.

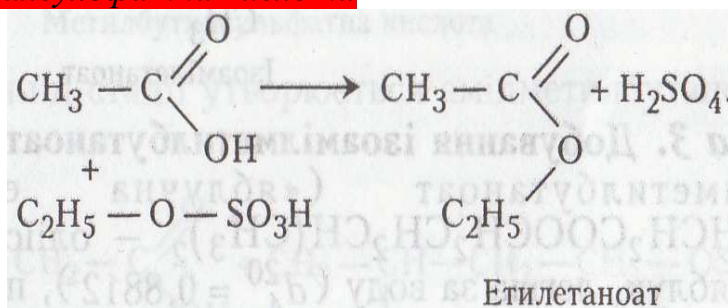
Використовується як розчинник естерів целюлози, шелаку, хлоркаучуку, вінілових полімерів, жирів, восків; як желатинізуючий засіб у виробництві вибухових речовин, екстрагент ацетатної кислоти з водних розчинів, вихідна речовина для добування метилетаноату, ацетилацетону, компонент харчових есенцій, пахуча речовина при виробництві туалетних мил і парфумерних виробів (запах фруктів).

У пробірку вносять 1–2 мл концентрованої ацетатної кислоти, додають такий самий об'єм 80–96% етанолу і 1,0–1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти, вміст пробірки перемішують скляною паличкою. Пробірку поміщають на водяний нагрівник на 2–5 хв, після чого вміст виливають у колбу з холодною водою. Відчувається запах фруктів (етилацетату).

Реакція естерифікації відбувається в дві стадії: спочатку утворюється проміжний продукт – етилсульфатна кислота, потім – етилетаноат:



Етанол Етилсульфатна кислота

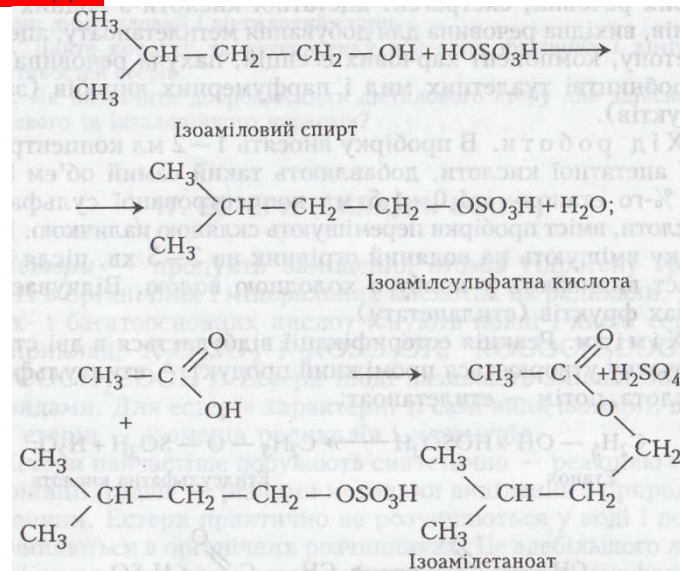


Дослід 2. Добування ізоамілетаноату

Ізоамілетаноат (оцтовоізоаміловий естер, «грушева есенція») $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ – безбарвна рідина, має запах груш, легша за воду ($d_4^{20} = 0,872\dots 0,876$), погано розчиняється у воді (- 2 %), добре – в багатьох органічних розчинниках. Добувають реакцією естерифікації (взаємодією CH_3COOH з ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$). Використовується як органічний розчинник, компонент харчових есенцій і пахуча речовина в парфумерії, екстрагент при виробництві пеніциліну тощо.

У пробірку вносять 1–2 мл концентрованої ацетатної кислоти, додають 1 – 2 мл ізоамілового спирту й 0,5–1,0 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки перемішують скляною паличкою і поміщають на 2–5 хв на киплячий водяний нагрівник. Суміш виливають у колбу з холодною водою. На поверхню води спливає оліїста рідина, що має запах груш (через кілька хвилин він поширюється на всю лабораторію).

Ізоамілетаноат утворюється в результаті реакції естерифікації, яка відбувається в дві стадії:



Дослід 3. Добування ізоамілметилбутаноату

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - оліїста рідина, має запах яблук, легша за воду ($d_4^{20}=0,8812$), погано розчиняється у воді, добре – в багатьох органічних розчинниках. Добувають методом естерифікації 3-метилбутанової кислоти з ізоаміловим спиртом. Компонент фруктових есенцій. Використовується в харчовій промисловості для приготування фруктових вод і в парфумерії.

В колбу на 50 мл наливають 3 мл дистильованої води й обережно, по стінці, додають 5 мл концентрованої сульфатної кислоти (роботу бажано виконувати у витяжній шафі). Колбу охолоджують проточною водою. До охолодженої суміші додають 3 мл ізоамілового спирту, після чого в суміш вносять маленькими порціями близько 4 г порошку дихромату калію. Суміш

◇ Контрольні запитання і завдання

1. Напишіть структурні формули естерів, що відповідають молекулярній формулі $C_4H_8O_2$, і назвіть їх за відомими вам номенклатурами.

2. Які лабораторні промислові способи добування естерів вам відомі? Наведіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

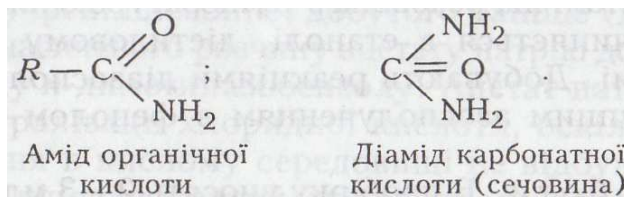
3. Дайте коротку характеристику головних фізичних і хімічних властивостей естерів. Проілюструйте хімічні властивості відповідними рівняннями хімічних реакцій.

4. Напишіть структурні формули естерів, які мають значення для промисловості, медицини й ветеринарії.

3.3.3 Амід



Амід – похідні кислот (частіше органічних, рідше – мінеральних), які утворюються при заміщенні їхнього гідроксилу (гідроксилів) у карбоксильній (карбоксильних) групі (групах) на аміногрупу $-NH_2$. Загальна формула амідів:



Аміди кислот – здебільшого нейтральні сполуки, оскільки лужний характер аміногрупи значною мірою нейтралізує кислотні властивості кислотного залишку.

Існує кілька синтетичних способів добування амідів кислот. Найбільше значення мають такі: дегідратація амонійних солей відповідних кислот; взаємодія аміаку або аміну з галогенангідрідами, ангідрідами або естерами; неповний гідроліз нітрilів та деякі інші.

Аміди кислот – хімічно активні сполуки. Алкіли й діалкіламіди мають слабкі основні властивості. З сильними мінеральними кислотами амідів кислот утворюють солі, що легко гідролізуються. При дегідратації амідів утворюються нітрили, при відновленні – аміни. Під час кип'ятіння з міцними мінеральними кислотами або лугами з амідів кислот утворюються відповідні кислоти. Атоми гідрогену в молекулах амінів (у складі аміногрупи) можуть заміщуватися на алкіли або ацили в результаті взаємодії амідів з алкілгалогенідами або з ангідрідами, галогенангідрідами чи ангідрідами.

Аміди кислот мають велике значення. Окремі амідів у вигляді залишків амінокислот входять до складу молекул білків (наприклад, аспарагін), є проміжними продуктами обміну речовин у живих організмах (глутамін),

кінцевими продуктами обміну речовин, сировиною для добування лікарських препаратів (бензолсульфатамід) тощо.

Лабораторна робота

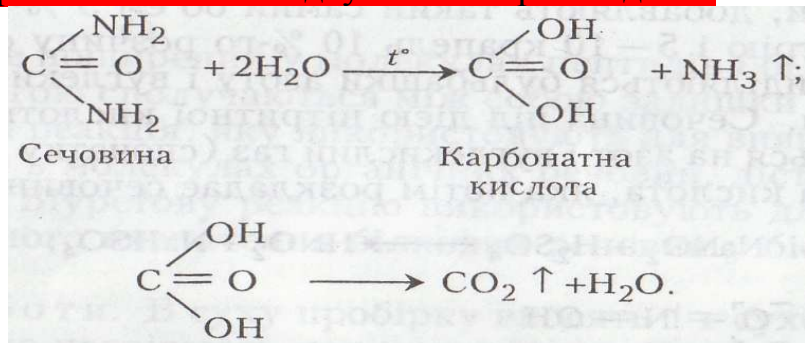
Дослід 1. Гідроліз сечовини

Сечовина (карбамід, діамід карбонатної кислоти) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – біла кристалічна речовина, плавиться при $132,7^\circ\text{C}$, добре розчиняється у воді, етанолі, важко – в діетиловому етері, не розчиняється у хлороформі. Є кінцевим продуктом обміну білків і азотистих речовин у більшості хребетних тварин і людини. Добувають органічним синтезом з аміаку та вуглекислого газу за реакцією Базарова. Хімічно активна речовина: з нітратною кислотою утворює сіль, здатна вступати в реакцію гідролізу, може утворювати біурет, розкладається нітритною кислотою, руйнується бромнуватистим лугом.

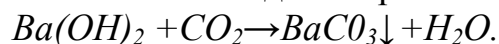
Використовується в агрономії як азотне добриво (молекула сечовини містить 46 % нітрогену), використовується як добавка до раціону жуйних, з якої в передшлунках мікроорганізмами синтезуються амінокислоти й білки. Сечовина – сировина для синтезу сечовиноформальдегідних смол, багатьох лікарських препаратів (наприклад, бромізовалу).

У пробірку вносять 0,5–1 г сечовини і додають 4–5 мл води. Змішують і струшують до повного розчинення сечовини, додають 5–6 мл баритової або вапняної води й кип'ятять. Утворюється нерозчинний білий осад карбонату барію або кальцію, виділяється пара аміаку, що забарвлює червоний лакмусовий папірець у синій колір.

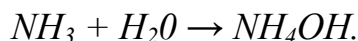
При нагріванні сечовини відбувається її розкладання:



Утворений вуглекислий газ взаємодіє з баритовою або вапняною водою:



Аміак взаємодіє з водою і забарвлює червоний лакмусовий папірець у синій колір:

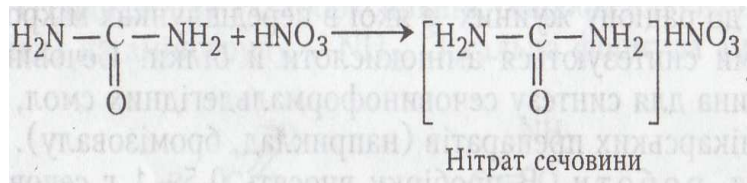


Дослід 2. Утворення нітратної солі сечовини

Сечовина – типовий амід. Вона вступає в усі реакції, характерні для амідів кислот. Однією з найхарактерніших реакцій є утворення солей з мінеральними кислотами, насамперед з нітратною.

У пробірку вносять 2–3 мл концентрованого розчину сечовини, додають такий самий об'єм концентрованого розчину нітратної кислоти. Вміст пробірки збовтують. Оскільки він нагрівається, його охолоджують холодною водою або льодом. Після охолодження реакційної суміші випадає осад – нітрат сечовини. Якщо взяти невелику кількість осаду й помістити на предметне скло, то під мікроскопом можна побачити кристали цієї солі.

При взаємодії сечовини і нітратної кислоти утворюється малорозчинна у воді сіль:

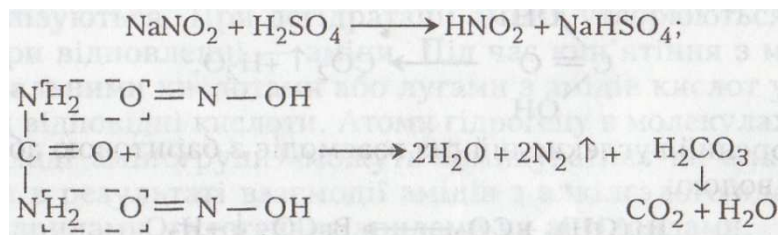


Дослід 3. Розкладання сечовини нітритною кислотою

Нітритна кислота легко розкладає сечовину. Реакцію розкладання сечовини нітритною кислотою використовують для кількісного визначення сечовини за методом Ван-Слайка при вивченні хімічного складу біологічних рідин (крові, сечі, ліквору). Кількість сечовини в розчинах визначають за кількістю виділеного азоту.

У пробірку вносять 1–3 мл 5 % розчину сечовини, додають такий самий об'єм 5 % розчину нітриту натрію і 5–10 крапель 10% розчину сульфатної кислоти. Виділяються бульбашки азоту й вуглекислого газу.

Сечовина під дією нітритної кислоти кількісно розкладається на азот і вуглекислий газ (спочатку утворюється нітритна кислота, яка потім розкладає сечовину):



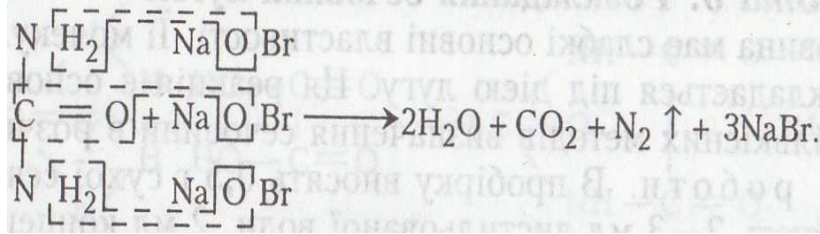
Дослід 4. Розкладання сечовини (реакція Бородіна)

Кількість сечовини в сечі визначають за методом, розробленим видатним композитором і хіміком О. П. Бородіним (1833– 1887) у 1876 р. Цей метод використовують у біохімічному аналізі й нині.

У пробірку вносять 1 – 2 мл 2 % розчину сечовини та краплями додають 1–2 мл насиченого розчину гідроброміду натрію (розчин бром у розчині

гідроксиду натрію), струшують пробірку та спостерігають за виділенням бульбашок газу.

Сечовина розкладається під дією гіпоброміду натрію:



Якщо в лабораторії є прилад Бородіна, то ним можна виміряти кількість виділеного газу.

Дослід 5. Біуретова реакція

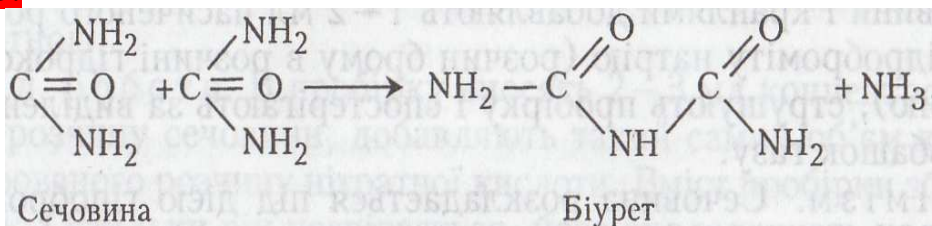
Сечовина може розкладатися лугом з утворенням карбамілсечовини, або біурету $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$. Біурет - тверда речовина, плавиться при 192,5-193 °C (з розкладанням), розчиняється у воді (1,3% при 15 °C, 31,1 % - при 100 °C), спирті і не розчиняється в діетиловому етері. Використовується у виробництві гуми.

У лужному середовищі біурет, вступаючи в реакцію з солями купруму, утворює сполуку, забарвлену в рожево-фіолетовий колір. Ця реакція

ґрунтується на наявності в молекулі біурету групи $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$, або пептидного зв'язку. Такий зв'язок дуже поширений у молекулах пептидів і білків, де за його допомогою сполучаються між собою залишки амінокислот. Хімічна реакція, яку застосовують для виявлення такого зв'язку в молекулах органічних речовин, дістала назву *біуретової*. Біуретова реакція використовується для якісного й кількісного визначення білкових речовин у біологічних рідинах.

В суху пробірку вносять 1 г сухої сечовини і обережно нагрівають над полум'ям пальника. Спочатку сечовина плавиться, потім виділяється аміак, утворюється сплав, що поступово твердне. Пробірку охолоджують. До осаду додають 2–3 мл води і збовтують. Після розчинення осаду в пробірку наливають 1 мл 10 % розчину їдкого натру і додають кілька крапель 2–5 % розчину сульфату купруму. З'являється рожево-фіолетове або червоно-фіолетове забарвлення як результат утворення комплексної мідної сполуки біурету, в молекулі якої є пептидний зв'язок.

Молекула біурету утворюється з двох молекул сечовини при температурі 140–150 °C:

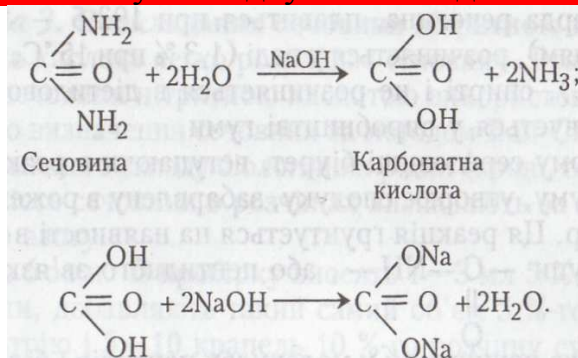


Дослід 6. Розкладання сечовини лугом

Сечовина має слабкі основні властивості. Її молекула легко розкладається під дією лугу. Ця реакція є основою деяких кількісних методів визначення сечовини в розчинах.

У пробірку вносять 0,5 г сухої сечовини, додають 2–3мл дистильованої води, 2 мл концентрованої розчину їдкого натру і кип'яють протягом кількох хвилин. Сечовина розкладається, про що дізнаються за запахом аміаку або за посинінням червоного лакмусового папірця.

Розкладання сечовини лугом відбувається в два етапи:

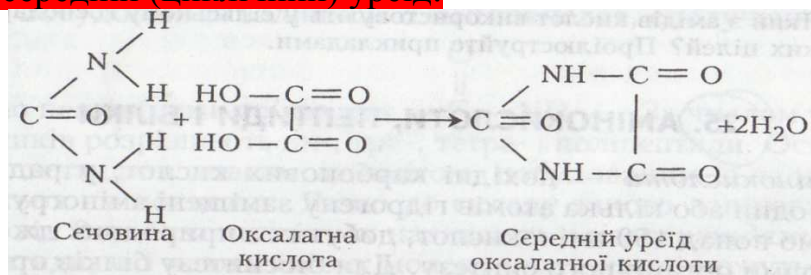


Дослід 7. Утворення уреїдів оксалатної кислоти

Уреїди – похідні сечовини, які добувають заміщенням атомів гідрогену аміногруп сечовини на кислотні (ацильні) залишки. Лінійні уреїди (загальна формула RCONHCONH_2) добувають ацилюванням сечовини одноосновними карбоновими кислотами або їх ангідридами, галогенангідридами, естерами. Взаємодією сечовини з двоосновними карбоновими кислотами можна добути кислі (уреїдокислоти) або середні (циклічні) уреїди. Деякі з уреїдів є проміжними продуктами нуклеїнового обміну (наприклад, уреїдосукцинатна кислота), кінцевими продуктами азотистого обміну (уратна кислота), вітамінами (біотин), медикаментами (барбітурова кислота, барбітал, бромізовал, кофеїн), коферментами (рибофлавінфосфат) тощо.

У пробірку вносять 0,5–1,0 г сухої сечовини, додають 2–5 мл води, збовтують до повного розчинення. Потім у суміш додають 0,5-1,0 г оксалатної кислоти. Випадає осад уреїдів (кислого і середнього, або циклічного, складу).

При взаємодії сечовини і оксалатної кислоти утворюється спочатку кислий, потім середній (циклічний) уреїд:

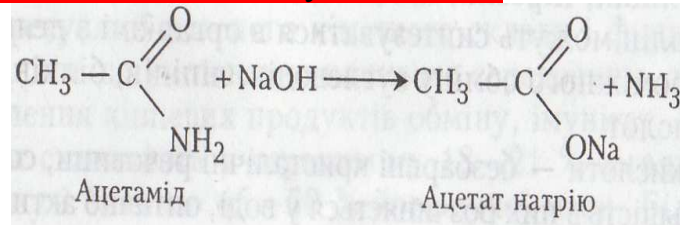


Дослід 8. Взаємодія ацетаміду з лугом

Ацетамід – тверда речовина білого кольору, плавиться при 82–83 °С, розчиняється у воді, етанолі, гліцерині, хлороформі, важко – в діетиловому етері. Добувають взаємодією з аміаком ацетатної кислоти, етилацетату, ацетатного ангідриду або ацетилхлориду. Хімічно активний. Використовується для добування багатьох медикаментів, тіоацетаміду, як розчинник лакофарбових матеріалів, пластифікатор і зволожувальний агент при виробництві шкіри та паперу.

В суху пробірку вносять 0,2 г ацетаміду, додають 2–3 мл 10 % розчину їдкого натру або калі та кип'ячать. Виділяється аміак. Його виявляють за запахом або за посинінням червоного лакмусового папірця.

Ацетамід, як і більшість амідів кислот, має слабкі кислотні властивості. Його молекула легко руйнується розчинами лугів з утворенням солей. Цю властивість використовують у хімічному аналізі – з амідів звичайних карбонових кислот і амінокислот добувають солі:



❖ Контрольні запитання і завдання

1. Що таке амідні кислот? Напишіть структурні формули відомих вам амідів органічних і мінеральних кислот.
2. Які види ізомерії характерні для амідів кислот? Наведіть приклади.
3. Напишіть хімічні реакції основних лабораторних і промислових способів добування амідів кислот.
4. Дайте коротку характеристику основних фізичних і хімічних властивостей амідів кислот.
5. Складіть рівняння хімічних реакцій добування кислого і середнього уреїдів сукцинатної (янтарної) і глутарової кислот.
6. Напишіть структурні формули аспарагіну та глутаміну. Яке вони мають значення для живих організмів?
7. Який з амідів кислот використовують у сільському господарстві і для яких цілей? Проілюструйте прикладами.

Література

Основна: 3,4,5; додаткова: 1-2, 5,6,7.