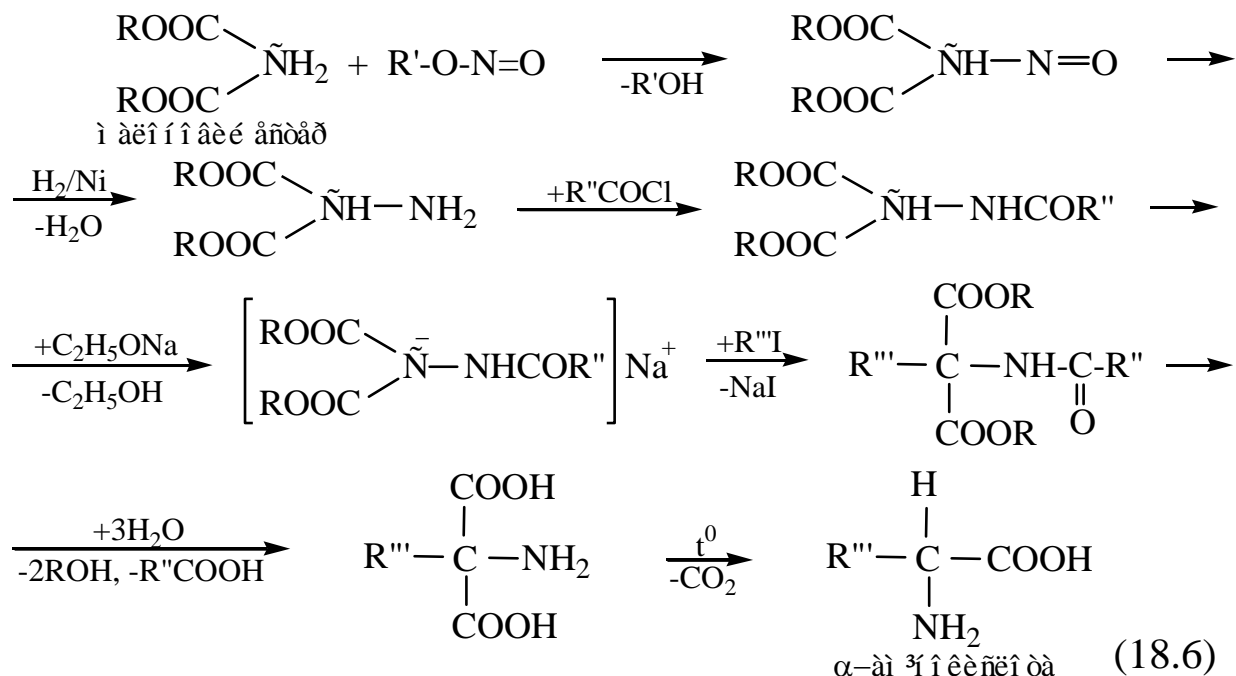


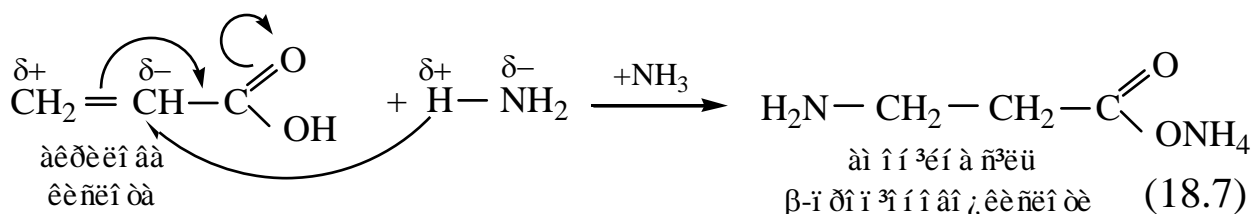
Для утворення HCN застосовують суміш KCN і NH<sub>4</sub>Cl:



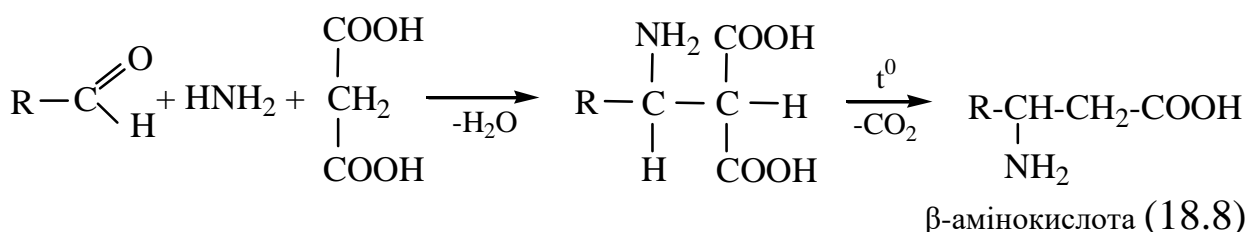
### 5. З маленового естеру синтезують α-амінокислоти:



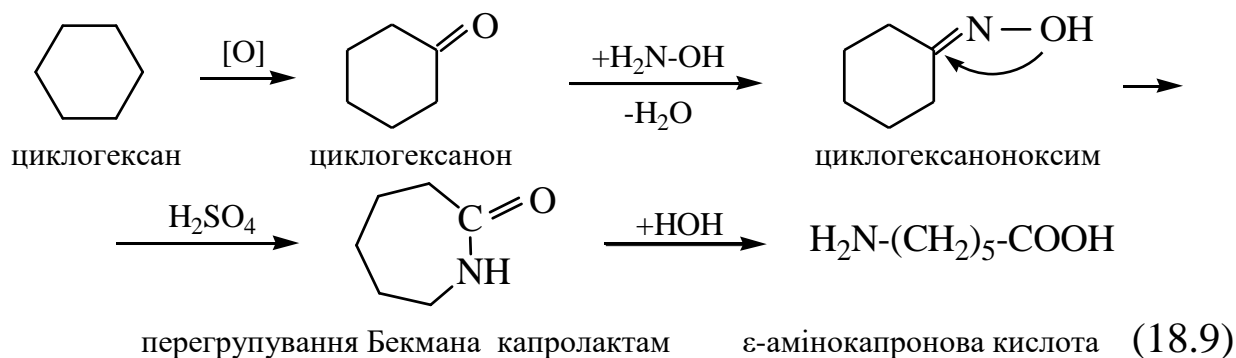
6. Приєднання амоніаку до ненасичених кислот (синтез β-амінокислот). Це приєднання відбувається проти правила Марковнікова:



### 7. Одержання β-амінокислот з маленової кислоти (В. Родіонов, 1926 р.):



## 8. Одержання капролактаму та $\epsilon$ -амінокапронової кислоти:

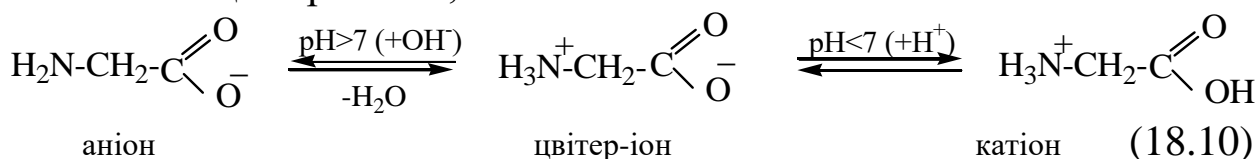


### Фізичні та хімічні властивості

*Амінокислоти* – це безколірні кристалічні речовини, які розчиняються у воді, важче – в органічних розчинниках.

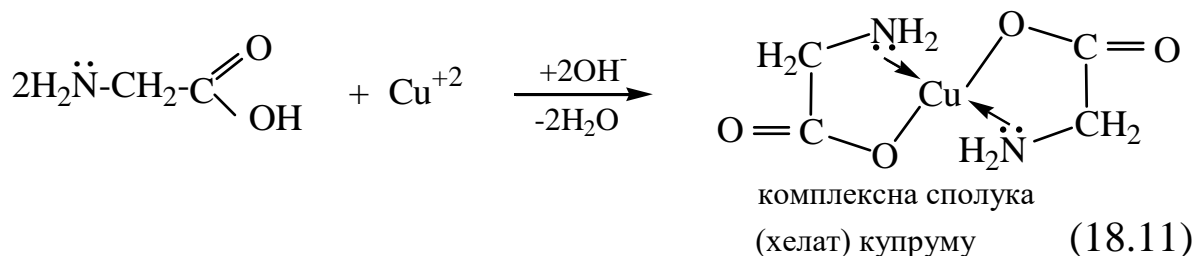
Амінокислоти містять одночасно основну й кислотну групи, що дозволяє їм утворювати внутрішні солі або *бетаїни* (біполярні чи *цвітер-іони*), тобто вони виявляють амфотерний характер.

У водних розчинах, залежно від рН середовища, існує рівновага між цвітер-іоном, аніоном і катіоном:



Якщо концентрації аніонів і катіонів однакові, то в електричному полі переміщення цвітер-іонів не відбувається. Це ізoeлектрична точка амінокислоти, при якій кількість цвітер-іонів є максимальною. Вплив карбоксильної та аміногрупи одна на одну зумовлює ряд їх специфічних властивостей.

### 1. Утворення комплексних солей з іонами важких металів:



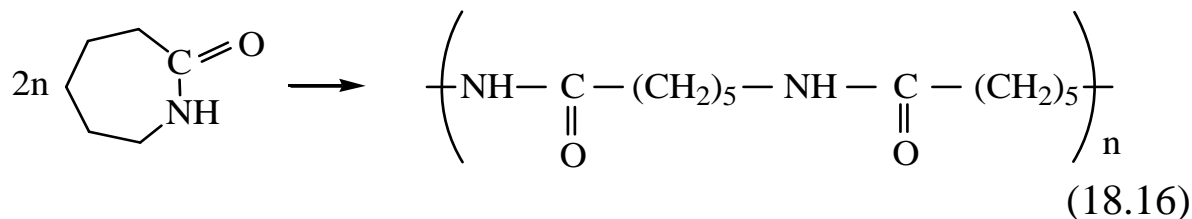
### 2. Реакції, що розрізняють $\alpha$ -, $\beta$ - і $\gamma$ -амінокислоти.

$\alpha$ -Амінокислоти під час нагрівання утворюють дикетопіпезини:

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-\text{NH}_3]{t^0} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$$

β-àí 3í áóðàí í âà èèñěí òà      êđĩ òĩ í âà èèñěí òà

(18.13)

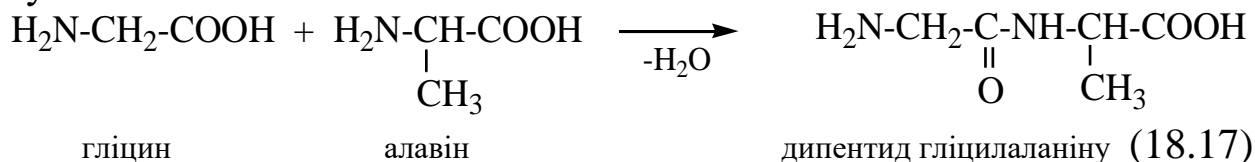
$$\begin{array}{ccc}
 \text{Cyclopentane ring with } \text{COOH} \text{ and } \text{NH}_2 \text{ groups} & \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{t^0} & \text{Cyclopentane ring with } \text{CO} \text{ and } \text{NH} \text{ groups} \\
 \gamma\text{-аміномасляна кислота} & & \gamma\text{-бутиролактam}
 \end{array}
 \quad (18.14)$$


Капрон також може бути отриманий реакцією поліконденсації  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти, аналогічно до отримання найлону (14.2а).

### 18.1 Поліпептиди й білки

**Білки** – це складні високомолекулярні сполуки біологічного походження, що побудовані із залишків амінокислот, з'єднаних між собою пептидними (амідними) зв'язками  $\begin{smallmatrix} -\text{C}-\text{NH}- \\ || \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ . Умовно речовини, які містять менше 100 залишків амінокислот, називаються *поліпептидами*, а більше 100 – *білками*. Поліпептиди, у свою чергу, поділяються на *дипептиди*, побудовані із залишків двох амінокислот; *трипептиди* – складаються із залишків трьох амінокислот тощо. Зазвичай ускладнення структури поліамінокислот можна подати простою схемою: амінокислота  $\rightarrow$  дипептид  $\rightarrow$  поліпептид  $\rightarrow$  білок. Для кожного білка послідовність сполучення амінокислот різна, і це має важливе життєве значення.

*Утворення пептидних груп.* За міжмолекулярної взаємодії двох  $\alpha$ -амінокислот утворюються так звані пептидні угруповування:

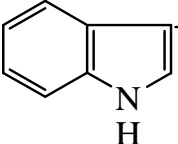


$\alpha$ -Амінокислоти є головним компонентом будови білків, до складу яких входить близько 20 індивідуальних амінокислот. Амінокислоти та білки синтезуються живими організмами. Людський організм здатний синтезувати всі необхідні йому амінокислоти, крім восьми. Це так звані незамінні амінокислоти, і людина повинна їх уживати разом з їжею (табл. 16.2).

Таблиця 18.2

Незамінні амінокислоти

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Лізин
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Треонін
$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Метіонін

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Валін
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ізолейцин
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Фенілаланін
 $\text{Indole} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2$	Триптофан

### Класифікація білків

Білки діляться на *протеїни* (прості) і *протеїди* (складні). Протеїни складаються із залишків амінокислот. Протеїди містять у своїй структурі, крім амінокислот, вуглеводи, нуклеїнові кислоти, фосфорну кислоту, барвники тощо.

Протеїди поділяються, залежно від природи небілкових складових, на:

1. Нуклеопротеїди (нуклеїнові кислоти).
2. Фосфоропротеїди (фосфорна кислота).
3. Глюкопротеїди (вуглеводи).
4. Хромопротеїди (барвники).

Унікальна послідовність амінокислотних залишків у ланцюзі, що характерна для кожного білка, називається **первинною структурою білка**. Макромолекули білка взаємодіють між собою з утворенням водневих зв'язків. При цьому відбувається закручування молекул у спіралі. Така структура називається **вторинною**.

Зазначені спіралі можуть утворювати між собою дисульфідні містки  $-\text{S}-\text{S}-$ , амідні та водневі зв'язки, у результаті чого відбувається їх закручування в клубок (*глобулу*) або вони розміщуються поряд з утворенням ниткоподібної структури – *фібрили*. Це – **третинна структура білка**. Зустрічається і **четвертинна структура білка** – складні білкові формування різної форми з декількох поліпептидних ланцюгів.

## Синтез поліпептидів

Синтез поліпептидів є складним завданням, але він має величезне теоретичне й практичне значення. Головні етапи такого синтезу складаються із:

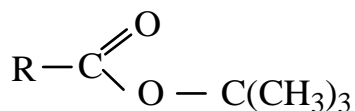
- 1) захисту функціональних груп амінокислоти;
- 2) утворення пептидних зв'язків;
- 3) вибіркового відщеплення захищаючих груп.

Цей метод є багатостадійним, трудомістким і потребує використання чистих енантіомерів  $\alpha$ -амінокислот L-ряду (S-конфігурація). Проте вже синтезовані деякі поліпептиди (гормон інсулін, фермент рибонуклеаза), які містять понад 100 амінокислот з точно заданою їх послідовністю.

Для захисту  $\text{NH}_2$ -групи застосовують:

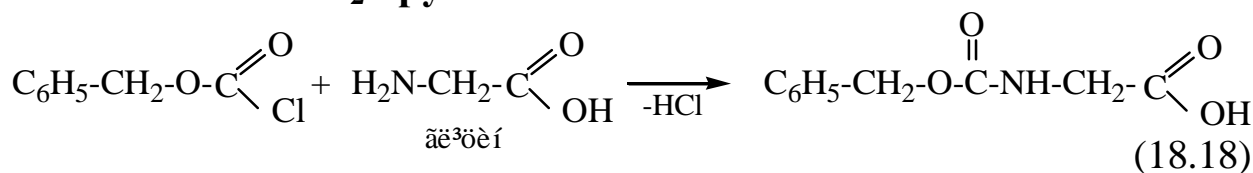
1. Карбобензоксигрупу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-$ , яка вводиться за допомогою карбобензоксихлориду  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{COCl}$ .
2. Трифенілметильну групу  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ , яка вводиться за допомогою трифенілхлорметану  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ .

Для захисту  $-\text{COOH}$  групу переводять у *трет*-бутиловий естер:

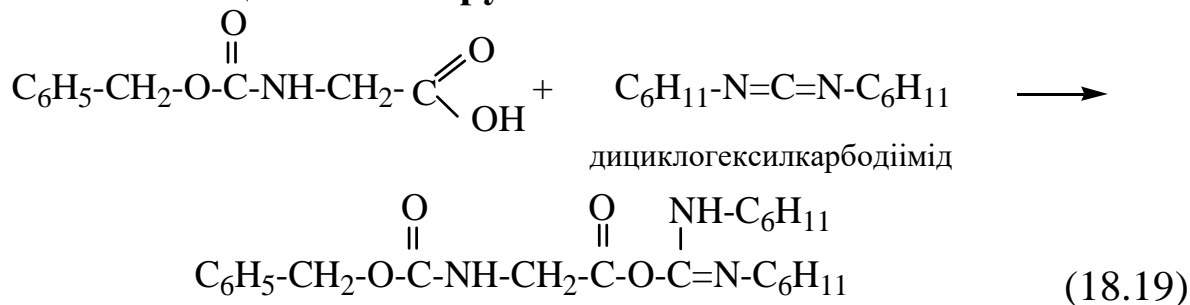


Нижче наведено модельну схему синтезу поліпептиду з амінокислот  $\alpha$ -гліцину й  $\alpha$ -аланіну.

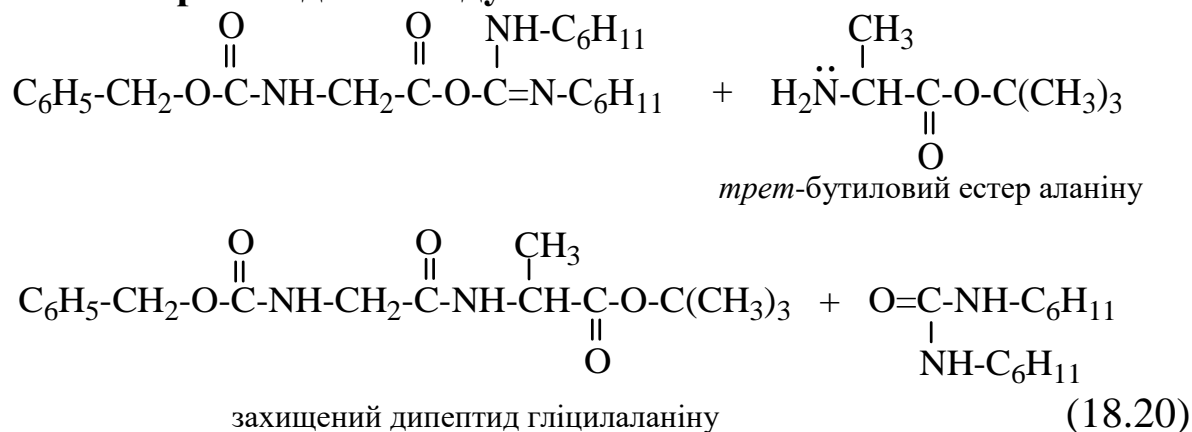
### 1. Захист $\text{NH}_2$ -групи:



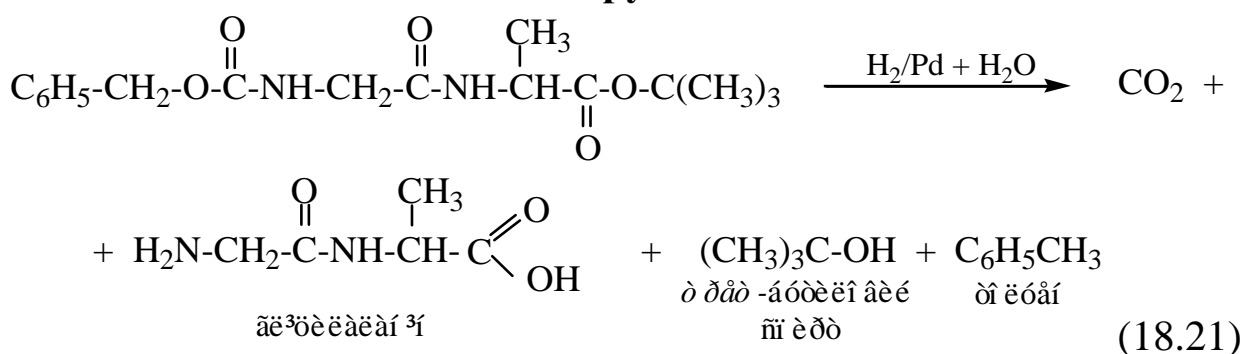
### 2. Активація $\text{COOH}$ -групи:



### 3. Утворення дипептиду:

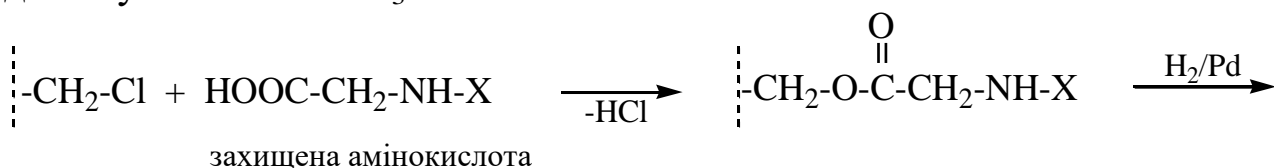


### 4. Відщеплення захисних груп:



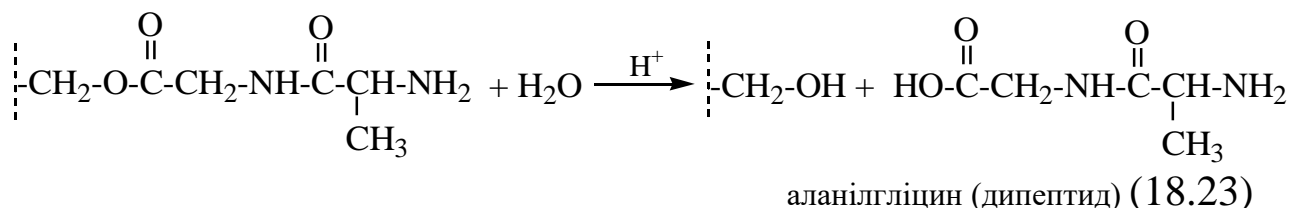
Указану послідовність реакцій можна повторювати далі до утворення трипептиду, тетрапептиду і поліпептиду.

Перспективним є **твердофазний синтез поліпептидів (Мерифілд, 1962 р.)**. Утворення пептидних зв'язків при цьому відбувається на поверхні твердого полімерного неаргономічного носія. Як полімер використовують хлорметильований полістирол, що містить активні групи  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , співполімер стиролу й дивінілбензену. Захищена за аміногрупою амінокислота реагує з активними групами носія з утворенням складноестерного зв'язку. Потім знімають захист аміногрупи й діють на прив'язаний до полімерної підкладки гліцин  $\alpha$ -аланіном, захищеним за аміногрупою. Досягнувши певної довжини поліпептиду, його відщеплюють від полімерного носія дією суміші  $\text{HBr}$  і  $\text{CF}_3\text{-COOH}$ :



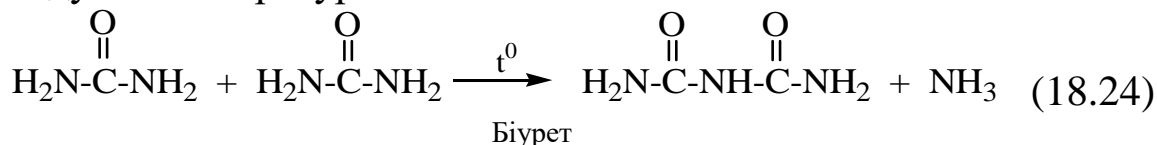


Зняти привитий поліпептид можна таким чином:



### Якісні реакції на білок

**1. Біуретова реакція** вказує на присутність пептидних зв'язків, виконується додаванням надлишку лугу і купрум сульфату. Це реакція на біурет, який отримують розкладом карбаміду за температури 150–170°C:



Біурет із солями Cu(II) у лужному середовищі утворює фіолетове забарвлення.

**2. Ксантопротеїнова реакція** – під час взаємодії білків з концентрованою нітратною кислотою з'являється жовте забарвлення, яке після додавання амоніаку переходить в оранжеве..

**3. Реакція Мілона** – під час взаємодії білків з розчином HgNO<sub>3</sub> в нітратній кислоті утворюється коричнево-червоний осад або з'являється червоне забарвлення.

**4. Дія солей плюмбуму.** Під час нагрівання білків з лугом у присутності солей Pb(II) випадає чорний осад PbS.

**5. Нінгідрінова реакція** – білки у разі кип'ятіння з водним розчином нінгідрину (трикетогідринденгідрат) дають синє забарвлення.

**6. Реакція Адамкевича** – додавання до розчину білку гліоксилової і концентрованої сульфатної кислоти дає фіолетово-синє забарвлення.



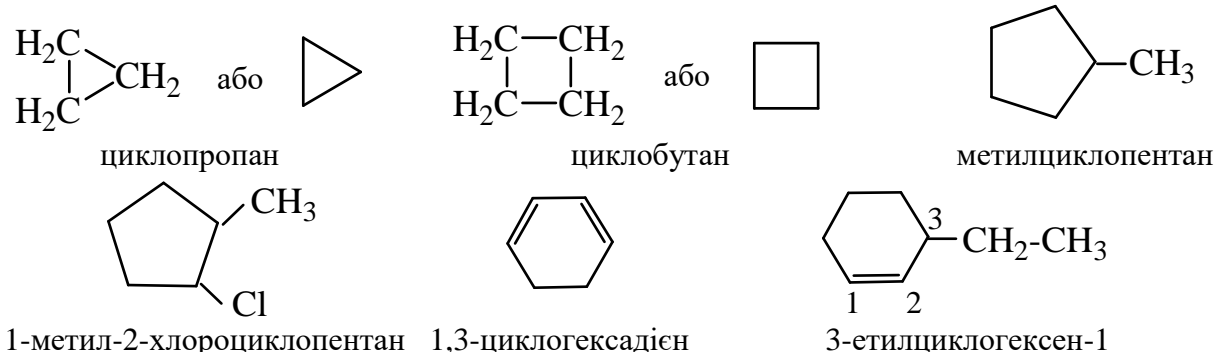
## РОЗДІЛ 19. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Аліциклічні (від *аліфатичні циклічні*) називаються такі вуглеводні, молекули яких містять один або декілька циклів неароматичного характеру. Здебільшого – це насичені сполуки. Їх ще називають циклоалканами (циклопарафінами) або циклоалкенами (циклоолефінами), залежно від відсутності чи наявності подвійного зв'язку. Також застосовують деякі історичні назви – поліметилени, нафтени.

### Класифікація, ізомерія та номенклатура

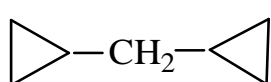
Аліциклічні сполуки поділяються залежно від величини циклів, їх кількості та способу сполучення циклів. Залежно від кількості циклів аліциклічні вуглеводні діляться на моно-, бі- та поліциклічні сполуки.

Найбільша група циклічних сполук – *моноциклічні*. Їх назва починається з префікса *цикло-*, а нумерацію проводять таким чином, щоб замісники отримали найменші номери. З метою спрощення написання формул циклічні сполуки умовно зображають у вигляді геометричних фігур (трикутник, п'ятикутник тощо):

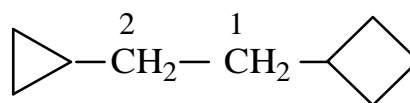


Велику групу циклоалканів складають біциклічні сполуки, які бувають із роз'єднаними циклами, з безпосередньо сполученими одинарними С–С або подвійними С=С зв'язками, спірановими і містковими.

1. У сполуках з *роз'єднаними циклами* між двома циклами існує як мінімум один атом карбону, який не входить до жодного кільця:

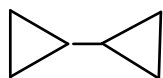


біциклопропілметан

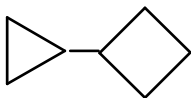


1-циклобутил-2-циклопропілтан

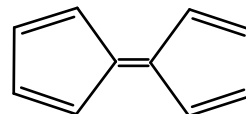
2. У сполуках з *безпосередньо сполученими циклами* останні з'єднані між собою одинарними або подвійними зв'язками. Кожен цикл має власну нумерацію, що починається від місця їх з'єднання:



1,1'-біциклопропіл

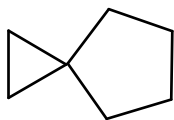


1,1'-циклопропілциклобутан

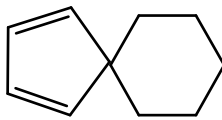


1,1'-біциклопентадієніліден

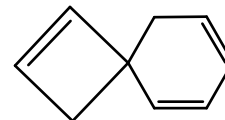
3. *Спіранові* сполуки містять спірановий (вузловий) атом карбону для двох циклів. Їх назва починається з префікса *спіро-*, а далі цифра в квадратних дужках указує на кількість атомів карбону спочатку меншого циклу, а потім після крапки – більшого циклу (вузловий атом у дужках не позначають). Повна нумерація починається з найближчого до вузлового атома карбону в меншому циклі й продовжується по периметру молекули. Коли в молекулі присутні ненасичені зв'язки, вибирають такий напрямок нумерації кілець, щоб кратні зв'язки отримали найменші номери:



спіро[2.4]гептан

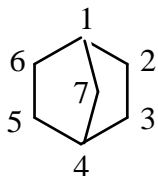


спіро[4.5]дека-1,3-дієн

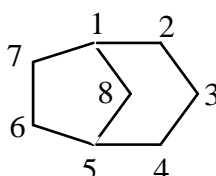


спіро[3.5]нона-1,5,7-трієн

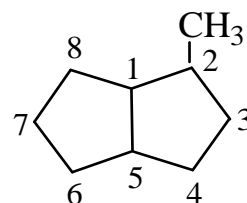
4. *Місткові* сполуки містять два вузлові атоми карбону. Їх назва починається з префікса *біцикло-*. Далі у квадратних дужках позначають цифрами кількість атомів карбону кожного циклу між вузловими атомами, які при цьому не враховуються, від більшого циклу до меншого. За дужками розташовують назву вуглеводню з урахуванням усіх атомів карбону. Якщо місток між вузловими атомами не містить атомів карбону, то в дужках пишуть 0 (нуль). Нумерацію починають з одного з вузлових атомів по найдовшому шляху до другого вузлового атома карбону, далі її продовжують по довшому із ще нумерованих шляхів до першого атома й закінчують найкоротшим шляхом:



біцикло[2.2.1]гептан  
(норборнан)

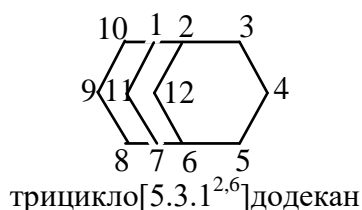


біцикло[3.2.1]октан



2-метилбіцикло-  
[3.3.0]октан

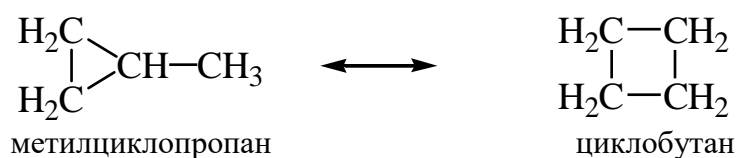
Поліциклічні сполуки містять три, чотири й більше циклів, сполучених двома та більше мітками:



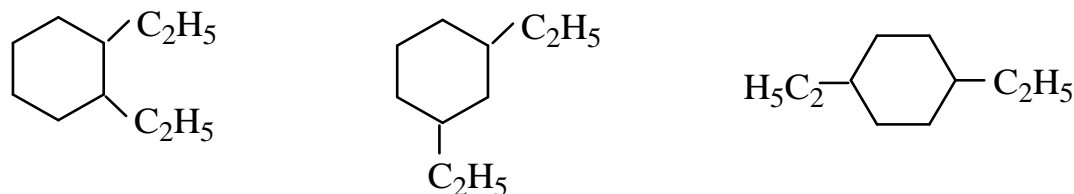
Для аліциклічних сполук характерні всі типи ізомерії.

**Структурна ізомерія** залежить від величини циклу, природи замісника, їх взаємного розташування й поділяється на такі види:

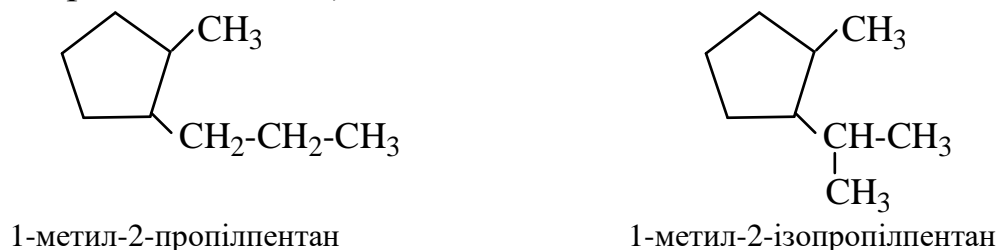
*Ізомерія розміру циклу:*



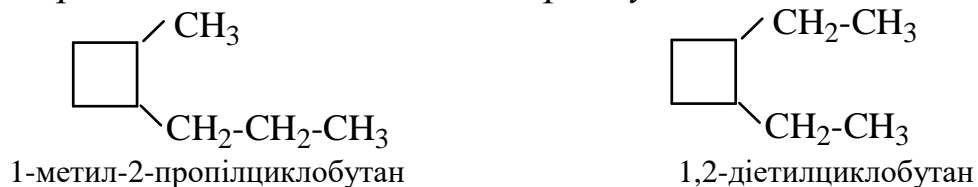
*Ізомерія положення замісника:*



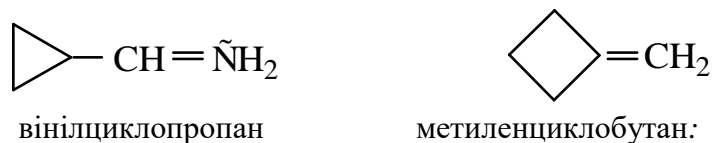
*Ізомерія бічних ланцюгів:*



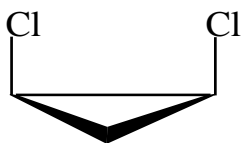
*Ізомерія за кількістю атомів карбону в бічних замісниках:*



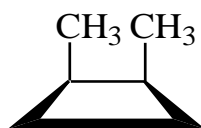
*Ізомерія за положенням подвійного зв'язку:*



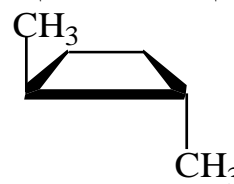
**Геометрична ізомерія** в циклоалканах виникає завдяки жорсткому розташуванню замісників у циклі, унаслідок чого вони не здатні змінювати своє положення відносно площини кільця:



*цис*-1,2-дихлороциклопропан



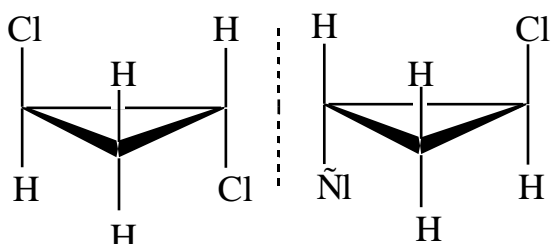
*цис*-1,2-диметилциклобутан



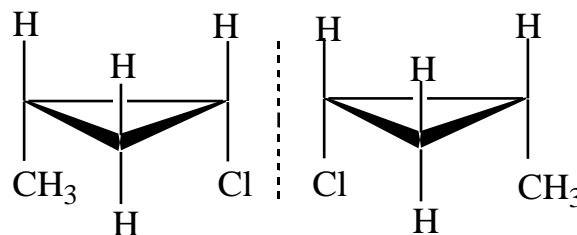
*транс*-1,2-диметилциклобутан

Необхідно враховувати, що циклоалкани, як правило, мають не плоску, а просторову будову у вигляді певних конформацій.

**Енантіометрія** ациклічних сполук виникає за наявності хірального атома карбону й відсутності елементів симетрії, у першу чергу, площини симетрії. Так, циклопропан із двома однаковими замісниками в *транс*-1,2-положеннях або з двома різними як у *транс*-1,2-, так і *цис*-1,2-положеннях існує у вигляді енантіомерів:

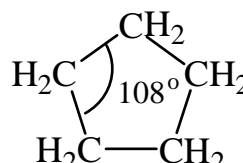
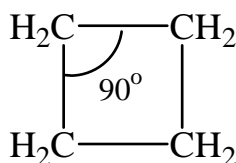
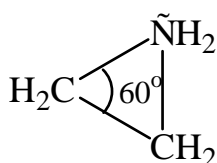


енантіомери *транс*-1,2-дихлороциклопропан



енантіомери *цис*-1-метил-2-хлороциклопропан

**Конформаційна ізомерія** циклоалканів пов'язана з особливостями їх



будови. Як уже було зазначено, циклоалкани в дійсності не є плоскими, а існують у вигляді деяких просторових побудов (конформерів). Передумовою сучасного трактування будови циклічних сполук була теорія напруження А. Байєра (1885 р.), який виходив з їх плоскої будови й пояснював стійкість циклів відхилення їх валентних кутів від тетраедричного кута  $109^{\circ}28'$  у метані. Отже, відхилення від цього кута є мірою стійкості циклу або мірою його реакційної здатності.

Однак теорія напруження не підтвердилась, оскільки ґрунтувалася на помилковій думці про плоску будову циклів. Так, шести-

членні та вищі цикли виявилися не менш стійкими ніж п'ятичленні. Пізніше Г. Закс та Е. Мор припустили існування в циклах певних просторових неплоских побудов. Наприклад, для циклогексану такі непланарні структури подібні до конформації крісла або ванни (човна).

Подальшим розвитком теоретичних уявлень будови циклоалканів була *теорія конформаційного аналізу К. Пітера* (1947 р.), яка обґрунтовувалася термодинамічними розрахунками енергетичного стану молекули. При цьому враховувалися не лише “байєрівські” кутові, але й “пітцерівські” торсійні напруження. Останні виникають унаслідок вимушеного відхилення від найвигідніших загальмованих (анти-) конформацій, що пов'язано із взаємним відштовхуванням або притяганням замісників, їх обертання навколо зв'язку.

Загалом на внутрішню енергію молекули, згідно з теорією конформаційного аналізу, впливають в основному чотири головні чинники:

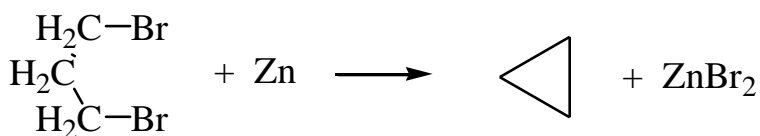
- “байєрівське” напруження (зумовлює зміну валентних кутів);
- “пітцерівське” напруження (зумовлює інверсію (зміну конформації));
- напруження внаслідок проявлення внутрішньомолекулярних вандерваальсівських сил відштовхування зближених у просторі замісників;
- напруження зв'язків (зумовлює зміну між'ядерних віддалей).

Отже, будь-яка молекула намагається набути такої конформації, для якої сума напружень усіх згаданих чинників, або енергія внутрішньомолекулярних взаємодій (енергія напруження), була б мінімальною.

## 19.1 Циклоалкани

**1. Методи одержання.** Основним джерелом добування циклоалканів служить нафта (циклопарафінова), з якої їх виділяють за допомогою розгонки. Розглянемо головні лабораторні методи.

**Відщеплення галогенів від  $\alpha,\omega$ -дигалогеналканів металами.** цей метод є фактично внутрішньомолекулярною реакцією Вюрца. При дії таких металів, як K, Na, Mg, Zn, на  $\alpha,\omega$ -дигалогенпохідні утворюються циклоалкани. Найкращий вихід спостерігається для циклопропану й циклобутану в присутності пилеподібного цинку в спиртовому розчині (Г. Густавсон, 1887 р.):

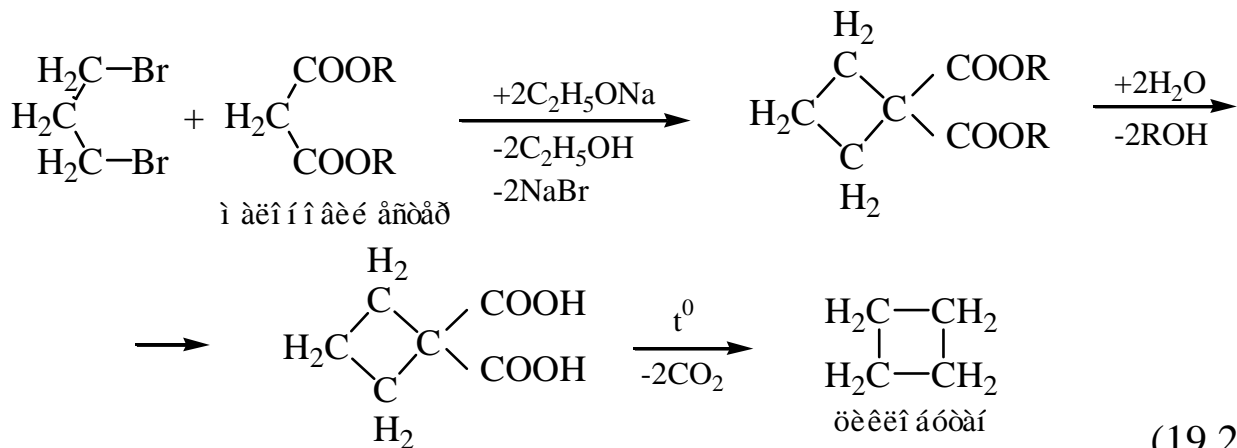


1,3-дибромпропан

циклопропан

(19.1)

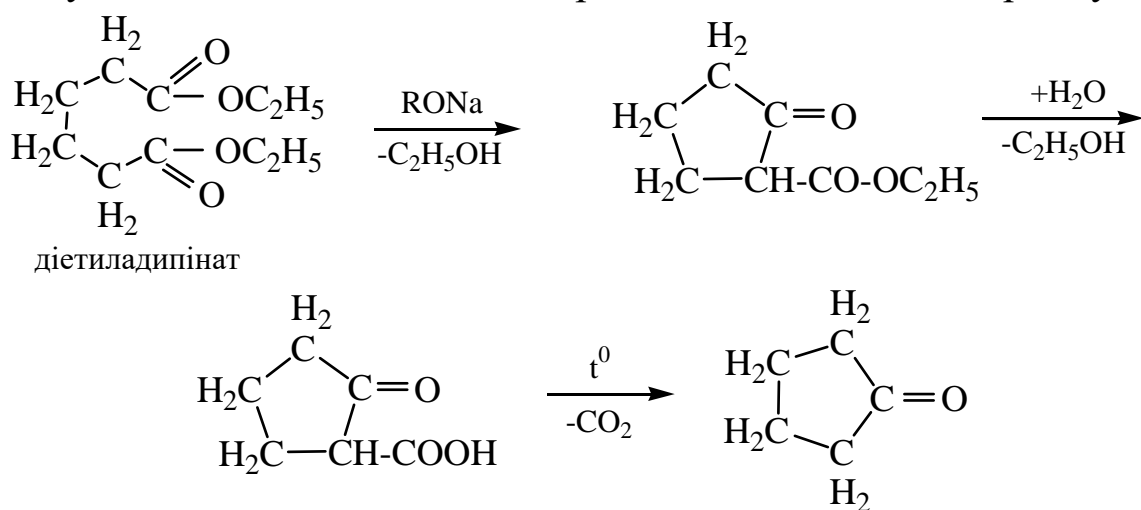
## 2. Одержання з натріймалонового естеру:



(19.2)

## 3. Естерова конденсація за В. Дікманом (1894 р.)

Під час застосування естерів двоосновних кислот отримують циклічні кетони внаслідок внутрішньомолекулярного утворення зв'язку С–С між  $\alpha$ -метиловим і карбонільним атомами карбону:

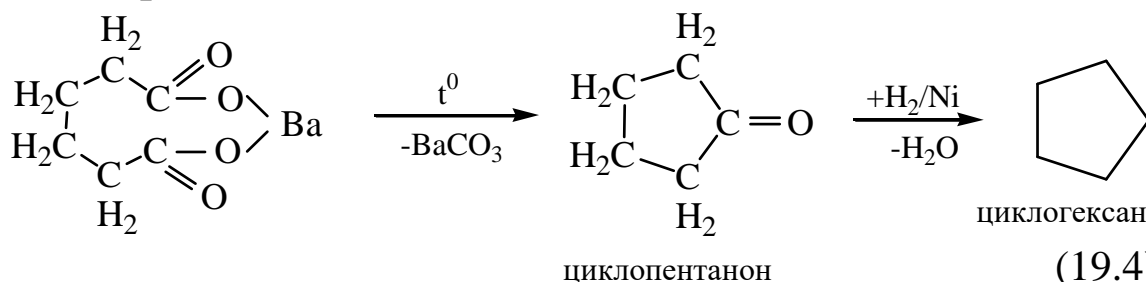


діетиладипінат

циклогексанон

(19.3)

## 4. Піроліз солей двоосновних кислот.

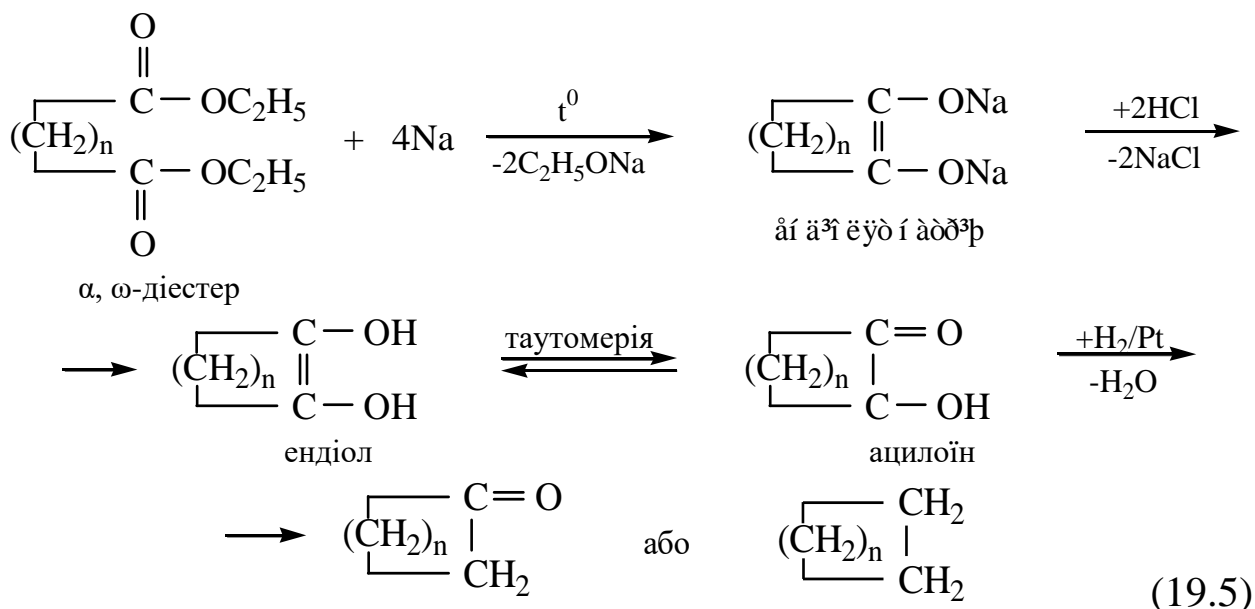


циклопентанон

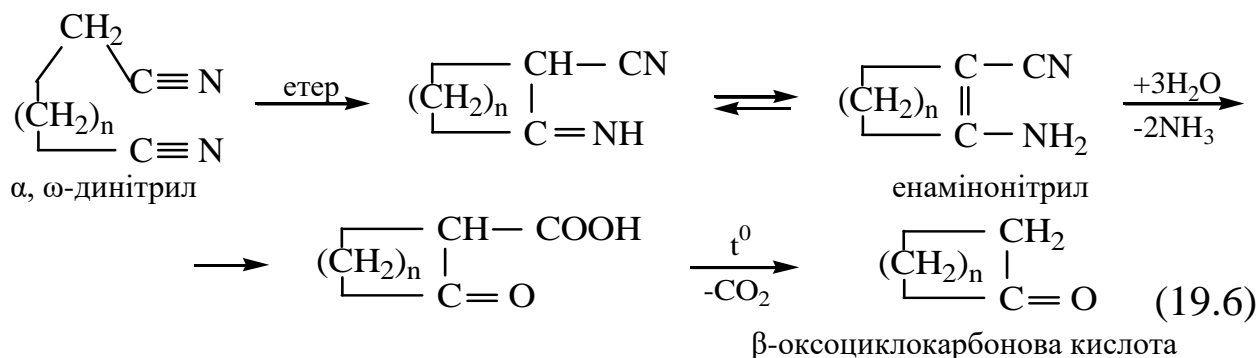
циклогексан

(19.4)

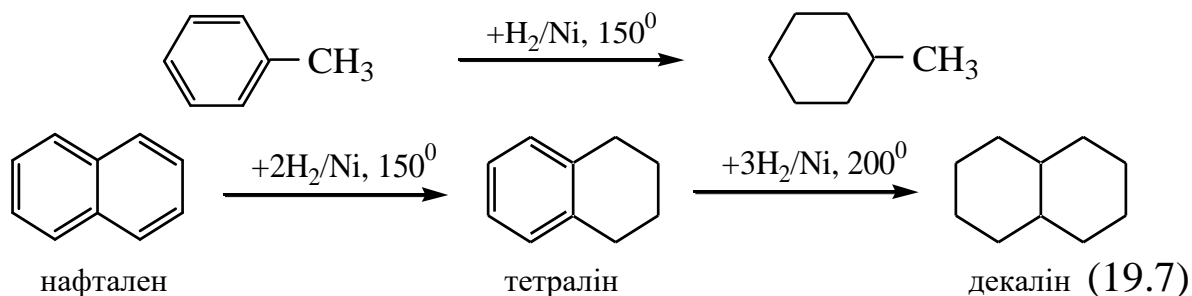
**5. Ацилоїнова конденсація естерів  $\alpha, \omega$ -дикарбонових кислот.** Реакція проходить за кип'ятіння в толуені або бензені відповідних  $\alpha, \omega$ -діестерів з натрієм і полягає у відновлювальній циклізації з утворенням ендіоляту, який після підкислення переходить в  $\alpha$ -гідрокисетон (ацилоїн):



**6. Конденсація  $\alpha, \omega$ -динітрилів.** Під дією основи спочатку утворюється таутомерний енамінонітрил, який у кислому середовищі легко переходить у  $\beta$ -оксоциклокарбонову кислоту:



### 7. Гідрування ароматичних сполук:



## Фізичні та хімічні властивості

Моноциклоалкани  $C_3$ – $C_4$  являють собою гази, починаючи із  $C_5$  – рідини. Вони характеризуються дещо вищою температурою кипіння, ніж їх аліфатичні аналоги, мало полярні й практично нерозчинні у воді.

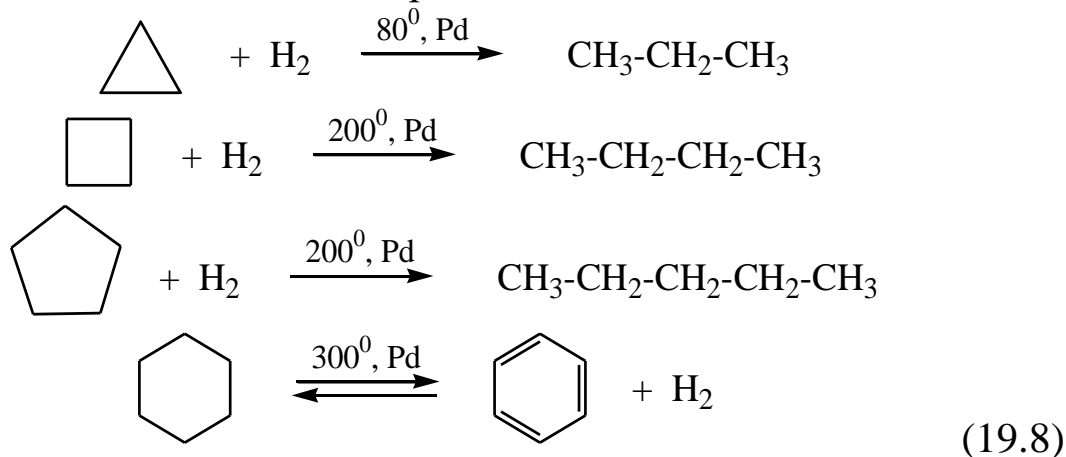
Хімічні властивості циклоalkanів значною мірою залежать від стійкості їх циклів. Так, циклопропан, який має найменш стійкий цикл, здатний до реакцій приєднання з розщепленням циклу й за властивостями нагадує алкен.

Квантово-механічні розрахунки свідчать, що в молекулі циклопропану реальний кут  $C-C-C$  ( $\alpha$ ) між  $sp^3$ -гібридними орбіталями складає не  $60^\circ$ , а  $104^\circ$ . Унаслідок цього, максимальне перекриття орбіталей відбувається не вздовж між'ядерної осі зв'язку  $C-C$ , а дещо поза нею (поза сторонами трикутника) з утворенням слабкішого “бананоподібного” зв'язку, який фактично є проміжним між  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язками.

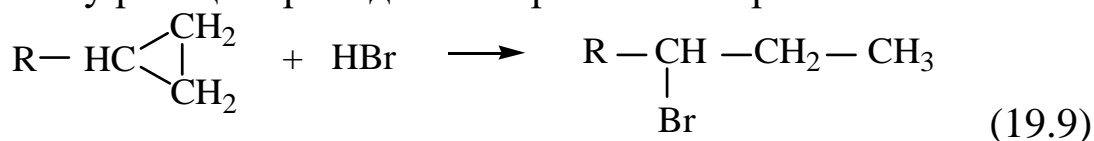
Найбільшу стійкість проявляють п'яти-, шестичленні та вищі цикли, для яких типові реакції заміщення, подібні до алканів. Вони не розщеплюються на холоді за дії бром, озону тощо.

### 1. Гідрування циклоalkanів (каталітичний гідрогеноліз).

Остання реакція називається зворотним каталізом М. Зелінського:

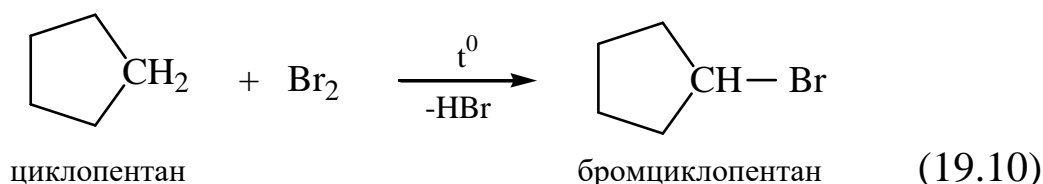


**2. Реакція приєднання.** Під час дії галогеноводнів на похідні циклопропану реакція проходить за правилом Марковнікова:



**3. Реакція заміщення.** У реакції заміщення беруть участь не тільки атоми гідрогену циклу, але й інші замісники за механізмами нуклеофільного заміщення:

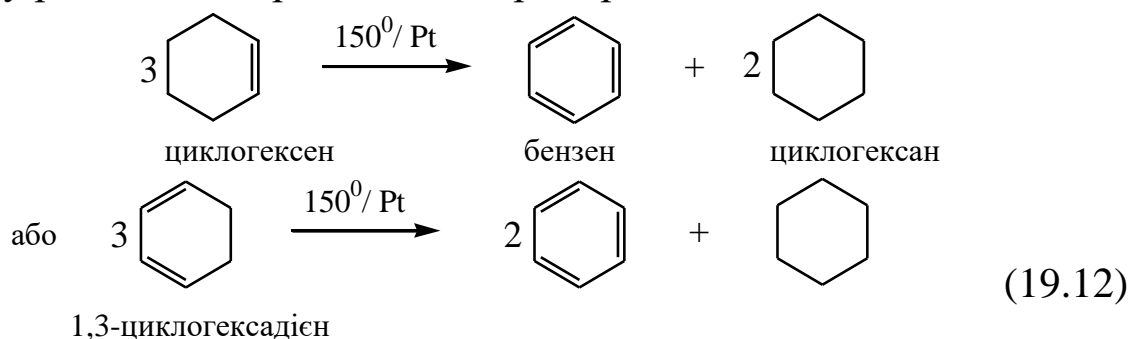




**4. Окиснення.** Наведена схема не враховує всієї різноманітності проміжних реакцій, що супроводжують окиснення циклогексану:

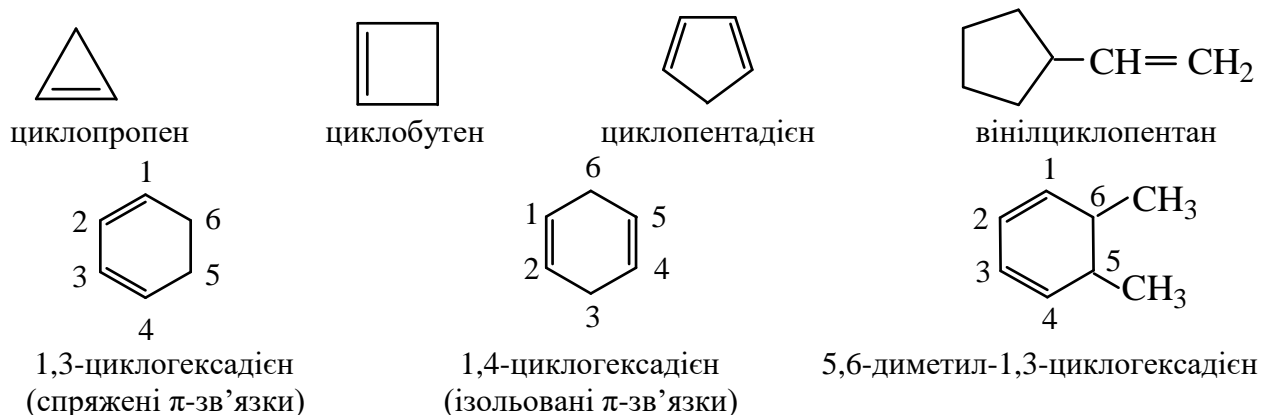


**5. Незворотний каталіз Зелінського.** Циклоалкани вступають у реакції незворотного диспропорціювання:



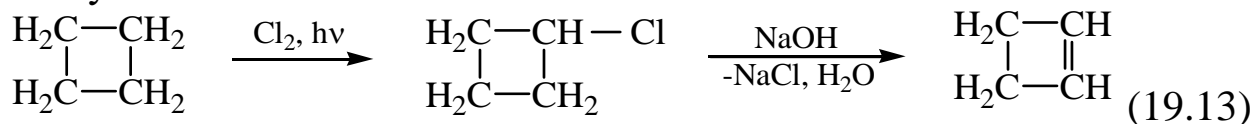
## 19.2 Ненасичені ациклічні вуглеводні-циклоалкени

Циклічні сполуки, які містять один або більше подвійних (потрійних) зв'язків, називаються *ненасиченими*. Цикли з потрійним зв'язком, починаючи з восьмичленного, як правило, стійкі. Подвійні зв'язки розташовані як у самому

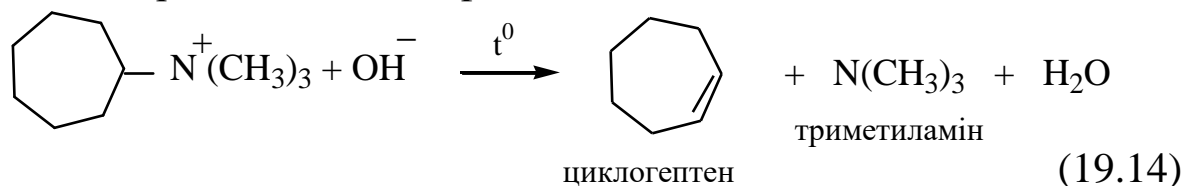


циклі, так і в бічному ланцюзі. Своїми властивостями циклоалкени принципово не відрізняються від аліфатичних ненасичених сполук. Головна відмінність їх полягає в підвищеній здатності ненасичених циклів до процесів ізомеризації під час реакцій.

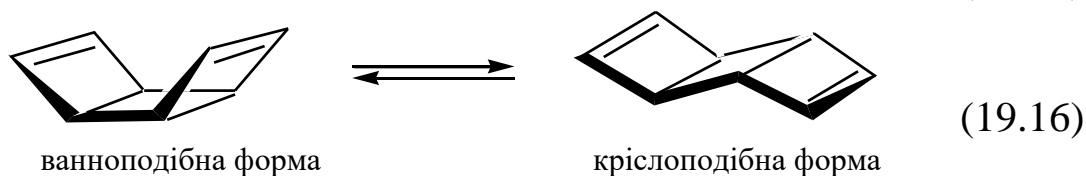
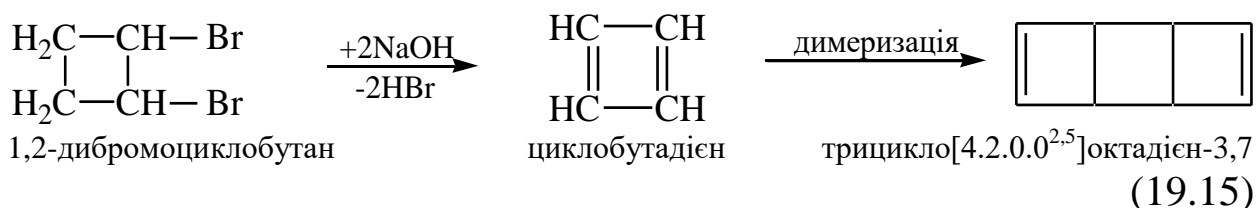
Добувають ненасичені циклічні сполуки за допомогою відомих методів для отримання як  $\pi$ -зв'язку в циклі (дегідратацією відновних спиртів, дегідрогалогенуванням спиртовим лугом, дієновим синтезом тощо), так і самого циклу з ненасичених аліфатичних сполук:



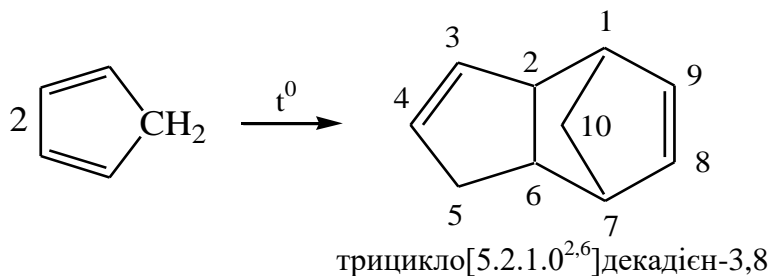
Циклоалкени одержують із гідроксидів четвертинного амонію за реакцією розщеплення Гофмана:



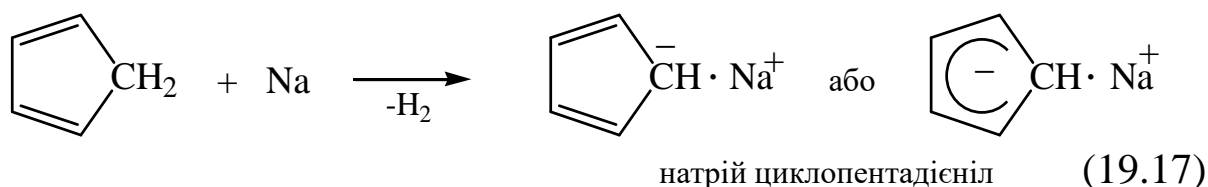
Завдяки високій реакційній здатності, заслуговують на увагу циклодієни. Під час дії спиртового розчину лугу на 1,2-дибромциклобутан утворюється нестійкий циклобутадієн. Такий циклічний дієн швидко димеризується до ненасиченої трициклічної сполуки, що існує у вигляді двох конформерів у формі ванни та крісла.



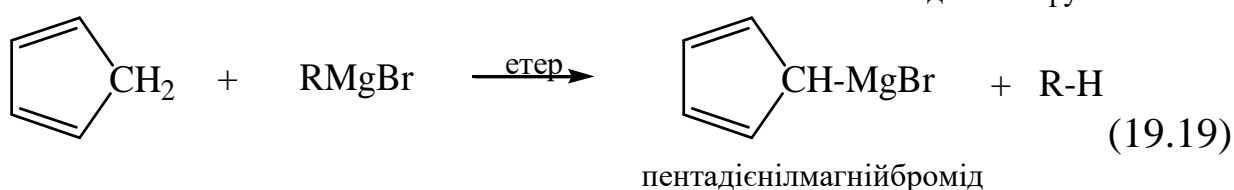
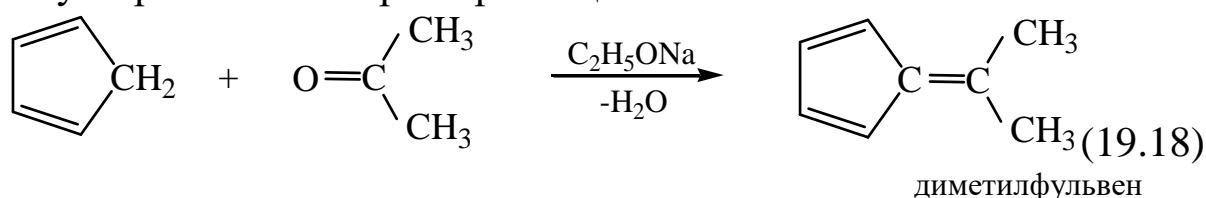
Циклопентадієн легко димеризується до трициклічної сполуки:



З лужними металами циклопентадієн утворює стабільний циклопентадієнільний аніон:



Циклопентадієн вступає в реакції димеризації, дієнового синтезу, конденсації з альдегідами й кетонами з утворенням *фульвенів*, реагує з реактивами Грін'єра тощо:



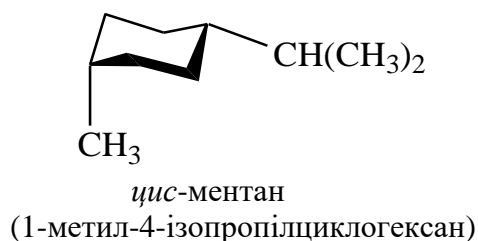
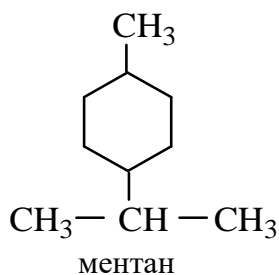
### 19.3 Терпени

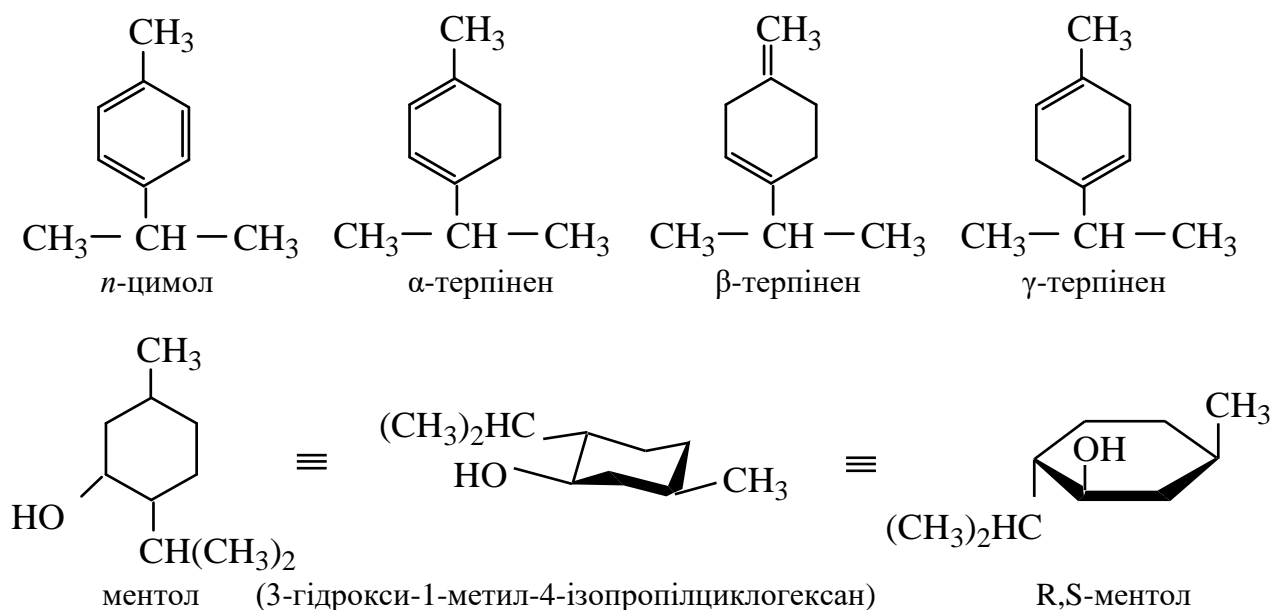
*Терпенами* називають природні, здебільшого циклічні вуглеводні загальної формули  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , де  $n=2-8$ , а  $\text{C}_5\text{H}_8$  являє собою ланку ізопрену, тому їх називають ще ізопреноїдами. Терпени поширені в природі у вигляді різноманітних естерних олій рослинного походження (трояндова, цитринова, м'ятна тощо), смол хвойних дерев. Оксигеновмісні похідні називають *терпеноїдами*.

Терпени ділять на моноциклічні, біциклічні, трициклічні та ін.

Синтетичні терпени одержують багатьма методами. Наприклад, лімонен видобувають з ізопрену за допомогою дієнового синтезу.

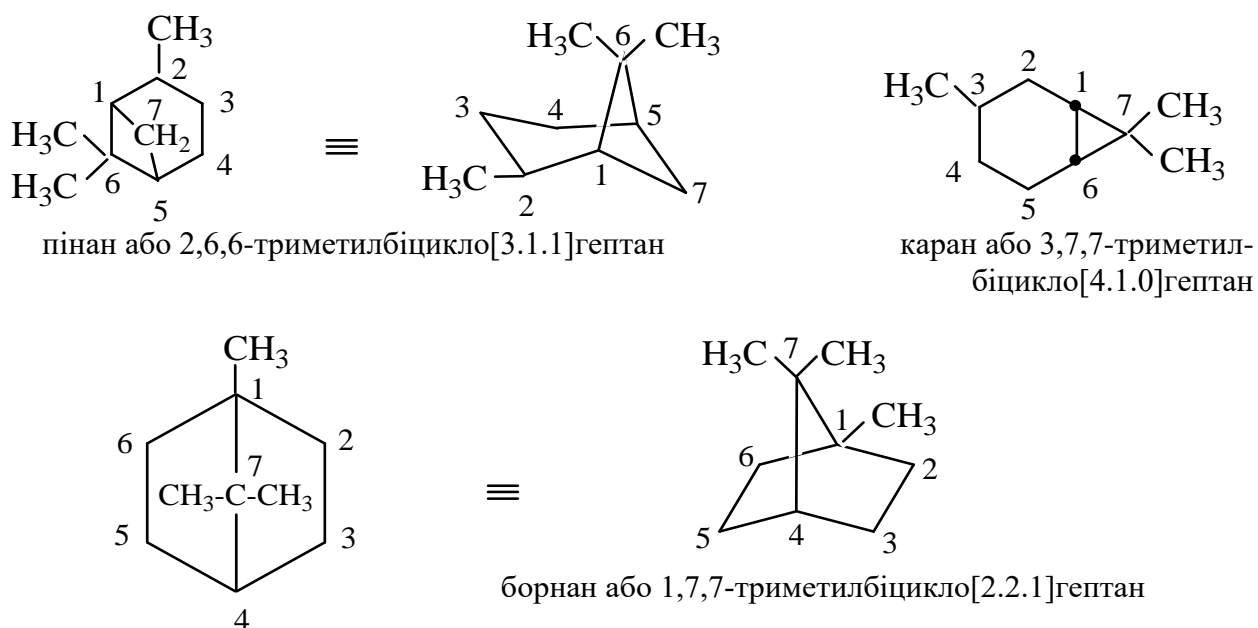
До моноциклічних відносять: ментан, лімонен, терпінени, ментол тощо.



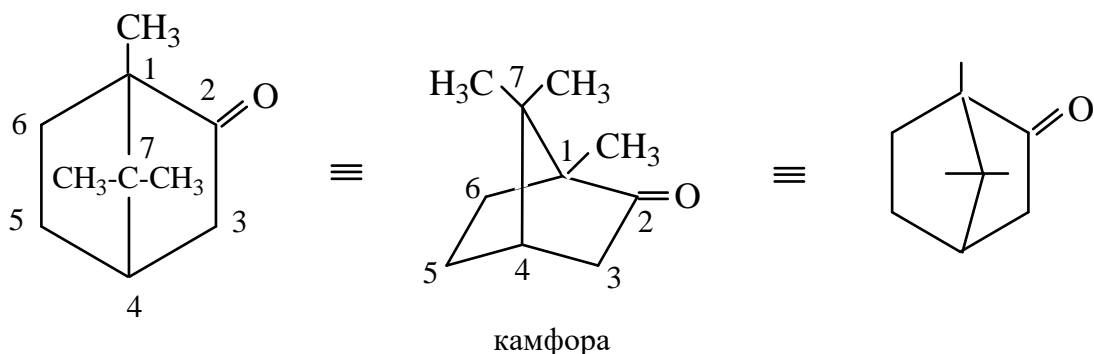


За хімічними властивостями терпени з двома подвійними зв'язками на зразок лімонену, терпіненів нагадують ненасичені сполуки й приєднують галогени, галогеноводні, гідратуються тощо.

Біциклічні місткові терпени поділяються на групи карану, пінану та борнану:

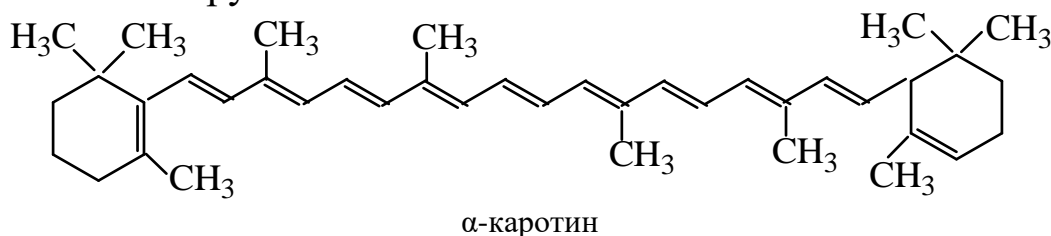


Одна з найважливіших похідних борнану – камфора, яка має широке практичне застосування. Її добувають з ефірної оливи камфорного лавра шляхом перегонки з водяною парою:

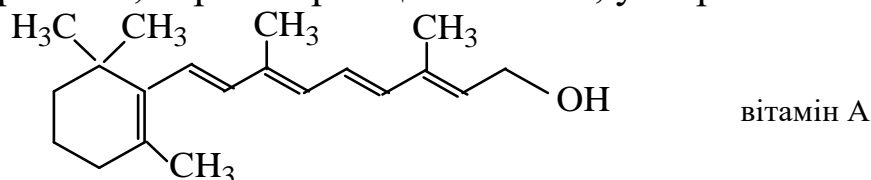


Камфору застосовують як пластифікатор для високомолекулярних сполук у виробництві целулоїду, целюлозної кіноплівки, а також у медицині для збудження серцевої діяльності.

З тетратерпенів заслуговують на увагу такі природні сполуки, як каротини, стероїди(холестерин), деякі вітаміни(А), гормони. Каротин уперше був виділений з моркви у вигляді кристалів червоного кольору.

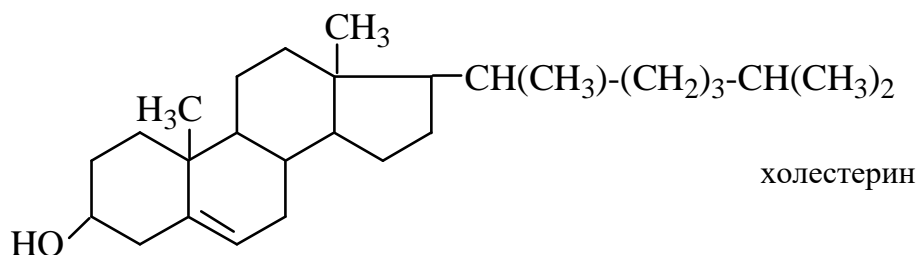


Він міститься не тільки в плодах, але й у коров'ячому молоці та маслі й має велике значення як складова частина їжі: потрапляючи в організм, каротин розщеплюється, утворюючи вітамін А:



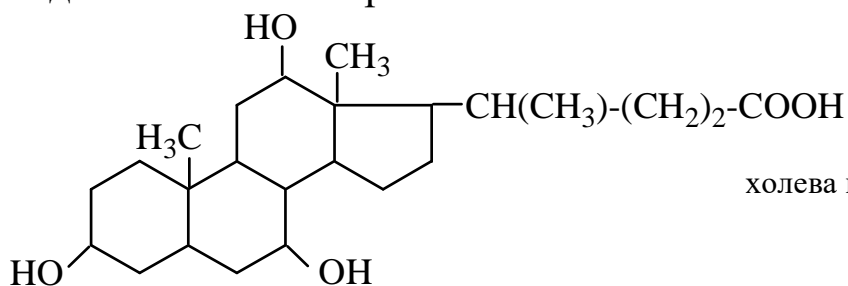
За зовнішнім виглядом вітамін А – кристали жовтого кольору з  $T_{\text{топл.}}$  63–64°C, розчинний у жирах. Міститься в коров'ячому маслі, молоці, жовтку яйця, риб'ячому жирі.

Загальним для будови стероїдів є тетрациклічний скелет циклопентанофенантрону. Ці сполуки діляться на класи: стерини, жовчні кислоти, статеві гормони та ін. Найважливішим зоостерином є холестерин (міститься в молоці, жовтках яєць, нирках, клітинах центральної нервової системи):



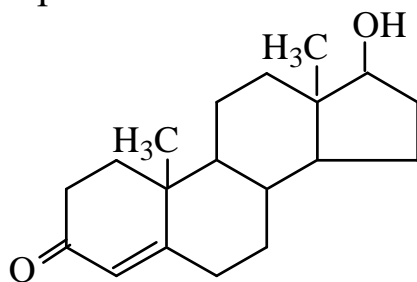
холестерин

Холева кислота знаходиться в жовчі, виробляється печінкою і необхідна для засвоєння жирів.

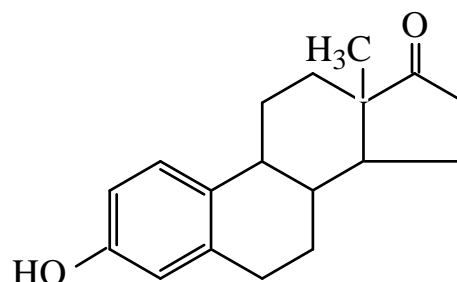


холева кислота

Статеві гормони виробляються залозами внутрішньої секреції людини й тварин і зумовлюють конституцію чоловічого та жіночого організмів:



тестостерон  
(чоловічий гормон)



естрон  
(жіночий гормон)

## РОЗДІЛ 20. ВУГЛЕВОДИ (КАРБОГІДРАТИ)

### 20.1 Моносахариди

**Вуглеводами** називаються сполуки загальної формули  $C_n(H_2O)_n$ , із чим і пов'язана їх назва (**К. Шмідт, 1844 р. – карбон і вода**). За хімічною класифікацією вуглеводи належать до *гідроксиальдегідів* або до *гідроксикетонів*, тобто до сполук, які містять одночасно гідроксильні групи й альдегідну або кетонну. Вуглеводи називаються іноді *цукрами*. Вони широко поширені в рослинному й тваринному світі та відіграють важливу роль у життєвих процесах, будучи джерелом енергії для біологічних систем.

#### Класифікація вуглеводів

Вуглеводи поділяються на три великі групи:

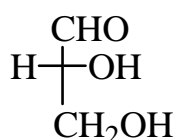
- моноцукри** (монози-треоза, тетроза, пентоза, гексоза);
- дицукри** (сахароза);
- поліцукри** (поліози).

Моноцукри, у свою чергу, поділяються на: а) **альдози** (гідроксиальдеїди) – тетраальдоза, пентаальдоза тощо; б) **кетози** (гідроксикетони) – тетракетоза, пентакетоза та ін.

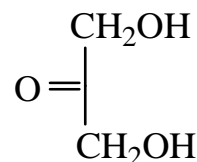
Дицукри бувають: **цукроподібні** або **олігосахариди** (дисахариди, трисахариди тощо), а полісахариди – **нецукроподібні** (крохмаль, целюлоза або клітковина).

Для більшості моноз поширені тривіальні назви.

У природі найбільш відомі два види моноз: пентоза  $C_5(H_2O)_5 = C_5H_{10}O_5$  і гексоза  $C_6H_{12}O_6$  у формі альдоз (пентаальдоза й гексаальдоза) і кетоз (пентакетоза й гексакетоза). Родоначальником моносахаридів є оптично активний гліцериновий альдегід для альдоз і дигідроксиацетон для кетоз:



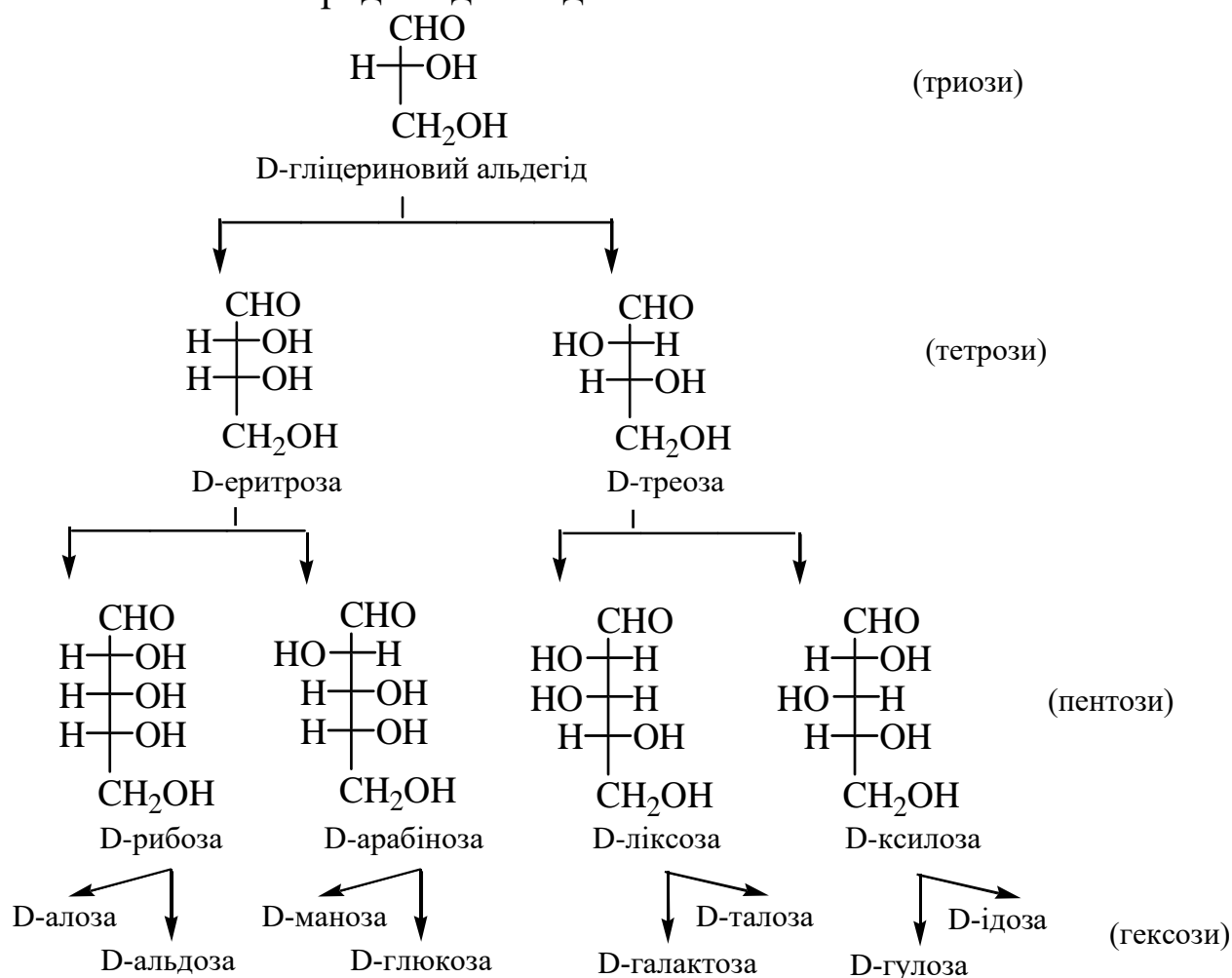
гліцериновий альдегід



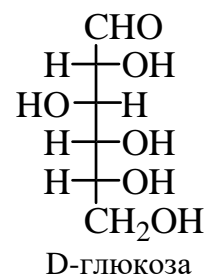
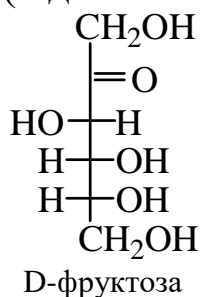
дигідроксиацетон

Найбільше значення в природі мають альдози, які володіють D- або L-конфігурацією. Згадаймо, що належність вуглеводів до D- або L-ряду ґрунтується на конфігурації нижнього асиметричного атома карбону, на відміну від гідроксикислот і амінокислот.

Генетичний ряд альдоз поданий на схемі:



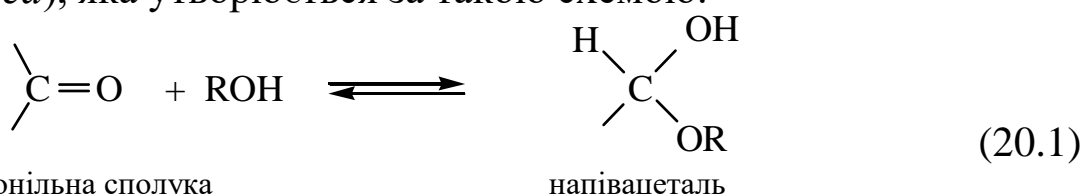
Подібна картина спостерігається для L-гліцеринового альдегіду. Використавши як родоначалника кетоз дигідроксиацетон, можна побудувати за аналогією їх генетичний ряд, що в результаті приведе до будови D-фруктози. D-глюкоза й D-фруктоза є ізомерами. Фішер вивів для них проєкційні формули, вивчаючи хімічні властивості (відновлення H<sub>2</sub>, ацилювання, окиснення):



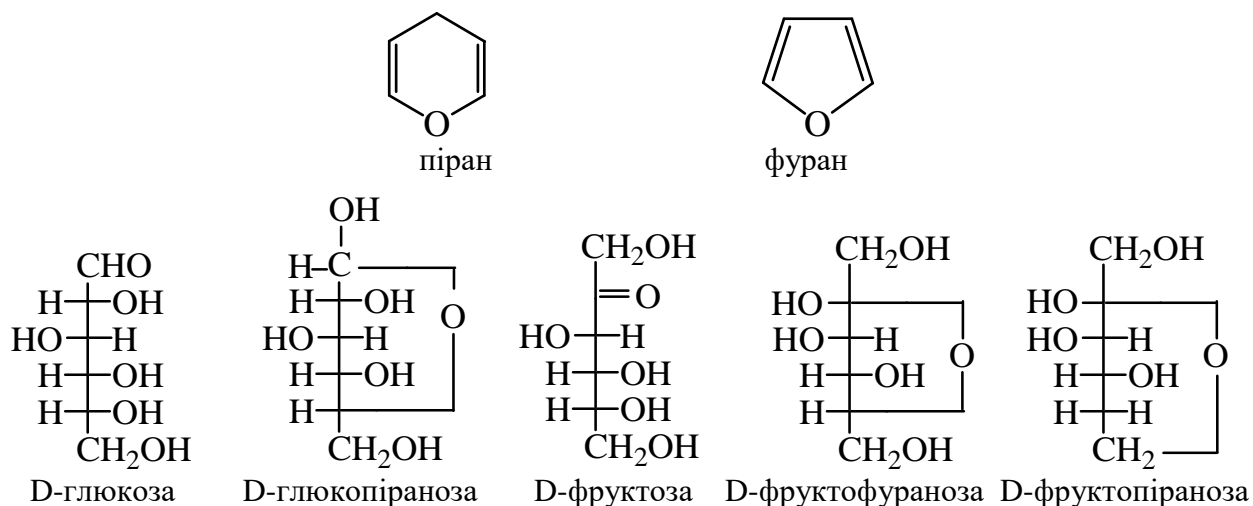
Ці формули називаються *відкритими* або *ланцюговими* (карбонільними). Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче перебуває оксогрупа. Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями відрізняється від чотирьох інших – OH (він більш реакційноздатний). Так, глюкоза й фруктоза як кар-



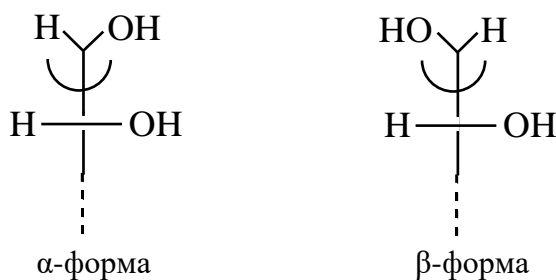
бонільні сполуки не реагували з гідросульфідом натрію  $\text{NaHSO}_3$  та не вступали в реакцію конденсації. Отже, існувала інша форма моноз, так звана *циклічна* або *напівацетальна* (форма О. Коллі – Б. Толленса), яка утворюється за такою схемою:



Циклічна й відкрита форми є *таутомерами* один відносно одного. Півацеталь глюкози утворюється за рахунок  $\delta$ -вуглецевого атома в глюкози або  $\gamma$ - або  $\delta$ -вуглецевих атомів. При цьому з'являються *піранозна* (шестичленна,  $\delta$ -форма) від циклу пірану й *фуранозна* (п'ятичленна,  $\gamma$ -форма) від циклу фурану форми:

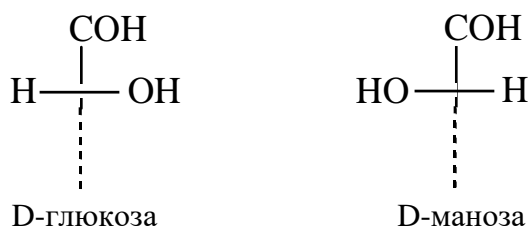


Слід відзначити, що для альдогексоз у кристалічному стані характерна півацетальна піранозна форма, а у водних розчинах утворюється рівноважна суміш півацетальної і відкритої форми, тобто таутомерія протікає тільки у водних розчинах. Утворені півацеталі можуть мати  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми, які називаються *аномерами* (від лат. *ано* – вгорі, над).  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми не антиподи, а *дистереомери*:

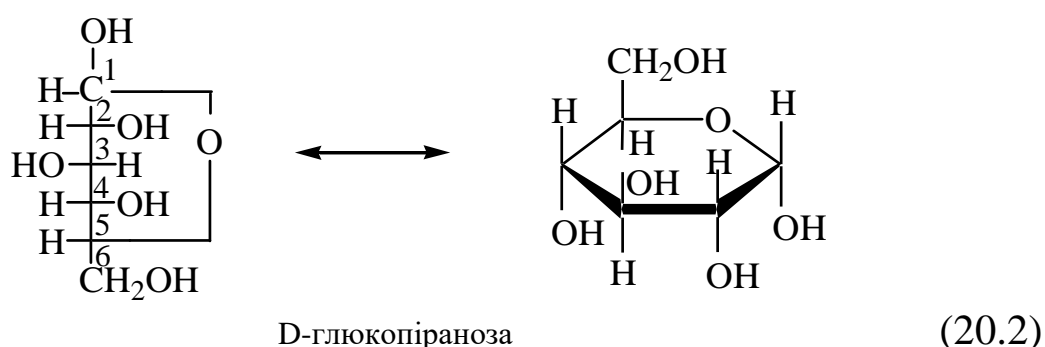


Указаний гідроксил і є тим, що відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших ОН. Його називають *глюкозидним* або від інших моноз *глікозидним* гідроксилом.

Відмінність у конфігурації другого зверху атома карбону утворює *епімери*. Наприклад, D-глюкоза й D-маноза є епімерами:



Будову моноз циклічної форми зручно показувати *перспективними формулами У. Хеурса* (1929 р.). Слід пам'ятати, що атоми, розташовані у формулі Коллі–Толленса зліва, зображуються зверху, розташовані справа – внизу кільця:



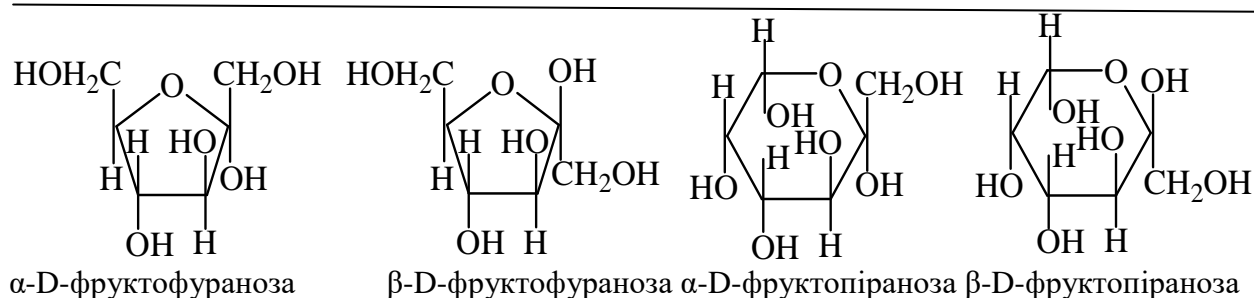
Біля п'ятого атома карбону гідроген опинився внизу, тому що для утворення оксигенового містка  $\text{C}^5\text{-O}$  необхідне обертання частини молекули навколо валентної осі  $\text{C}^4\text{-C}^5$  для закривання циклу.

У дійсності ж глюкоза й фруктоза існують не у вигляді плоского п'яти- або шестичленного циклу, а у вигляді просторових конформерів форми “ванни” або більш енергетично вигідної форми “крісла”:

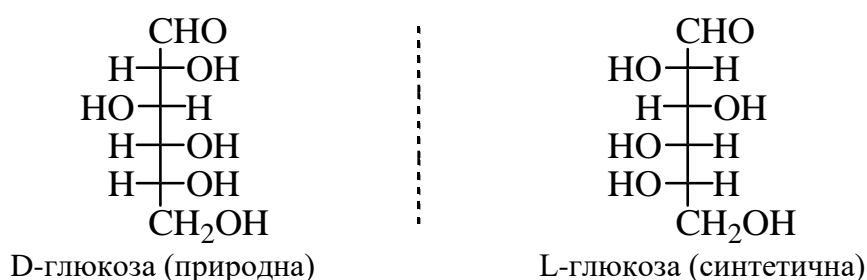


Для зручності надалі будемо використовувати плоский варіант формули Хеурса, пам'ятаючи, що в реальності молекула має ту чи іншу конформаційну будову в просторі.

Аналогічно можна написати фуранозну й піранозну формули Хеурса для фруктози:

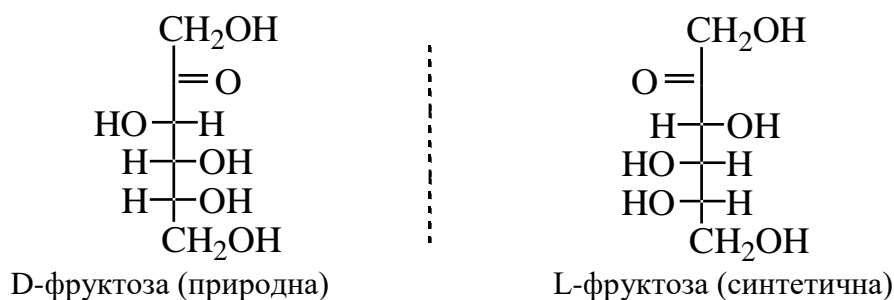


Альдогексози у відкритій формі мають чотири асиметричних атоми карбону і, як наслідок, загальна кількість ізомерів для них досягає  $N=2^n$  або  $2^4=16$ . Ці 16 стереоізомерів утворюють 8 пар енантіомерів, наприклад, оптичні антиподи D-глюкоза й L-глюкоза, яка отримана синтетичним шляхом:



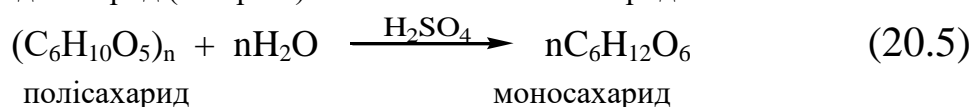
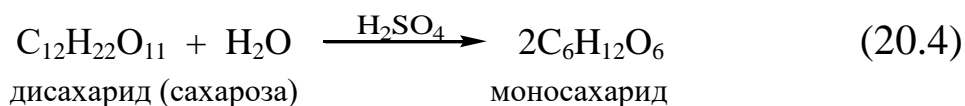
У випадку півацетальних форм число ізомерів зростає у два рази до 32 за рахунок появи аномерів ( $\alpha$ -,  $\beta$ -).

Для фруктози, яка має 3 асиметричних атоми карбону, число ізомерів досягає  $2^3=8$  стереоізомерів, які утворюють 4 пари енантіомерів: 4 D-ряди й 4 L-ряди.

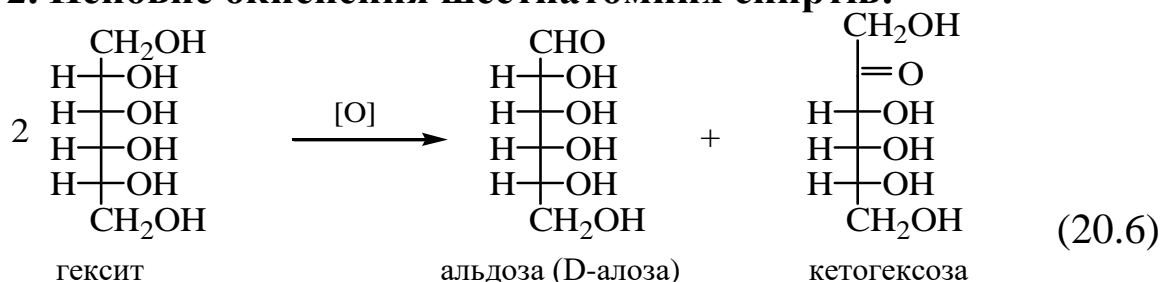


## Отримання моносахаридів

### 1. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів:

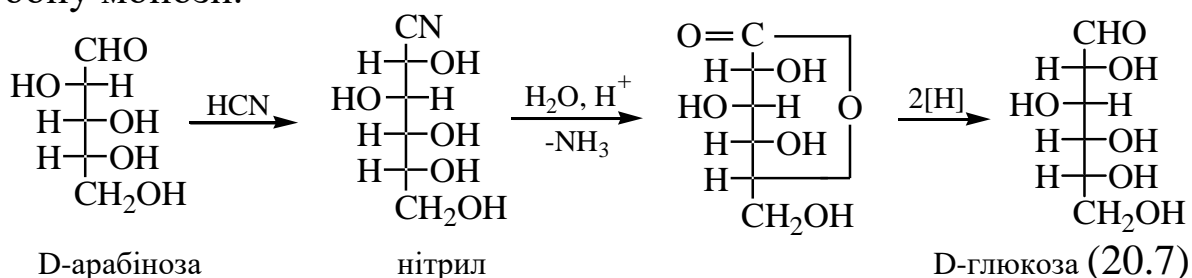


## 2. Неповне окиснення шестиатомних спиртів:



## 3. Оксинітрильний (ціангідринний) синтез (Г. Кілліан – Е. Фішера).

Цим методом вдається збільшити довжину ланцюга атомів карбону монози.



Реакцію можна багатократно повторювати; цей метод дозволив отримати монози, які містять до 10 атомів карбону.

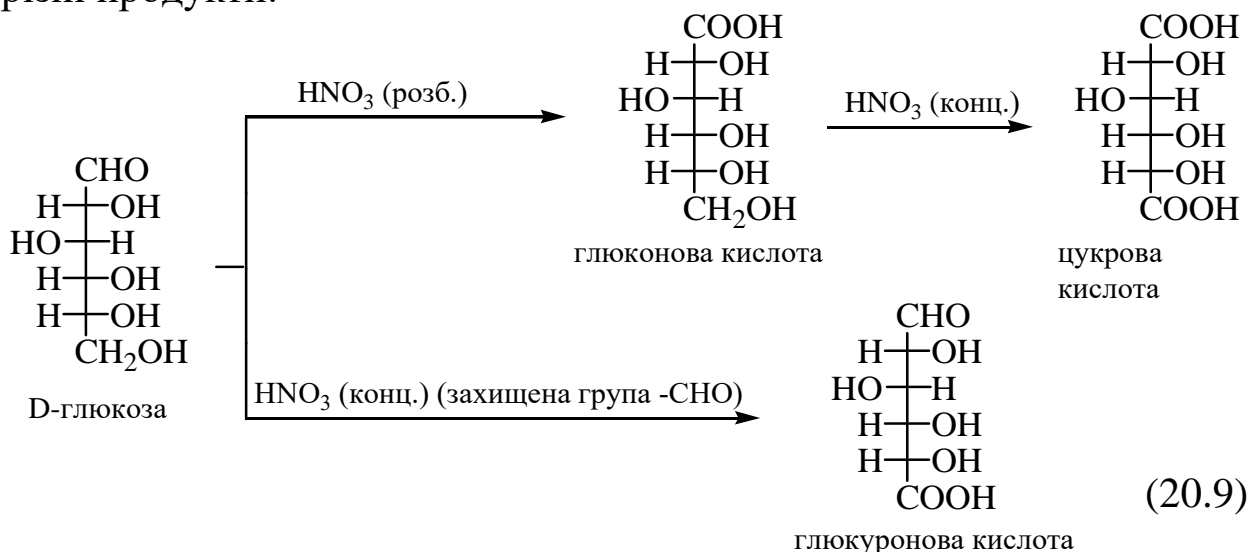
## Хімічні властивості

Моносахариди проявляють властивості спиртів, карбонільних сполук і напівацеталів.

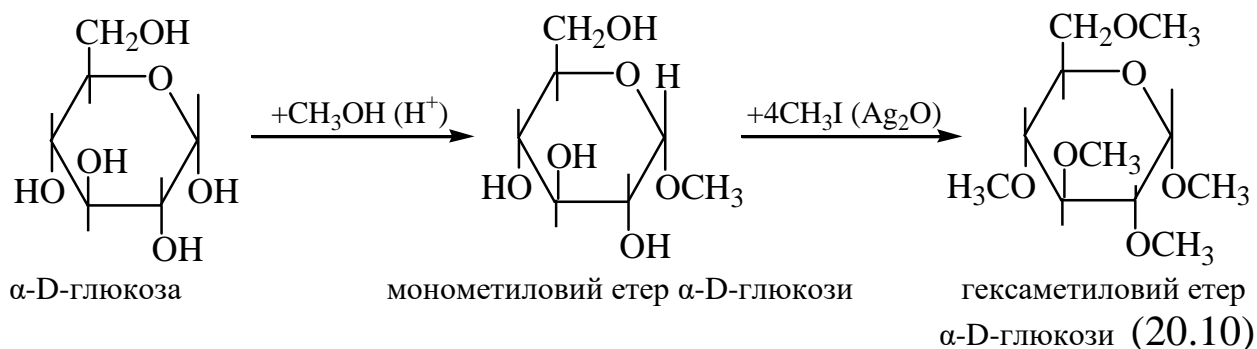
**1. Реакція відновлення.** Під час відновлення моноз утворюються відповідні багатоатомні спирти (реакція зворотна неповному окисненню):



**2. Окиснення.** Залежно від характеру окисника, утворюються різні продукти:

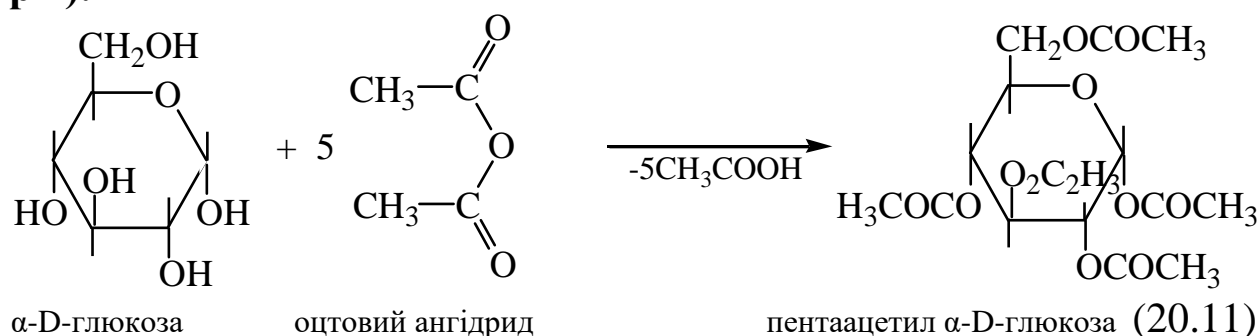


**3. Реакції алкілювання (утворення повних і неповних етерів).** Легко алкілується глікозидна OH-група з утворенням неповного і повного етеру в  $\alpha$ - і  $\beta$ -формі:



Під час гідролізу в першу чергу гідролізується естерна група, утворена за рахунок глюкозидного гідроксилу. Реакція гідролізу моноз зворотна реакції алкілювання утворення простих естерів.

**4. Реакції ацилювання (утворення повних і неповних естерів):**



**5. Спиртове бродіння.** Для деяких гексоз характерне розщеплення молекул до спирту під дією ферментів (зімази). Цю суміш ферментів виробляють дріжджові гриби. Хімізм даного процесу дуже складний і сумарно може бути зображений формулою:



Причому етиловий спирт під дією ферментів утворюється тільки з D-глюкози, D-фруктози і D-манози.

## 20.2 Дисахариди (цукри)

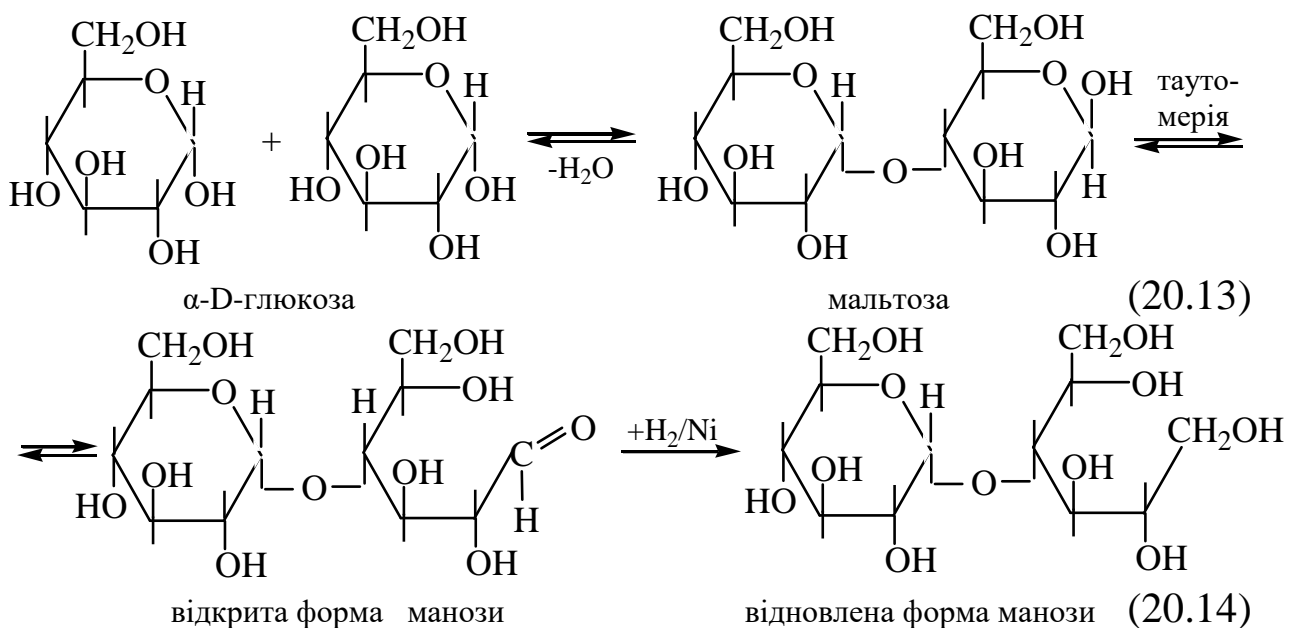
Сполуки, які складаються із двох залишків моносахаридів, сполучених між собою кисневим містком, називаються *дисахаридами*. Вони бувають *відновлювальні* й *невідновлювальні*.

Якщо для виникнення кисневого містка естерного зв'язку використовується один глікозидний (півацетальний) гідроксил, то в

молекулі дисахариду друга глікозидна ОН-група збережена й здатна відновлюватися (переходить знову у відкриту альдегідну форму, яка може відновлюватися до спиртової). До них належать мальтоза, целобіоза та ін. Коли кисневий місток між молекулами моноз утворений за рахунок двох глікозидних ОН-груп, то такі дисахариди називаються *невідновлювальними*. До них належать сахароза, трегалоза тощо.

## Відновлювальні дисахариди.

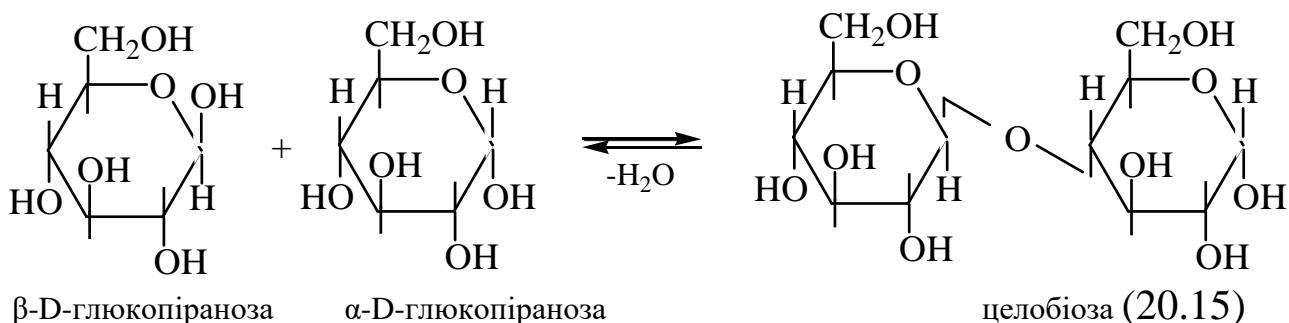
### 1. Мальтоза



При цьому естерний місток утворюється, як правило, у 4-го атома гідрогену, так званий  $\alpha$ -глікозидний зв'язок (1-4').

Під час гідролізу мальтози утворюються дві молекули D-глюкози. Реакція гідролізу зворотна реакції утворення мальтози.

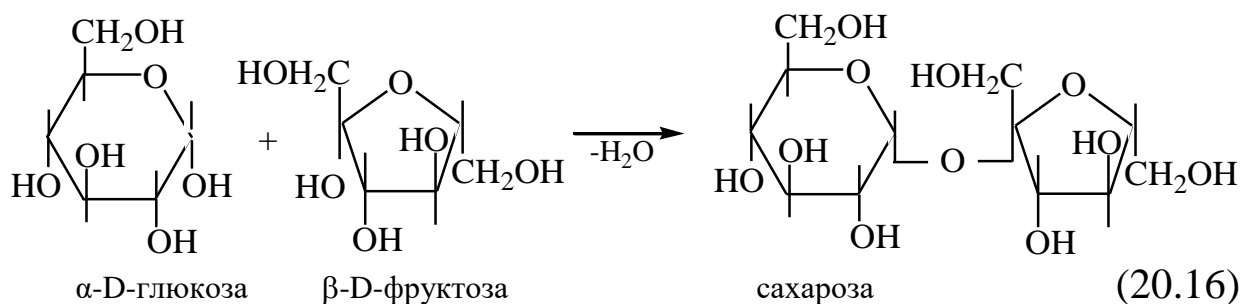
### 2. Целобіоза:



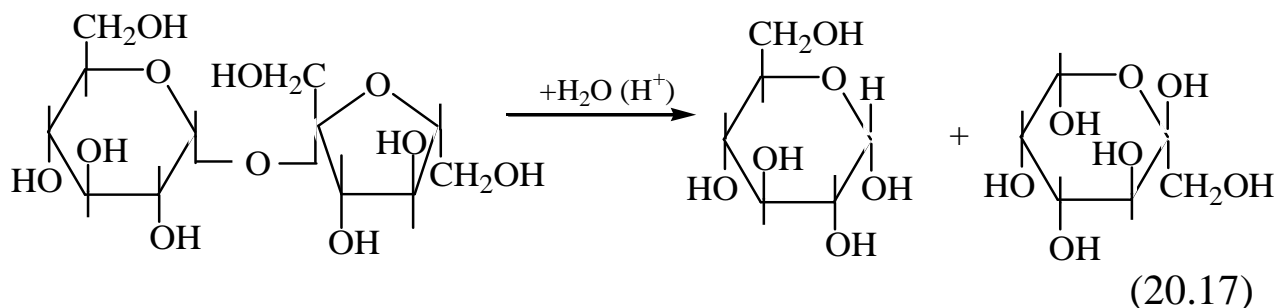
Целобіоза відрізняється від мальтози наявністю  $\beta$ -глікозидного зв'язку (1-4').

## Невідновлювальні дисахариди

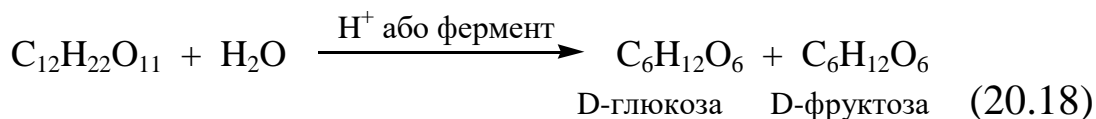
**1. Сахароза.** Сахароза є харчовим продуктом, що виділяється із цукрової тростини або буряка. В організмах людини й тварин вона легко розщеплюється під дією ферментів на фруктозу й глюкозу. Із сахарози отримують етиловий спирт. Сахароза побудована з  $\alpha$ -D-глюкози та  $\beta$ -D-фруктози у фуранозній формі ( $\beta$ -D-фруктофураноза) за рахунок  $\alpha(1-2')$ -глікозидного зв'язку:



Під час гідролізу протікає зворотна реакція, але утворена фруктоза існує в піранозній формі, яка більш стійка:

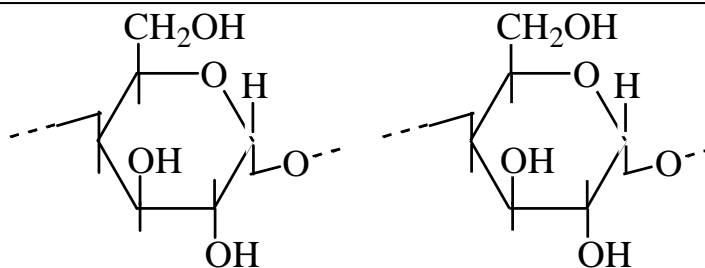


Реакцію гідролізу сахарози можна записати так:



## 20.3 Полісахариди

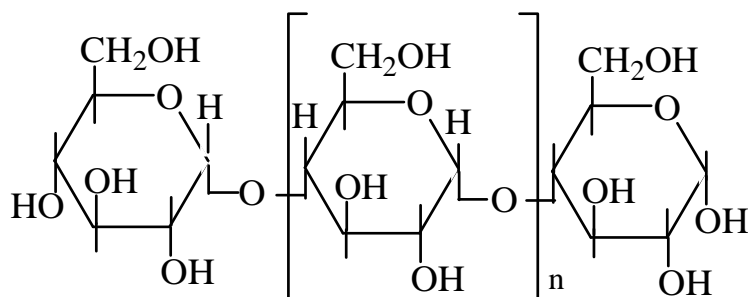
Полісахариди – високомолекулярні нецукроподібні вуглеводи загальної формули  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Вони є продуктами конденсації великої кількості молекул моноз за аналогією з дисахаридами. Залишки моноз сполучені етерним зв'язком (глюкозидним), який утворений за рахунок глюкозидного гідроксилу однієї молекули монози й четвертим гідроксилем другої молекули монози в  $\alpha$ - або  $\beta$ -формі:



Основні представники полісахаридів – крохмаль і целюлоза.

**Крохмаль.** Міститься в зернах рослин, у картоплі. Крохмаль складається з двох полісахаридів: *амілози* до 20–30 % і *амілопектину* – до 70–80 %.

**Амілоза** – полісахарид, який складається з кількох сотень залишків глюкози, поєднаних  $\alpha$ -1,4'-глікозидним зв'язком практично лінійної будови:



**Амілопектин** – високомолекулярний полісахарид із розгалуженою структурою, який складається із залишків глюкози. За аналогією з амілозою, залишки  $\alpha$ -глюкози сполучені з'єднаним  $\alpha$ -1,4'-глікозидним зв'язком.

Розгалуження утворюються за рахунок зв'язування кількох молекул, поєднаних  $\alpha$ -глюкози по шостому атому карбону й глікозидному гідроксилу. За структурою близький до крохмалю глікоген (тваринний крохмаль). Його макромолекули сильно розгалужені, а молекулярна маса значно вища в порівнянні з крохмалем.

