Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни «Біохімія» для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 163 – Біомедична інженерія

Co-funded by the Erasmus+ Programme of the European Union

Розроблено в рамках проекту “Erasmus+ (CBHE) BioArt “Інноваційна мультидисциплінарна освітня програма зі штучних імплантів для біоінженерії для бакалаврів та магістрів”

Developed in the frame of project “Erasmus+ (CBHE) BioArt“Innovative Multidisciplinary Curriculum in Artificial Implants for Bio-Engineering BSc / MSc Degrees” (586114-EPP- 1-2017-1-ES- EPPKA2-CBHE- JP).

Вінниця
ВНТУ
2020

Рекомендовано - кафедрою біомедичної інженерії Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол засідання кафедри БМІ № 2 від 10.09.2019 р., оновлено, розглянуто зі змінами на засіданні кафедри БМІ № 2 від 09.09.2020 р)

Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни «Біохімія» для студентів спеціальності спеціальності 163 - Біомедична інженерія освітня програма Біомедична інженерія / Уклад. Д. Х. Штофель. – Вінниця : ВНТУ, 2020.

Методичні вказівки до виконання практичних робіт призначений для студентів, які навчаються за рівнем бакалавра зі спеціальності 163 - Біомедична інженерія, освітня програма - Біомедична інженерія.

Практичне заняття № 1

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння будови, класифікації, різних видів номенклатури та ізомерії органічних сполук.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Основоположником органічної хімії є російський хімік О.М. Бутлеров, який створив теорію хімічної будови органічних речовин. Дана теорія не зазнала великих змін до сьогоднішнього часу, але лише розвивається в двох напрямках:

а) просторової ізомерії; б) електронної структури будови атома.

Розвиток органічної хімії в історичному аспекті включає чотири періоди розвитку:

а) емпіричний (18 ст. початок і кінець);

б) аналітичний (кінець 18ст. початок19ст.);

в) структурний (друга половина 19ст. початок 20ст.);

г) сучасний (початок 20ст. і до наших днів).

Важливим періодом в розвитку органічної хімії є структурний, який характеризується бурхливим розвитком органічної хімії як самостійної науки. Важливого значення набуває органічний синтез, за допомогою якого одержано сотні не знайдених в природі речовин. З'являються нові галузі по виробництву синтетичних барвників, вибухових речовин, лікарських засобів. На основі сучасної органічної хімії розвивається хімія гетероциклічних, високомолекулярних сполук, алкалоїдів, вітамінів, гормонів, хімія елементоорганічних сполук.

Органічні речовини відіграють важливу роль в життєдіяльності рослинних і тваринних організмів. Вони є основою прояву життя. При вивченні органічної хімії слід користуватися молекулярними формулами(брутто), які показують, які атоми і в якій кількості входять в склад молекули, також структурними (графічні), які відображають природу атомів, їх число послідовність зв'язування, а також тип хімічного зв'язку між ними. Для зручності запису частіше використовують скорочені структурні формули.

Всі органічні сполуки ділять на дві групи: ациклічні і циклічні. До першої групи відносяться сполуки з відкритим (незамкнутим) ланцюгом. В залежності від будови скелету, сполуки можуть бути: насичені(наявність σ-зв'язків) ненасичені (σ і π зв'язки). Циклічні сполуки в свою чергу діляться на карбоциклічні (утворюють замкнутий цикл лише атомами Карбону) і гетероциклічні – крім атомів Карбону беруть участь інші атоми (гетероатоми). Серед карбоциклічних сполук слід виділити аліциклічні і ароматичні. За природою функціональних груп, органічні сполуки поділяють на окремі класи, які

характеризуються певними функціональними групами. За кількістю функціональних груп сполуки поділяються на монофункціональні, поліфункціональні, гетерофункціональні. Сполуки одного класу об'єднуються в гомологічні ряди.

Номенклатура (назва) існує тривіальна (історична, випадкова назва) і міжнародна номенклатура, яка включає замісникову і радикально-функціональну (ІЮПАК). При складані назв за правилом ІЮПАК спочатку визначають функціональні групи і вибирають старшу. Старша група позначається в суфіксі, а всі інші в префіксі. Нумерація атомів Карбону ведеться від старшої групи. Читаємо замісники в алфавітному порядку, вказуючи номер атома Карбону біля якого знаходяться замісники. Подвійний зв'язок в назві позначається суфіксом – ен потрійний - ін, одинарний - ан.

Для органічних сполук характерна явище ізомерії (існування сполук з однаковим якісним і кількісним складом, але з різною будовою і властивостями). Розрізняють такі види ізомерії:

1) Структурна:

а) ізомерія ланцюга;

б) положення зв'язку або функціональної групи;

в) міжкласова.

2) Просторова або стереоізомерна ізомерія:

а) геометрична (цис-транс форми);

б) оптична (D і L ряду).

Геометричні ізомери це - речовини, які мають одинаковий склад і послідовність зв'язування атомів в молекулах, але різне розташування замісників в просторі відносно площини подвійного зв'язку. Крім транс і цис позначення ізомерів останнім часом використовується E, Z-система, яка є більш загальною і використовується при будь-якому наборі замісників, враховуючи їх старшинство. Для характеристики оптичної активності вводять поняття асиметричність або хіральність молекул.

Порядок виконання і звітування

1. Повторити основні положення теорії хімічної будови органічних сполук.
2. Повторити будову атома та електронні конфігурації елементів: C, H, N, O.
3. Повторити основні етапи розвитку хімії.
4. Привести приклади неорганічних і органічних сполук різних класів.
5. Особливі властивості органічних речовин.
6. Праці українських і зарубіжних вчених у розвитку сучасної органічної хімії.
7. Значення органічної хімії у підготовці аптечних працівників.

8. Вивчити теоретичний матеріал. Знати відповіді на контрольні питання теми.

9. Повторити гомологічний ряд метану. Гомологічна різниця. Вуглеводневі радикали і їх назви.

10. Написати формули ізомерів бутану і пентану. Дати назви.

11. Повторити з неорганічної хімії валентність і ступінь оксидації.

12. Визначити ступінь оксидації Карбону в метані, етені, етіні, метанолі, бензолі.

13. Написати формули ізомерів дихлорпентану. Дати назви.

14. Що таке класи органічних сполук? Які класи вам відомі?

15. Навести по два приклади сполук кожного класу. Дати назви.

16. Які номенклатурні системи склалися в процесі розвитку органічної хімії?

17. Сформулювати основні правила утворення назв за номенклатурою ІЮПАК.

Підсумок

Студент повинен знати:

- основні положення теорії хімічної будови О.Бутлерова.
- основні правила різних номенклатура;
- особливості правил ІЮПАК;
- основні класи органічних сполук, їх, функціональні групи;
- правила систематичної номенклатури.

Вміти:

- записувати формули сполук за назвою і навпаки – давати назву за формулою;
- визначати клас органічних сполук;
- писати молекулярні, структурні і електронні формули органічних сполук.

Контрольні питання

1. Основні положення теорії будови органічних сполук О.М.Бутлерова.
2. Особливості будови і властивостей органічних сполук..
3. Класифікація органічних сполук за будовою карбонового скелету.
4. Класифікація органічних сполук за природою функціональних груп.
5. Основні функціональні групи та відповідні їм класи органічних сполук.
6. Номенклатурні системи: тривіальні назви.
7. Радикально-функціональна номенклатура.
8. Замісникова номенклатура, її основні правила.
9. Види ізомерії: структурна ізомерія, ізомерія Карбонового скелету.

10. Ізомерія положення функціональних груп.
11. Просторова ізомерія. Геометрична ізомерія. Цис- і транс-ізомери.
12. Хіральність і ахіральність молекул. Асиметричний атом Карбону.

Додаткові навчальні матеріали

Індивідуальні завдання до роботи подано у окремому файлі pract_1_d.pdf

Джерела інформації

Номенклатура органічних сполук. – Режим доступу : http://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1268/nomenklatura-organichnix-spoluk

Утворення назв органічних речовин. – Режим доступу : http://bar-bgpk.at.ua/biblioteka/posibniki/utvorennja_nazv_organichnikh_rechovin-savchuk_p.n.pdf

Практичне заняття № 2

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння основних понять про хімічний зв’язок і взаємодію атомів у органічних сполуках та їх, кислотно-основні властивості. Теоретичне і практичне ознайомлення з основними методами очищення і виділення органічних сполук.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Реакційна здатність органічних сполук залежить від природи молекул, їх електронної структури, природи хімічного зв’язку. Найбільш поширеним типом хімічного зв'язку в органічних сполуках є ковалентний зв'язок, який виникає між атомами рівними або близькими за електронегативністю. Якщо електронегативність однакова і спільна електронна пара розташовується симетрично до центрів обох атомів, то такий зв'язок називається ковалентним неполярним. Якщо електронегативність різна і електронна пара зміщується в сторону більш електронегативного атома, то такий зв'язок називається ковалентним полярним.

Число спільних електронних пар позначають: якщо одинарний простий зв'язок однією рискою, подвійний – двома, потрійний – трьома. Коли атоми різко відрізняються своєю електронегативністю то між ними виникає йонний зв'язок (зв'язок за рахунок електростатичного притягання між протилежно зарядженими йонами). Сполуки з даним зв'язком добре розчиняється в полярних розчинниках , дисоціюють, проводять електричний струм мають високі температури плавлення тощо. Різновидністю ковалентного полярного зв'язку є донорно-акцепторний зв'язок, який виникає за рахунок двох електронів, які надає атом (донор) і приймає атом, що має вільну орбіталь (акцептор). Різновидністю даного зв'язку є семиполярний. Він утворюється між атомом, що має вільну пару електронів (донором) і електронейтральною частиною, що містить секстет електронів (акцептор). Ці два атоми зв'язані двояко як ковалентним так і йонним зв'язками. Досить поширеним в органічних сполуках водневий зв'язок, який утворюється за рахунок атома Гідрогену і сильно електронегативного атома (O, F, Cl, N). Водневий зв'язок розрізняють внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний. Він сильно впливає на хімічні та фізичні властивості речовин, конфігурацію молекул, швидкість реакцій, біохімчні процеси в організмі.

Кислотність та основність органічних сполук пояснюють дві теорії: протонна Бренстеда і електронна Льюїса. За Бренстедом кислоти це речовини, які віддають протон, а основи навпаки приймають його. Мірою сили кислот є константа кислотності, а основ константа основності. Сила кислот залежить від електронегативності атома і його

поляризованості. На кислотність впливають замісники, які введені в радикал. Електронодонорні знижують кислотність, а електроноакцепторні підвищують. Сильніший вплив проявляють замісники, які ближче знаходяться до даних атомів. Органічні основи поділяються на амонієві, оксонієві і сульфонієві. Сила основ залежить від тих факторів, що і кислот. За теорією Льюєса будь-яка частинка, яка віддає пару електронів на утворення ковалентного зв'язку називається кислотою, а яка приймає основою. Основа є донором, кислота-акцептором. Кислоти Льюїса поділяються на жорсткі і м'які. Такий же поділ мають і основи. Перш ніж розпочати вивчення будови органічної сполуки необхідно її виділити з реакційної суміші або природних джерел в чистому вигляді. Для виділення і очистки використовують такі основні методи: перекристалізації; перегонки; екстракції; хроматографії та інші відомі методи.

Трудність очищення полягає в тому, що органічні речовини нестійкі до нагрівання, легко звітрюються, тому підбір методу очищення потребує великої уваги і вміння. Для очищення суміші рідин в лабораторних умовах часто використовують метод перегонки. Якщо складові суміші різко відрізняються температурами кипіння то застосовують звичайну перегонку, яку проводять в перегінному апараті. Апарат складається з колби Вюрца, холодильника Лібіха , алонжа і приймачів. Окремі фракції збирають в приймачі слідкуючи за сталою температурою кипіння. Якщо близькі температури кипіння то використовують фракційну перегонку, а коли дуже леткі то перегонку з водяною парою.

Метод сублімації (возгонки) використовують для речовин, які при нагріванні, минаючи рідкий стан переходять в пароподібний (нафталін, саліцилова, бензойна кислоти і ін.).

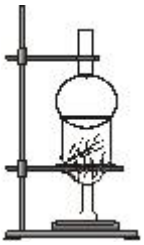
Метод екстрагування застосовують , коли складові частинки суміші розчиняються в різних розчинниках, які не змішуються між собою (вода-ефір, вода-бензол і ін.). Екстрагування в лабораторії проводять в ділильних лійках, відокремлюючи окремі фракції, а потім розчинник випаровують або відганяють.

Останнім часом в лабораторну практику широко впроваджений метод хроматографії, особливо паперова. Суть даного методу описана в даній лабораторній роботі. Після одержання речовин в хімічно чистому вигляді, встановлюють їх будову.

Практична частина

Дослід 1. Метод возгонки (сублімації).

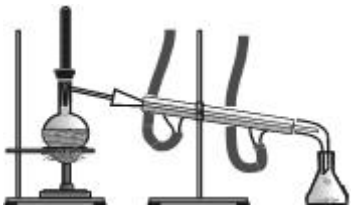
На дно хімічного стакану насипати забрудненої бензойної або саліцилової кислоти і помістити в нього кілька сухих гілочок або соломинок. Стакан накрити зверху колбою, заповненою до половини холодною водою. Нагрівати вміст стакану на слабкому вогні, не доводячи до плавлення. Що спостерігається? Яка форма кристалів? Зарисувати їх в протоколах. Які речовини можна очищати даним методом?



Прилад для сублімації

Дослід 2. Метод перегонки.

В колбу Вюрца (до половини) налити забрудненого етанолу і вкинути 2-3 скляних капіляри. Колбу закрити корком з термометром, ртутний стовпчик якого повинен знаходитися на 0,5 см нижче рівня відвідної трубки колби. Колбу з'єднати з водяним холодильником і підставити приймач для конденсату. Підключивши воду до холодильника, нагрівати колбу на водяній бані. За термометром визначити температуру кипіння спирту, який відганяється від різних домішок. Перегонку проводити до різкої зміни температури на 5-10^{0}С. Чому температура залишається сталою? Для чого в колбі скляні капіляри? Коли не можна використовувати даний метод очистки?



Прилад для перегонки

Дослід 3. Метод перекристалізації.

У пробірку внести 0,5 г забрудненої саліцилової або бензойної кислоти і долити 5-6 см^3 води. Суміш нагріти до повного розчинення. Гарячий концентрований розчин відфільтрувати через складчастий фільтр. Фільтрат розділити на дві пробірки. Одну пробірку швидко охолодити під струменем холодної води. Другу залишити для повільного охолодження і кристалізації. Одержані кристали відфільтрувати і здати лаборанту. На чому оснований метод кристалізації? Яка різниця у формі кристалів в обох пробірках?

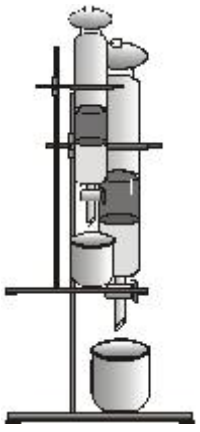
Дослід 4. Метод паперової хроматографії.

На стрічку фільтрувального паперу, просоченого розчинником хлороформ – ацетон (90: 10) на відстані 2 см від нижнього краю, олівцем провести лінію старту через 10 см провести лінію фінішу. На лінію старту через рівні інтервали (1-1,5 см) нанести по 2 краплі стандартного і досліджуваного хлороформних розчинів саліцилової кислоти, амідопірину і антипірину. Папір висушити на повітрі і помістити в хімічний стакан місткістю 100 $см^3$, в якому міститься 12% - розчин гліцерину. Стрічку паперу закріпити в верхній частині стакану так, щоб край паперу з нанесеними на неї краплями розчинів був занурений в рухомий розчинник приблизно на 0,8 – 1 см. Стакан накрити скляною пластинкою. При досягненні фронту лінії фінішу (час утворення хроматограми близько 15 хвилин) пластинку вийняти із стакану підсушити і обробити з розпилювача 3-5% розчином ферум (III) хлоридом. Спостерігати появу плям: фіолетовий колір – саліцилова кислота, бурого – амідопірин, рожевого – антипірин.

Які переваги даного методу над іншими? Які ще види хроматографії відомі?

Дослід 5. Метод екстрагування.

У пробірку помістити 0,3 г натрій бензоату і долити 5 $см^3$ води. Добре перемішати до повного розчинення кристалів. Після цього долити конц. HCI. Що спостерігається? Охолодити пробірку і долити до неї 5 мл ефіру, щільно закрити, добре стряхнути і вміст пробірки перелити у ділильну лійку. Після відстоювання і розділення шарів відкрити нижній кран ділильної лійки і корок, яким закрита лійка та обережно, не розливаючи, розділити суміш на окремі фракції в окремі посудини. Коли використовують даний метод? На чому оснований метод екстрагування?



Ділильна лійка (метод екстрагування)

Порядок виконання і звітування

1. Визначити тип хімічного зв’язку, вид гібридизації в молекулах калій ацетату, пропані, бутені-1, етені, метилхлориді.
2. Дати визначення поняттям полярність і поляризованість. Записати наведені сполуки у вигляді структур Льюїса, позначивши неподілені пари електронів: Br_2; C_2H_6; C_2H_2; C_3H_6; CH_2O.
3. Виконати практичні досліди, наведені в методичній вказівці .
4. Записати спостереження і висновки в протокол.

Підсумок

Студент повинен знати:

- природу хімічних зв’язків;
- електронодонорні й електроноакцепторні замісники;
- індуктивний і мезомерний ефекти;
- види спряжених систем.
- хімічний посуд, його призначення;
- суть і переваги кожного методу очистки;
- сучасні інструментальні методи дослідження будови органічних сполук.

Вміти:

- визначати в органічних сполуках типи хімічних зв’язків та їх направленість;
- визначати види гібридизації орбіталей;
- визначати кислотність та основність органічних сполук.
- скласти прилад для певного виду очистки.

Контрольні питання

1. Типи хімічних зв’язків в органічних сполуках: йонний, ковалентний (полярний, неполярний), семиполярний, водневий, донорно-акцепторний.
2. Електронна будова подвійних та потрійних С–С зв’язків та їхня характеристика (довжина, енергія, полярність, поляризованість, просторова напрямленість).
3. Типи органічних кислот і основ.
4. Метод перегонки, його суть і значення.
5. Складання приладів та перевірка їх на герметичність.
6. Метод екстрагування. Органічні розчинники.
7. Метод хроматографії, його види.
8. Паперова хроматографія.

9. Метод возгонки (сублімації).
10. Метод перекристалізації.

Джерела інформації

Класифікація, будова та реакційна здатність біоорганічних сполук. – Режим доступу http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/zag_him/lectures_stud/uk/med/lik/ptnбіологічна та біоорганічна хімія/1 курс/Органічні сполуки. Номенклатура. Класифікація. лекц..htm

Практичне заняття № 3

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння методів якісного визначення Карбону, Гідрогену, Нітрогену, Сульфуру, галогенів за допомогою аналітичних реакцій з використанням необхідних реагентів.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Після одержання речовин в хімічно чистому вигляді встановлюють її будову (структуру) тобто визначають природу і число атомів, що входять до складу молекули. Якщо досліджувана речовина була раніше вивчена для доказу її структури визначають фізичні константи і спектральні характеристики, які порівнюють з літературними даними. Якщо ж органічна сполука одержана вперше спочатку її піддають якісному і кількісному елементному аналізу, тобто встановлюють, які елементи і в якій кількості входять до її складу. Потім визначають молекулярну масу кріоскопічним (зниження температури замерзання) або ебуліоскопічним (підвищенням температури кипіння) методами.

На підставі молекулярної маси і даних елементного аналізу встановлюють молекулярну формулу речовини. Методика визначення елементного складу найважливіших елементів описана нижче.

Для того, щоб визначити елементний склад органічних сполук необхідно зруйнувати молекулу; при цьому елементи переходять у відомі неорганічні сполуки, які визначають відомими аналітичними реакціями.

Практична частина

Дослід 1. Горіння органічних речовин

Дослід необхідно проводити у витяжній шафі.

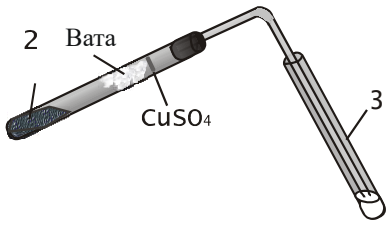
У три фарфорові чашки налити окремо по декілька крапель бензолу, етеру та спирту. Підпалити їх запаленою скалкою. Спостерігати за забарвленням полум'я в кожному випадку. Яке забарвлення у кожній чашці? Про що свідчить горіння органічних речовин? Від чого залежить характер полум'я? Написати рівняння реакцій горіння кожної речовини.

Дослід 2. Обвуглювання органічних речовин.

На кінчик шпателя нанести незначну кількість глюкози або цукру і внести у полум'я пальника. Що спостерігається? Про що свідчить дане явище? Аналогічно провести дослід із казеїном. Який запах відчувається? Чому? Про що свідчить наявність такого запаху? Яка різниця в обвуглюванні даних речовин?

Дослід 3. Виявлення Карбону й Гідрогену.

Старанно перемішати три ложечки купрум (II) оксиду з ложечкою крохмалю (або іншої органічної речовини) і внести суміш в пробірку, у верхню частину, якої помістити незначну кількість безводного купрум (II) сульфату. У другу пробірку налити 1/3 частину вапняної або баритової води. Пробірку з досліджуваною сумішшю закрити корком із газовідвідною трубкою, кінець, якої опустити в розчин баритової води. Пробірку нагріти – спочатку повільно, потім сильніше. Що спостерігається? Описати перебіг досліду. Написати рівняння реакцій. Чому при нагріванні суміш чорніє? Яких змін зазнала органічна сполука?



Прилад для виявлення С і Н

Дослід 4. Виявлення Нітрогену та Сульфуру.

Внести в пробірку невелику кількість досліджуваної речовини і кусочок металічного Натрію (не більше сірникової головки), а потім добре прогріти суміш у полум'ї пальника (спочатку нагрівати обережно). Коли Натрій у пробірці займеться, швидко опустити її розпеченою частиною в стакан з 5 $см^3$ води. Якщо пробірка не тріснула то розбити її над стаканом з водою. Одержаний розчин відфільтрувати й дослідити фільтрат на наявність сполук Нітрогену та Сульфуру.

а) Виявлення Нітрогену.

1 $см^3$ фільтрату, одержаного в досліді 4, змішати з таким же об'ємом розчину ферум (II) сульфату, підкислити хлоридною кислотою і додати 3-4 краплі розчину ферум (III) хлориду. Що спостерігається? Написати рівняння реакції утворення берлінської лазурі.

б) Виявлення Сульфуру.

На кусочок фільтрувального паперу нанести краплю фільтрату, одержаного в досліді 4, і на відстані 3-4 мм від неї нанести краплю розчину плюмбум нітрату. На межі стикання крапель виникає коричнева або чорна смуга плюмбум сульфіду.

Написати рівняння реакції.

Дослід 5. Виявлення галогенів (проба Бейльштейна).

У безбарвному полум'ї пальника прожарити мідну дротинку доти, поки вона не вкриється шаром оксиду і перестане забарвлювати полум'я. Розжарену дротинку швидко

занурити в досліджувану речовину і внести у полум'я пальника. Дослід повторити декілька раз. Що спостерігається? Яке забарвлення полум'я? Який галоген виявили?

Порядок виконання і звітування

1. Проробити досліди передбачені у методичній вказівці.
2. Результати спостережень, висновки внести у протокол.
3. Розв’язати задачу. При згорянні 4.3 г зразка алкану виділився карбон (IV) оксид об'ємом 6,72 л (н.у.) і 6,3 г води. Визначити формулу алкану, дати назву.
4. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- методи визначення C і H;
- методи визначення N і S;
- методи визначення галогенів;
- класифікацію органічних реакцій.

Вміти:

- скласти прилад, необхідний для якісного визначення елементів;
- дотримуватись під час роботи правил техніки безпеки;
- надати першу необхідну медичну допомогу;
- проводити аналітичні реакції.

Контрольні питання

1. Особливості якісного аналізу органічних речовин.
2. Визначення Карбону й Гідрогену.
3. Визначення Нітрогену та Сульфуру.
4. Визначення галогенів.
5. Класифікація органічних реакцій і реагентів.
6. Типи механізмів реакцій (гомолітичний, гетеролітичний, періциклічний).
7. Типи органічних реакцій (приєднання, заміщення, відщеплення, перегрупування, окиснення та відновлення).
8. Проміжні активні частинки (карбкатіони, карбаніони, вільні радикали, електрофіли, нуклеофіли).
9. Основи теорії реакцій органічних сполук.
10. Вплив структурних особливостей на стабільність активних частинок.

Практичне заняття № 4

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння фізичних та хімічних методів ідентифікації біоорганічних сполук.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

На підставі молекулярної маси і даних елементного аналізу встановлюють молекулярну формулу речовини. Далі визначають структуру вуглецевого скелету природу і положення функціональних груп, а також встановлюють певні фрагменти молекули і розташування атомів в просторі. Для цього використовують хімічні і фізичні методи. Хімічні методи основані на використанні якісних реакцій, що дозволяє визначити структуру вуглецевого скелету молекули, виявити функціональні групи, кратні зв'язки і т. д. Іноді з мето ідентифікації проводять розщеплення вуглецевого скелету молекули, або одержують різні похідні, які визначають шляхом порівняння з відомими речовинами.

В останні роки поряд з хімічними методами важливе значення для дослідження будови органічних сполук набувають фізичні методи дослідження. Завдяки фізичним методам часто одержують таку інформацію про будову, яку не дають хімічні методи. Так за допомогою фізичних методів можна визначити відстані і кути між атомами у молекулі, їх взаємне розташування в просторі, внутрішньо-молекулярні і між молекулярні взаємодії. Перевага фізичних методів над хімічними полягає ще в тому, що в процесі аналізу досліджувана речовина не змінюється і не витрачається у великій кількості, що дозволяє використовувати їх для вивчення будови нестійких і мало стійких речовин та при наявності невеликої кількості речовин. До фізичних методів дослідження відноситься: спектральні-іфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР), ультрафіолетова (УФ-) спектроскопія і спектроскопія у видимій області спектру, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), мас-спектрометрія. До дифракційних методів дослідження будови відноситься – рентгенографія, електронографія, нейтронографія. Для вивчення структури найчастіше використовують комплекс фізичних методів.

Електрона спектроскопія вивчає спектри вбирання в ультрафіолетовому (ультрафіолетова спектроскопія) і видимому (спектроскопія видимої області) діапазонах електромагнітного випромінювання.

Інфрачервона спектроскопія заснована на властивості органічних речовин вбирати випромінювання інфрачервоного діапазону електромагнітного спектру.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу заснована на властивості ядер деяких

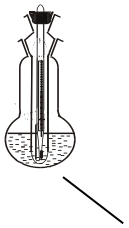
атомів, перебуваючи у зовнішньому магнітному полі, вбирати випромінювання у діапазоні радіочастот.

Масспектроскопія заснована на іонізації молекул досліджуваної речовини і реєстрації спектру мас утворених йонів.

Дифракційні методи дослідження засновані на вивченні розподілу інтенсивності розсіяного речовиною випромінювання.

Практична частина

Дослід 1. Визначення температури плавлення.



H_2SO_4 (конц)

Прилад для визначення температури плавлення

Для визначення температури плавлення, досліджуваною речовиною наповнити (0,5 см. висотою) капіляр, один кінець якого запаяний. Потім капіляр із речовиною прикріпити до кінця термометра, так, щоб стовпчик речовини містився на рівні кульки термометра. Прилад нагріти на газовому пальнику або спиртівці і зазначити температуру плавлення. Після визначення приблизної температури, прискорити нагрівання. Коли речовина повністю розплавиться, відмітити температуру кінця плавлення. Різниця початку і кінця температури плавлення буде точною температурою.

Дослід 2. Визначення температури кипіння.

В широкий капіляр налити кілька крапель досліджуваної рідкої речовини і прикріпити його до кінця термометра гумовим кільцем. Нагріти. Коли бульбашки будуть швидко виділятися, це означає, що рідина закипіла. Нагрівання припинити, дати остигнути і зазначити температуру при якій пухирці перестали виділятися. Ця температура і є температурою кипіння досліджуваної рідини.

Дослід 3. Відношення органічної речовини до прожарювання.

На кінчик шпателя нанести 0,1 г досліджуваної речовини і внести його в бокову частину полум'я пальника. Уважно спостерігати за змінами:

а) характером плавлення (чи розкладається, горить повільно, дуже швидко, зі

спалахом);

б) коліром полум'я (світле свідчить, що речовина кисневмісна, жовто-кіптяве – ароматична, сильно ненасичена сполука з високим вмістом Карбону);

в) запах (різкий, приємний, неприємний).

Дослід 4. Визначення розчинності органічних речовин.

Перевірити розчинність досліджуваних речовин послідовно у: воді, 5%-ному розчині натрій гідроксиді, натрій гідрокарбонаті, хлоридній кислоті, концентрованій сульфатній кислоті, етанолі, бензолі, петролейному етері та ацетатній кислоті. Розчинення проводити при звичайних умовах, а коли речовина не розчиняється, нагріти її до кипіння.

Якщо речовина погано розчиняється в розчинах лугу, натрій гідрокарбонаті і хлоридній кислоті, то нерозчинний залишок відфільтрувати. Якщо фільтрат мутніє, то це свідчить про кислотно-основні властивості речовини; кислі – коли розчинником був розчин лугу або соди, основні – розчин кислоти. Визначити pH розчину за допомогою індикатора або приладу pH-метра.

Дослід 5. Функціональний аналіз органічних сполук.

а) реакція на альдегіди "срібного дзеркала".

В добре очищену і знежирену пробірку налити 3-5 крапель розчину аргентум нітрату і по краплях прилити розчину аміаку до зникнення осаду. По стінках пробірки прилити досліджуваного розчину. Вміст пробірки нагріти на киплячій водяній бані, уникаючи струшування. Якщо розчин буріє і на стінках пробірки виділяється чистий аргентум; значить досліджувана речовина містить функціональну альдегідну групу. Написати рівняння оксидації альдегіду до відповідної кислоти.

б) реакція "мідного дзеркала".

До 5 крапель розчину купрум (II) сульфату прилити 5 крапель розчину натрій гідроксиду, а потім до одержаного осаду прилити 5-7 крапель розчину досліджуваної речовини. Вміст пробірки нагріти як в попередньому досліді.Якщо забарвлення змінюється від голубого до жовтого, а в кінці морквяно червоного то досліджувана речовина є альдегідом.

Написати рівняння реакції послідовного відновлення альдегідом:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuOH \rightarrow Cu_2O$$

Дана реакція використовується в біохімічних дослідженнях для виявлення надлишку глюкози в сечі.

Дослід 6. Якісна реакція на фенольний гідроксид.

1. До 3-5 крапель досліджуваного розчину прилити 1-2 краплі розчину ферум (III) хлориду. Якщо появиться фіолетове забарвлення значить речовина є фенолом.

2. Проробити аналогічну реакцію з розчином саліцилової кислоти, а потім долити в обидві пробірки етанолу. Чи змінилось забарвлення у водному і спиртовому розчинах? Зробити висновок.

Порядок виконання і звітування

1. Виконати досліди, вказані в методичній вказівці.
2. Результати спостережень і висновки внести у протокол.
3. Описати будову поляриметра та зарисувати його поле зору.
4. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- будову обладнання та принцип роботи з ним;
- якісні реакції на певні класи органічних сполук;
- сучасні та класичні методи ідентифікації органічних речовин.

Вміти:

- визначати необхідні для розрахунків фізичні константи;
- визначати оптичну активність речовин;
- проводити якісні реакції на основні функціональні групи; різних класів речовин.

Контрольні питання

1. Фізичні методи дослідження органічних речовин.
2. Визначення температури кипіння, плавлення, густини та ін.
3. Суть методу рефрактометрії та його використання в аптечній справі.
4. Хімічні методи дослідження.
5. Якісні реакції основних функціональних груп.
6. Біологічні рідини та їх фізико-хімічні дослідження.
7. Інструментальні методи дослідження будови органічних сполук. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія.
8. Електронна спектроскопія (УФ і видима ділянка). Типи електронних переходів та їх енергія; основні параметри смуг поглинання, зміщення смуг (батохромне, гіпсохромне) та їх, причина.

9. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), протонний магнітний резонанс (ПМР), хімічний зсув, спін-спінова взаємодія, мультиплетність.

10. Поняття про мас-спектрометрію, і дифракційні методи (рентгеноструктурний аналіз, електронографія).

Джерела інформації

Фізичні методи дослідження речовин. – Режим доступу : http://www.pu.if.ua/depart/BioorganicChemistry/resource/file/W-14-9.pdf

Практичне заняття № 5

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння основних властивостей, будови, ізомерії, номенклатури, способи добування та застосування амінів та інших органічних нітросполук.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Нітросполуками називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі одну або кілька нітрогруп $–NO_2$. В залежності від природи радикалу розрізняють: аліфатичні (насичені і ненасичені) і ароматичні з нітрогрупою в ядрі або в боковому ланцюзі. За розміщенням нітрогрупи в радикалі розрізняють первинні, вторинні і третинні нітросполуки. Назви даються згідно правил ІЮПАК. Для них характерна ізомерія ланцюга та ізомерія положення. Нітроалкани одержують: нітруванням алканів (реакція Коновала), взаємодією галогеноалканів з солями нітритної кислоти, окисненням третинних алкіламінів.

За хімічними властивостями первинні і вторинні нітроалкани проявляють кислотні властивості. Для них характерна аци-нітро –таутомерія. Вступають в реакції з альдегідами та кетонами, нітритною кислотою та відновлення. Ароматичні нітросполуки одержують нітруванням аренів за допомогою нітруючої суміші(конц. H_2SO_4 + конц. HNO_3). Основною хімічною властивістю нітроаренів є реакція Зініна. Процес відновлення може проходити в нейтральному та кислому середовищі. Для даних сполук характерні реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру.

Ідентифікують їх, як фізичними так і хімічними методами.

Ароматичні аміни містять одну або більше аміногруп. Розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни. При складані назв первинних амінів до назви вуглеводню додають суфікс –амін, а при назві вторинних і третинних амінів, їх розглядають як похідні первинного аміну із замісниками при азоті вказуючи локант N.

Алкінаміни одержують взаємодією галогеналканів з аміаком (реакція Гофмана), відновленням ніторалканів і нітрилів та ін. Реакційна здатність алкіламінів зумовлена наявністю при атомі азоту неподільної пари електронів, що зумовлює їх основні властивості. Реакції проходять за нуклеофільним механізмом (реакції алкілування, ацилування, з нітритною кислотою, оксидації).

Ариламіни одержують за реакцією Зініна з нітроаренів, або при взаємодії галогенаренів з аміаком або амінами. Вони проявляють такі ж властивості як аміноалкани. Крім того проявляють властивості ароматичних сполук (реакції нітрування, сульфування, ацилування, алкілування та ін.).

Ідентифікація амінів проводиться хімічними методами (реакція діазотування з наступним азосполученням) для первинних амінів; для вторинних і третинних з нітритною кислотою та фізичними методами.

Практична частина

Дослід 1. Взаємодія нітрометану з нітритною кислотою

У пробірку вміщують 3-4 краплі нітрометану і 1,5 мл 5%-вого розчину натрію гідроксиду. Пробірки з вихідними речовинами охолоджують, а потім приливають 1 мл 10%-вого розчину натрію нітриту. По 1 краплі додають 5%-вий розчин сульфатної кислоти. Що спостерігається? Написати рівняння реакції одержання натрієвої солі нітролової кислоти.

Дослід 2. Взаємодія нітропропану з нітритною кислотою

У пробірку вміщують 10 крапель 2-нітропропану, 3 мл 2,5%-вого водно-спиртового розчину калію гідроксиду і 0,5 г натрію нітриту. Вміст пробірки перемішують і обережно по 1 краплі додають 20%-вий розчин сульфатної кислоти. Що спостерігається? Написати рівняння реакції.

Дослід 3. Відновлення нітрометану

У пробірку вміщують 3-4 краплі нітрометану, додають 1-2 мл 30%-вого розчину натрію гідроксиду і вносять невеликий шматочок гранульованого цинку. Вміст пробірки нагрівають. Написати рівняння реакції. У який колір забарвлюється червоний лакмусовий папір у парах метиламіну?

Дослід 4. Відновлення нітроаренів у кислому середовищі

У пробірку вміщують 1 краплю нітробензену, додають 3 краплі концентрованої хлороводневої кислоти і шматочок (2х2 мм) гранульованого цинку. Вміст пробірки постійно струшують. Спостерігають виділення газу – водню.

Нітробензен має добре перемішуватися бульбашками газу. Якщо виділення бульбашок газу сповільнюється, вміст пробірки злегка нагрівають у полум'ї пальника. Реакцію проводять до повного розчинення цинку, іноді доцільно додати додатково 1-2 краплі 10%-вого розчину хлороводневої кислоти. Написати рівняння реакції.

Дослід 5. Відновлення нітроаренів у лужному середовищі

У пробірку вміщують 0,5 мл нітробензену, 10 мл 50%-вого етанолу, 0,5 г амонію хлориду і 0,5 г цинкового пилу. Суміш збовтують і нагрівають до кипіння, а після охолодження – фільтрують. До отриманого фільтрату додають 3-4 краплі амоніачного розчину арґентуму оксиду. Розчин злегка нагрівають.

Що спостерігається? Написати рівняння реакцій.

Дослід 6. Фізичні властивості аніліну.

Досліди проводити під витяжкою!

До 2-3 крапель аніліну прилити 5-6 крапель води. Що спостерігається? Описати фізичні властивості аніліну (колір, запах, розчинність у H_2O). Одержаний розчин випробувати універсальним індикатором.

Чи відбувається зміна забарвлення індикатора? Чому? Які властивості проявляє анілін?

Дослід 7. Добування та властивості солей аніліну.

У 2-і пробірки налити по 5 крапель аніліну і додати в першу пробірку 2 краплі розчину сульфатної кислоти, а в другу стільки ж хлоридної кислоти.

Що спостерігається ? Подіяти на нерозчинну сіль аніліну, 10% розчином лугу. Що спостерігається ? Написати всі рівняння реакцій.

Дослід 8. Дія оксидників на анілін.

У дві пробірки налити по 1 $см^3$ розчину аніліну і додати в першу пробірку 5 крапель розчину бертолетової солі, а в другу – 5 крапель розчину хлорного вапна. Вміст пробірок добре струсити. Описати спостереження. Якого кольору утворилися розчини? Які продукти утворилися?

Дослід 9. Оксидація аніліну хромовою сумішшю.

До 3 крапель аніліну додати 2-3 $см^3$ води і 2 $см^3$ хромової суміші. Спостерігати за зміною забарвлення (темно-зелене-синє-чорне). Зробити висновки.

Дослід 10. Бромування аніліну (фармакоппейна проба).

До 2 $см^3$ розчину аніліну по краплях приливати однаковий об'єм бромної води. Що спостерігається? Написати рівняння реакції бромування аніліну.

Дослід 11. Реакція ацилювання аніліну.

У пробірці змішати 3 $см^3$ води з 2$см^3$ аніліну. Вміст пробцрки добре струсити і долити 2 $см^3$ ацетангідриду і знову струсити. Дану суміш обережно нагріти до кипіння і вилити в пробірку з 5 $см^3$ води. Що спостерігається? Написати рівняння реакції одержання ацетаніліду.

Дослід 12. Синтез сульфанілової кислоти.

У пробірку налити 2 $см^3$ аніліну, 3 $см^3$ концентрованої сульфатної кислоти і помістити її в масляну баню, яку нагрівати до 180^0 протягом 10 хв. Продукти реакції вилити в чашку з 10 $см^3$ холодної води, а потім долити лугу. Що спостерігається? Написати рівняння реакції одержання кислоти.

Дослід 13. Реакція аніліну з лігніном.

У пробірку налити 1 $см^3$ аніліну і краплями прилити хлоридну кислоту. Краплю одержаної солі помістити на смужку газетного паперу, а потім фільтрувального.

Як і де змінюється колір паперу і чому? Написати рівняння утворення солі аніліну.

Дослід 14. Фармакопейна проба на ідентичність стрептоциду.

0,1 г препарату розчинити в 7 $см^3$ води , додати 3 $см^3$ розведеної HCI і прокип'ятити 5 хв. До охолодженого розчину додати 3 $см^3$ 0,1н розчину $NaNO_2$. 1 $см^3$ одержаного розчину змішати з 5 $см^3$ лужного розчину β-нафтолу → вишнево-червоне забарвлення.

Порядок виконання і звітування

1. Напишіть структурні формули таких сполук: 1) 2-нітропропану; 2) 2-метил-2-нітробутану; 3) *м*-динітробензену; 4) *п*-нітрохлоробензену; 5) метилнітролової кислоти; 6) фенілнітрометану; 7) 2,4,6- тринітротолуену; 8) 1- нітро-2-фенілетану. Серед наведених структур укажіть первинні, вторинні і третинні нітросполуки.
2. Напишіть схеми і назвіть продукти взаємодії нітробензену з такими реагентами: 1) Fe, HCl; 2) конц. H_2SO_4, *t*; 3) KOH, *t*. Поясніть напрям реакції з KOH.
3. Записати реакції синтезу: $CaCO_3$ → стрептоцид.
4. Записати реакції перетворень: C_6H_5Cl → $C_6H_5NH_2$ → $C_6H_5NO_2$ → $C_6H_4CH_3NO_2$ → $C_6H_4COOHNO_2$.
5. Провести досліди, описані у методичних вказівках.
6. Результати спостережень і висновки внести у протокол.
7. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- будову, класифікацію, номенклатуру та ізомерію нітросполук та амінів;
- фізичні та хімічні властивості нітросполук та амінів.

Вміти:

- ідентифікувати нітросполуки та аміни;
- писати формули ізомерів нітросполук і амінів;
- давати їм назви.

Контрольні питання

1. Класифікація, номенклатура та ізомерія нітросполук та амінів.
2. Способи добування. Методи нітрування. Нітруючі агенти.
3. Хімічні перетворення нітросполук.

4. Способи одержання аліфатичних і ароматичних амінів.
5. Методи ідентифікації (взаємодія з нітритною кислотою, відновлення до амінів).
6. Ідентифікація амінів.
7. Для яких нітросполук характерна нітро-, аци-, нітротаутомерія?
8. Кислотно-основні властивості амінів.
9. Відношення амінів до дії окисників.
10. Диаміни. Одержання і властивості.
11. Окремі представники амінів, застосування.

Практичне заняття № 6

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння будови, властивостей, ізомерії, номенклатури, одержання та застосування оксигеновмісних біоорганічних сполук: спиртів, фенолів, етерів, альдегідів, кетонів.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Гідроксильними похідними називають похідні вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу.

У залежності від типу гібридизації вуглецевого атома, безпосередньо зв'язаного з гідроксильною групою, гідроксильні похідні поділяють на: спирти; феноли; еноли.

Залежно від числа гідроксильних груп у молекулі розрізняють *одно-, двох-, трьох-* і поліатомні спирти і феноли. За розміщенням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі спирти класифікують на: *первинні* (група – ОН розміщена при первинному атомі вуглецю); *вторинні* (група – ОН розміщена при вторинному атомі вуглецю); *третинні* (група – ОН розміщена при третинному атомі вуглецю).

При заміні атома Оксигену гідроксильних похідних вуглеводнів на атом Сульфуру утворюються аналоги гідроксильних похідних, котрі називають (тіолами) тіоспиртами або тіофенолами).

Одноатомними спиртами називають гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять одну гідроксильну групу, зв'язану з атомом вуглецю в sp^3-гібридизації.

Згідно з природою вуглеводного радикалу одноатомні спирти поділяють на такі:

а) насичені (алканоли та циклоалканоли);

б) ненасичені (алкеноли, алкіноли, циклоалкеноли);

в) ароматичні (арилалканоли).

Для спиртів найчастіше застосовують замісникову та радикало-функціональну номенклатуру ІЮПАК. За замісниковою номенклатурою назву спирту утворюють з назви вуглеводню, що відповідає головному вуглецевому ланцюгу до якого додають суфікс – ол, вказуючи положення гідроксильної групи в ланцюзі вуглецевих атомів. Для спиртів характерна структурна , геометрична та оптична ізомерія.

Спирти одержують:

а) гідролізом галогенопохідних вуглеводнів;

б) гідратацією алкенів;

в) відновленням карбонільних сполук – альдегідів, кетонів, карбонових кислот та

етерів;

г) взаємодією карбонільних сполук, з магнійорганічними сполуками (реактив Гріньяра).

Для спиртів характерні реакції за участю зв'язку О – Н, зв'язку С – О і окислювальні реакції.

Спирти виявляють слабкі кислотні та слабкі основні властивості, тобто є амфотерними речовинами і вступають в такі хімічні реакції:

а) з мінеральними та органічними кислотами;

б) дегідратації (внутрішньомолекулярної і міжмолекулярної);

в) з галогеноводневими кислотами;

г) з галогеноангідридами неорганічних кислот;

д) реакції оксидації.

Ідентифікація спиртів проходить за хімічними методами (визначення первинного, вторинного або третинного спиртів з розчином $ZnCl_2$ в концентрованій HCl; проба Лукаса); йодоформна проба та фізичними методами.

Багатоатомні спирти містять дві або більше груп –ОН. Двоатомні спирти називають гліколі (α-, β-,γ), триатомні триолами або гліцеринами, чотириатомні – еротритами, п'ятиатомні –пентитами. Для них характерна структурна та оптична ізомерія.

Одержують багатоатомні спирти за тими методами, що і одноатомні, використовуючи при цьому дифункціональні похідні. За хімічними властивостями вступають в ті самі реакції, що і одноатомні з тою лише різницею що реакції проходять за участю однієї або більше гідроксильних груп. Гліколі та гліцерини є сильнішами ОН-кислотами і утворюють алкоголяти і гліцерати не тільки з лужними металами а також з лугами та гідроксидами важких металів. Зі збільшенням числа гідроксильних груп кислотні властивості посилюються. Багатоатомні спирти взаємодіють з галогеноводневими кислотами, піддаються оксидації, дегідратації, поліконденсації.

Ідентифікують їх хімічними методами:

а) з розчином $Cu(OH)_2$,

б) йодною кислотою і для гліцерину реакція дегідратації з утворенням акролеїну.

Спирти утворюють ряд похідних. Важливе значення мають аміноспирти, які проявляють властивості як спиртів так і амінів. Аміноспирти входять в склад тваринних тканин, рослин і мікроорганізмів.

Аміноспиртами називають похідні вуглеводнів, які містять аміногрупу та спиртовий гідроксил. Стійкими є аміноспирти, в яких аміногрупа і спиртовий гідроксил розміщені при різних атомах Карбону.

Аміноспирти належать до біфункціональних сполук, що виявляють властивості спиртів та амінів. Як основи аміноспирти утворюють солі з мінеральними кислотами. Наявність гідроксильної групи, приводить до деякого зниження основності аміноспиртів. Зі збільшенням кількості метилових груп між спиртовим гідроксилом і аміногрупою такий вплив слабшає. Аміноспирти, що містять аміногрупу і спиртовий гідроксил при сусідніх атомах Карбону, при нагріванні з сульфатною кислотою відщеплюють молекулу води, утворюючи гетероциклічні сполуки.

Аміноспирти одержують:

а) взаємодією оксирану амоніаком;

б) відновленням нітроспиртів;

в) взаємодією галогеновмісних спиртів з амоніаком або амінами.

Фенолами називаються похідні ароматичних вуглеводнів у яких один або більше атомів гідрогену в ядрі замінені на одну або більше гідроксильних груп. За числом гідроксильних груп вони поділяються на одноатомні двоатомні і поліатомні. Це ароматичні сполуки, які подібні за фізичними, хімічними властивостями до спиртів. За замісниковою номенклатурою ІЮПАК назви фенолів утворюються від назв відповідних ароматичних сполук додаючи префікс гідроксі. В більшості для фенолів використовуються тривіальні назви. Для них характерна структурна ізомерія: ізомерія положення замісників та ланцюга. Їх одержують: з природних джерел; з аренів; декарбоксилуванням ароматичних карбонових кислот; з солей діазонію.

За хімічними властивостями феноли проявляють властивості як спиртів так і ароматичних сполук. Як спирти утворюють прості і складні ефіри, як ароматичні сполуки вступають в реакції сульфування, нітрування, алкілування, ацилування та ін. Крім того феноли вступають в реакції оксидації і відновлення.

Ідентифікують феноли хімічними методами (кольорова реакція з $FeCl_3$) а також реакція азосполучення з солями діазонію і фізичними спектральними методами. Важливе значення мають амінофеноли. Це біфункціональні сполуки, які проявляють властивості як фенолів так і ароматичних амінів. Амінофеноли утворюють N-ацильні похідні, які використовуються у виробництві медичних препаратів болезаспокійливої і температурознижуючої дії.

Етерами називають органічні сполуки, молекули яких складаються з двох однакових або різних радикалів, сполучених за допомогою атома Оксигену. Загальна формула етерів R-O-R або R-O-R^1.

CH_3-O-CH_3	C_2H_5-O-C_2H_5	CH_3-O-C_2H_5
диметиловий етер	*диетиловий етер*	*метилетиловий етер*

Їх також можна розглядати як похідні спиртів, енолів та фенолів, які утворюються внаслідок заміщення атома Гідрогену гідроксильної групи вуглеводневим залишком. Радикали в етерах можуть бути однаковими (*симетричні етери*) або різними (*несиметричні або змішані етери*).

Способи добування: а) взаємодія алкоголятів і фенолятів з галоген алканами; б) приєднання спиртів і фенолів до алкінів; в) міжмолекулярна дегідратація спиртів.

У хімічному відношенні етери є дуже інертними речовинами. Вони не реагують з розведеними мінеральними кислотами і лугами на холоді. Виявляють слабкі основні властивості за рахунок наявності на атомі Оксигену неподілених пар електронів. Вони піддаються розщепленню під дією йодидної і концентрованої сульфатної кислот. Реакційна здатність вінілових і арилових етерів зумовлена природою вуглеводневого радикала.

а) утворення оксонієвих солей;

б) розщеплення етерів під дією лужних металів і під дією кислот (ацидоліз); в) окиснення етерів.

Тіоетери(сульфіди) – це похідні гідросульфіду H_2S, у молекулах якого два атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами. Загальна формула тіоетерів R-S-R^1.

Назви тіоетерів за *радикально-функціональною номенклатурою* утворюють від назв вуглеводневих радикалів Ri R^1 (за алфавітним порядком) і слова *сульфід*.

За *замісниковою номенклатурою IUPAC* сульфіди розглядають як похідні вуглеводнів, в яких один з атомів Гідрогену заміщений *R-тіогрупою*. За родоначальну структуру обирають складніший за будовою радикал.

Способи добування: алкілування тіолятів; взаємодія сульфургалогенідів з аренами.

За хімічними властивостями тостери дуже нагадують етери. Проте для них характерні особливості, пов’язані з більшою поляризованістю атома Сульфуру порівняно з атомом Оксигену: утворення солей сульфонію; алкілування сульфідів; окиснення сульфідів; взаємодія сульфідів із солями важких металів.

Альдегідами та кетонами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі спільну карбонільну групу, тому їх відносять до карбонільних сполук. В залежності від будови вуглеводневого радикала альдегіди і кетони поділяють на: аліфатинчі; аліциклічні; ароматичні.

Серед аліфатичних альдегідів та кетонів розрізняють насичені та ненасичені.

В номенклатурі альдегідів та кетонів вживають тривіальні та систематичні назви. Тривіальні назви альдегідів походять від назв кислот, які утворюються при їх окисненні.

За замісниковою номенклатурою ІЮПАК назви альдегідів утворюють від назви вуглеводню з тим самим числом атомів у головному ланцюзі (включаючи вуглець

альдегідної групи) з додаванням суфікса *–аль*.

Для кетонів широко застосовують радикало – функціональну номенклатуру, згідно з якою до назв в алфавітному порядку вуглеводневих радикалів при карбонільній групі добавляють суфікс *–кетон*. При утворенні назв за замісниковою номенклатурою обирається найдовший вуглецевий ланцюг, до складу якого входить кетогрупа. Нумерацію проводять таким чином, щоб атом карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер. Потім до назви насиченого вуглеводню, що містить ту саму кількість атомів карбону додають суфікс-*он* і цифрою позначають атом карбону, який входить до кетогрупи.

Для карбонільних сполук характерна структурна ізомерія. Альдегіди і кетони, які містять однакову кількість атомів карбону ізомерні між собою. Ізомерія альдегідів і кетонів пов'язана з різною структурою вуглецевого ланцюга. Для кетонів є характерною також ізомерія, зумовлена положенням карбонільної групи.

Альдегіди та кетони одержують шляхом:

а) окисненням спиртів;

б) гідратацією алкінів (реакція Кучерова);

в) гідролізом гемінальних дигалогеналканів;

г) піролізом солей карбонових кислот;

д) озонолізом алкенів;

е) оксосинтезом.

Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною позитивного заряду на атомі вуглецю СО-групи. Альдегіди як правило більш реакційно здатні, ніж кетони. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні приводить до більшого зниження позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду. Всі реакції альдегідів та кетонів можна поділити на такі групи:

а) нуклеофільне приєднання (приєднання синильної кислоти, натрій гідро-сульфіту, води, спиртів);

б) приєднання-відщеплення (взаємодія з аміаком, амінами, гідроксиламіном, гідразином та ін.);

в) конденсації (альдольна, кротонова, складноефірна);

г) за участю α-вуглецевого атома;

д) полімеризації (ди-, три-, тетрамеризації);

е) окиснення та відновлення (реакції срібного і мідного дзеркала).

Ненасичені альдегіди проявляють як властивості ненасичених так і ароматичних сполук. Ідентифікують альдегіди та кетони як хімічними та фізичними методами.

Практична частина

Дослід 1. Добування й властивості натрій алкоголяту.

У суху пробірку налити 5 крапель етанолу і помістити шматочок металічного натрію (завбільшки рисової зернини). Коли натрій розчиниться, спиртовий розчин алкоголяту випарити на водяній бані. Сухий залишок алкоголяту розчинити у воді та випробувати розчином фенолфталеїну. Що спостерігається? Написати рівняння реакції добування і розкладу етилату натрію водою.

Дослід 2. Окиснення етанолу хромовою сумішшю в кислому середовищі.

У пробірку вміщують 2 краплі етанолу, 1 краплю 10%-вого розчину сульфатної кислоти і 2 краплі 5%-вого розчину калію дихромату. Вміст пробірки нагрівають у полум'ї пальника і через кілька секунд спостерігаємо зміну забарвлення розчину. Написати рівняння реакції.

Дослід 3. Окиснення етанолу калію перманганатом.

У пробірку вміщують 2 краплі етанолу, 2 краплі 5%-вого розчину калію перманганату і 3 краплі 10%-вого розчину сульфатної кислоти. Як змінилося забарвлення розчину? Написати рівняння реакції.

Дослід 4. Властивості ненасичених спиртів.

У дві пробірки налити по 5 крапель алілового спирту. В одну пробірку краплями прилити бромної води, а в другу-розчину $KMnO_4$. Добре перемішати, струшуючи пробірки. Що спостерігається? Про що свідчать дані досліди? Написати рівняння реакції спирту з бромною водою і розчином $KMnO_4$.

Дослід 5. Реакція спиртів з цинк хлоридом у хлороводневій кислоті (проба Лукаса).

У три пробірки окремо вміщують по 3-4 краплі етилового, ізопропілового і *трет*-бутилового спирту. Додають по 6 крапель реактиву Лукаса (еквімолекулярні кількості цинку хлориду і концентрованої хлороводневої кислоти). Вміст пробірок збовтують і спостерігають за змінами, що відбуваються в пробірках протягом 5 хвилин. Напишіть рівняння реакцій.

Дослід 6. Утворення йодоформу зі спирту (йодоформна проба)

У пробірку налити 3 краплі ізопропілового спирту, 3 краплі розчину йоду в калію йодиді й 1-2 краплі 10%-вого розчину натрію гідроксиду (до до знебарвлення розчину). Вміст пробірки нагріти. Як змінилося забарвлення розчину? Написати рівняння реакції утворення йодоформу. Для яких спиртів характерна йодоформна проба?

Дослід 7. Якісна реакція на багатоатомні спирти – взаємодія з $Cu(OH)_2$.

До 5-6 крапель купруму (II) сульфату прилити 10 крапель лугу. До одержаного осаду

прилити розчин гліцерину або етиленгліколю. Вміст пробірки добре струсити.

Що спостерігається? Чи розчинився осад? Чому? Які властивості проявляють багатоатомні спирти? Написати рівняння реакцій.

Дослід 8. Добування диетилового етеру.

У пробірку налити по 2 $см^3$ суміші конц. сульфатної кислоти та етанолу. Суміш нагріти до початку кипіння і погасивши пальник, обережно прилити кілька крапель спирту. Утворення етеру виявити за характерним запахом. Нюхати обережно! Додати ще 5 крапель спирту, швидко закрити пробірку корком з газовідвідною трубкою і підпалити пари етеру, що виділяються.

Описати його фізичні властивості і написати рівняння реакції одержання і горіння етеру.

Дослід 9. Добування мурашиного альдегіду.

В полум'ї пальника прожарити мідну дротинку і внести її в пробірку з 5 краплями метанолу. Звернути увагу на зміну забарвлення мідної дротинки і обережно визначити запах вмісту пробірки. Чи знайомий цей запах? Дослід повторити 2-3 рази. В пробірку долити розчину фуксинсульфітної кислоти. Спостерігати за зміною забарвлення вмісту пробірки. Написати рівняння реакцій оксидації метанолу до альдегіду.

Дослід 10. Реакція альдегідів і кетонів з натрій гідросульфітом.

1. До 2-3 крапель альдегіду долити 4-кратний об'єм насиченого розчину натрій гідросульфіту. Вміст пробірки добре струсити або потерти стінки пробірки скляною паличкою.

2. На предметне скло помістити 2-3 краплі насиченого розчину $NaHSO_3$, додати 2-3 краплі ацетону і перемішати скляною паличкою. Що спостерігається в обох випадках? Написати рівняння реакцій утворення гідросульфітних сполук.

Дослід 11. Йодоформна проба на альдегіди і кетони.

У дві пробірки налити по 1-3 краплі розчину йоду у водному розчині калій йодиду і додати майже до знебарвлення 2н розчину NaOH. В першу пробірку додати 1-2 краплі ацетону, а у другу – таку ж кількість ацетальдегіду. Що спостерігається в обох пробірках? Написати рівняння реакцій утворення йодоформу з ацетону і ацетальдегіду.

Порядок виконання і звітування

1. Провести досліди, описані у методичних вказівках.
2. Результати спостережень і висновки внести у протокол.
3. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- класифікацію, номенклатуру та ізомерію оксигеновмісних органічних сполук;
- їх фізичні та хімічні властивості;
- способи їх одержання;

Вміти:

- утворювати гомологічні ряди оксигеновмісних органічних сполук;
- утворювати формули їх ізомерів;
- давати назви за правилами ІЮПАК;
- ідентифікувати оксигеновмісні сполуки.

Контрольні питання

1. Класифікація та властивості спиртів.
2. Будова, ізомерія, номенклатура спиртів.
3. Класифікація та властивості феноли.
4. Будова, ізомерія, номенклатура фенолів.
5. Класифікація та властивості етерів.
6. Будова, ізомерія, номенклатура етерів.
7. Класифікація та властивості альдегідів.
8. Будова, ізомерія, номенклатура альдегідів.
9. Класифікація та властивості кетонів.
10. Будова, ізомерія, номенклатура кетонів.

Джерела інформації

Оксигеновмісні органічні сполуки. – Режим доступу : https://sites.google.com/site/sajtvikladacahimiieuzefovic/materiali-dla-pidgotovki-do-zanat/oksigenovmisni-organicni-spoluki-spirti-ta-fenoli

Практичне заняття № 7

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння будови ізомерії, номенклатури, властивостей та ідентифікації карбонових кислот.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Карбоновими кислотами називаються похідні вуглеводнів, що містять в своєму складі одну або більше карбоксильних груп. Вони поділяються на аліфатичні, аліциклічні й ароматичні карбонові кислоти. Їх підрозділяють відповідно до числа карбоксильних груп на моно-, ди,-і полікарбонові. Серед аліфатичних розрізняють насичені і ненасичені кислоти. Назви кислот в основному дані за тривіальною номенклатурою. За замісниковою (ІЮПАК) назви карбонових кислот утворюють з назв вихідних вуглеводнів з тим самим числом атомів вуглецю, враховуючи і атом вуглецю карбоксильної групи, додаючи суфікс-ова та слово кислота.

Ізомерія монокарбонових кислот структурна. Одержують монокарбонові кислоти:

а) окисненням первинних спиртів і альдегідів;

б) гідролізом гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів;

в) гідролізом нітрилів;

г) взаємодіє магнійорганічних сполук з CO_2;

д) окисненням і гідрокарбоксилуванням алканів.

Реакційна здатність карбонових кислот визначається в основному наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Виходячи з будови карбонових кислот, основні їх реакції можна умовно поділити на чотири типи:

а) за участю зв’язку O- H (кислотні властивості);

б) реакції нуклеофільного заміщення за участю атома вуглецю карбонільної групи (взаємодія зі спиртами; взаємодія з галогенуючими реагентами (PCl_3, PCl_5, PBr_3, $SOCl_2$); взаємодія з аміаком і амінами);

в) заміщення атомів водню при α- вуглецевому атомі (реакція Гелля-Фольгарда-Зелінського);

г) окиснення та відновлення.

До ненасичених карбонових кислот відносяться карбонові кислоти, які містять у вуглеводному радикалі кратний зв’язок. У номенклатурі ненасичених кислот широко використовують тривіальні назви. За замісниковою (ІЮПАК) назви ненасичених кислот утворюють аналогічно насиченим, використовуючи суфікс –ен (єн) для позначення подвійного зв’язку та суфікси –ин (ін) для позначення потрійного.

Для добування ненасичених монокарбонових кислот можна використовувати багато методів як з методів синтезу насичених карбонових кислот. Крім того, використовують специфічні методи добування: гідрокарбоксилуванням алкінів (реакція Реппе), а також елімінування β-галоген- і β-гідроксикарбонових кислот.

Реакційна здатність ненасичених монокарбонових кислот зумовлена наявністю у їх структурі карбоксильної групи, зокрема, вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди. По кратному зв'язку у вуглеводневому радикалі ненасичені кислоти виявляють ще властивості алкенів (алкінів).

Ароматичні карбоновими (аренокарбоновими) кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним ядром.

Ароматичні карбонові кислоти можна одержати тими самими способами, що й аліфатичні: окисненням алкіларенів; гідролізом тригалогенопохідних вуглеводнів; гідролізом нітрилів.

Реакційна здатність аренмонокарбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи та бензольного ядра.

По карбоксильні групі для них характернбі реакції, властиві насиченим монокарбоновим кислотам (утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, естерів та ін).

За рахунок бензольного кільця аренмонокарбонові кислоти вступають у реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування,галогенування), властиві ароматичним вуглеводням.

Ідентифікацію проводять хімічними методами (утворення труднорозчинних солей з важкими металами, утворення естерів, виділення CO_2, а для ненасичених з бромною водою або розчином $KMnO_4$) і фізичними методами (УФ, ІЧ, ПМР-спектри).

Дикарбоновими кислотами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

В номенклатурі дикарбонових кислот застосовують тривіальні назви. За замісниковою номенклатурою ІЮПАК назви дикарбонових кислот утворюють з назв відповідних вуглеводнів з додаванням префікса – ди-, суфікса – ова та слово кислота.

Ізомерія дикарбонових кислот зумовлена різною структурою вуглецевого скелету.

Одержують дикарбонові кислоти тими самими методами що й монокарбонові, використовуючи як вихідні речовини біфункціональні сполуки.

За хімічними властивостями дикарбонові кислоти подібні до монокарбонових, але утворюють два ряди похідних (дисоціюють ступінчасто утворюють солі кислі і середні, естери повні і неповні, галогенангідриди та аміди). Крім того дикарбонові кислоти проявляють ряд специфічних властивостей:

а) при нагріванні декарбоксилюються по одній карбоксильній групі і перетворюються на монокарбонові;

б) починаючи з янтарної кислоти при нагріванні утворюють циклічні ангідриди;

в) при нагріванні янтарної та глутарової кислот з аміаком утворюють циклічні іміди.

Ненасичені дикарбонові кислоти містять в своєму складі дві карбоксильні групи та кратний вуглець-вуглецевий зв'язок. Представниками даних кислот є малеїнова та фумарова кислоти, які являються геометричними цис- і транс- ізомерами. За хімічними властивостями ці кислоти подібні до насичених мононокарбонових кислот та ненасичених вуглеводнів.

Ароматичні дикарбонові кислоти містять дві карбоксильні групи безпосередньо сполучені з ароматичним ядром. Найважливішими представниками є фталева кислота та її ізомери. Їх одержують при окисненні ксилолів, багатоядерних сполук. Фталеві кислоти проявляють більшу кислотність ніж бензойна кислота. За хімічними властивостями вони не відрізняються від ароматичних монокарбонових.

Ідентифікують дикарбонві кислоти за фізико – хімічними властивостями, а також рядом специфічних методів.

До функціональних похідних карбонових кислот відносяться ангідриди, галогенангідриди, складні ефіри (естери), аміди, гідразиди, нітрили,. Назви функціональних похідних утворюють з назви відповідних кислот або анальних груп і назви замісників. За хімічними властивостями дані кислоти проявляють біфункціональні властивості по функціональній групі і по замісннику.

Галогенангідриди карбонових кислот називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на атом галогену (Хлор, бром, рідше – Флуор і Йод). Галогенангідриди являються активними електрофільними реагентами і легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення. Внаслідок чого галогенангідриди є ацилуючими реагентами. Ацилування ароматичних вуглеводнів проводять за реакцією Фріделя-Крафтса.

Ангідридами називають похідні карбонових кислот, в яких атом Карбону карбоксильної групи заміщений на ацуильну групу. Ангідриди карбонових кислот можуть бути лінійні та циклічні. Лінійні, що містять залишки різних кислот називаються змішаними ангідридами. Ангідриди карбонових кислот як і галогенангідриди є досить активні електрофільні реагенти, але мають менш виражений електрофільний характер і легко реагують з різними нуклеофільними реагентами. Циклічні ангідриди реагують зі спиртами, аміаком і первинними амінами.

Складними ефірами (естерами) називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок спирту або фенолу – OR. Складні ефіри є електрофільними реагентами. Будучи електрофільними реагентами, естери вступають в реакції нуклеофільного заміщення (гідроліз, алкоголіз, гідразиноліз). Гідроліз проходить в кислому та лужному середовищі.

Амідами називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на аміногрупу. Їх можна розглядати як ацильні похідні амоніаку, первинних та вторинних амінів. Аміди карбонових кислот практично не вступають в реакції нуклеофільного заміщення і є слабкими основами. При цьому вони утворюють солі лише з сильними мінеральними кислотами, піддаються гідролізу, дегідратації, розщепленню і відновленню.

Гідразидами карбонових кислот називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок молекули гідразину, алкіл-, або арилгідразинів. Гідразиди карбонових кислот за хімічними властивостями подібні до амідів, виявляючи основні та нуклеофільні властивості (утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають в реакцію ацилування, реагують з карбонільними сполуками, взаємодіють з азотистою кислотою).

Нітрилами (ціанідами) називають органічні сполуки, що містять одну або кілька ціногруп - C≡N, сполучених з вуглеводневим радикалом. Нітрили відрізняються від похідних карбонових кислот відсутністю карбонільної групи і наявністю ціногрупи. Нітрили вступають в реакцію нуклеофільного приєднання по α-вуглецевому атомі, конденсації, гідролізу, відновлення.

Одержують функціональні похідні карбонових кислот діючи галогенідами фосфору, аміаком, спиртами, нагріванням амонійних солей, дегідратацією не заміщених амідів, розщепленням амідів.

Гетерофункціональні карбонові кислоти містять у галогенвуглеводневому радикалі замість атому водню галоген, аміно-, гідрокси- і карбонільну групи. Найважливішими гетерофункціональними карбоновими кислотами є галогенкислоти, гідроксикислоти, альдегідо- і кетонокислоти та амінокислоти. За природою вуглеводневого радикалу галогенокислоти бувають аліфатичн аліциклічні й ароматичні. Серед аліфатичних розрізняють α,- β,- γ і т.д. галогенкислоти. За замісниковою номенклатурою назву утворюють з тривіальних назв карбонових кислот, вказуючи положення галогену грецькими буквами. За номенклатурою ІЮПАК назву складають з систематичних назв кислот, вказуючи положення атома галогену цифрами.

Галогенкарбонові кислоти одержують: галогенуванням карбонових кислот; приєднанням галогеноводнів до α, β,- ненасичених кислот; галогенуванням аренкарбонових кислот.

Хімічні властивості даних кислот зумовлені наявністю карбокисильної групи та атома галогену, що приводить до підвищення їх кислотних властивостей. Так вони утворюють солі, галогенангідриди, естери, аміди та ін.- по функціональні групі, а по атому галогену вступають в реакції нуклеофільного заміщення, які властиві галогенпохідним вуглеводнів.

В залежності від природи вуглеводневого радикалу розрізняють спирто- і фенолокислоти. Аліфатичні гідроксикислоти за взаємним розміщенням карбоксильної та гідроксильної груп підрозділяють на α,- β,- γ і т.д. Число карбокисльних груп визначає основність, а число гідроксильних груп, включаючи і гідроксили, що входять до складу карбоксильних груп – атомність. Для гідроксикислот використовують в основному тривіальні назви. За номенклатурою ІЮПАК за родоначальну назву беруть тривіальну або систематичну назву карбонової кислоти, а гідроксильна група позначається префіксом - гідрокси або гідроксі. Для гідроксикислот характерна структурна ізомерія.

Аліфатичні гідроксикислоти одержують:

а) гідролізом α- галогенкарбонових кислот;

б) окисненням гліколів і альдолів;

в) гідролізом ціангідринів;

г) гідратацією α-, β- ненасичених карбонових кислот.

Реакційна здатність даних кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної і гідроксильної груп, відповідно при цьому вони проявляють властивості кислот та спиртів.

Фенолокислоти це похідні аренкарбонових кислот, в яких в ядрі міститься одна або більше гідроксильних груп. Їх одержують з природної сировини; синтетично (кабоксилуванням фенолів CO_2); гідроксилуванням аренкарбонових кислот; сплавленням сульфобензойних кислот з лугами.

Реакційна здатність фенолокислот зумовлена наявністю карбоксильної групи, фенольного гідроксилу та ароматичного ядра.

До оксокислот відносяться альдегдо- та кетонокислоти, які містять в своєму складі крім карбоксильної групи, альдегідну або кетонну групи. В залежності від розміщення функціональних груп розрізняють α,- β,- γ – оксокарбонові кислоти. Назва їх як і в гідроксикислотах в основному тривіальна. За замісниковою номенклатурою ІЮПАК карбонільна група позначається в назві префіксом-оксо.

Їх одержують окисненням гідроксикислот або гідролізом гемінальних дигалогенкарбонових кислот.

Альдегідо- та кетонокислоти є сильнішими кислотами порівняно з відповідними карбоновими кислотами. Їх реакційна здатність зумовлена карбоксильною, альдегдною або кетонною групами.

Ідентифікацію гетерофункціональних карбонових кислот проводять хімічними та фізичними методами, що зводяться до доведення наявності відповідних функціональних груп.

Практична частина

Дослід 1. Порівняння ступеня йонізації монокарбонових кислот.

Кілька крапель або кристалів мурашиної, оцтової, трихлороцтової, монохлороцтової, бензойної і стеаринової кислот помістити у окремі пробірки, і прилити по 2 $см^3$ води (якщо кислота не розчиняється, то нагріти). Після охолодження спостерігати за змінами в кожній пробірці. Вміст кожної пробірки випробувати універсальним індикатором. Результати спостережень та величини pH внести в дану таблицю. Осад нерозчинних кислот зберегти для другого досліду.

Порядковий номер	Назва кислот	Формули	pH розчину кислот	Сила кислот	Висновок

Дослід 2. Добування солей монокарбонових кислот.

До нерозчинних у попередньому досліді кислот прилити розчину лугу. Що спостерігається? Зробити висновок. Написати рівняння реакції взаємодії даних кислот з лугом

Дослід 3. Оксидація мурашиної кислоти.

У пробірку помістити декілька крупинок натрій форміату , долити 3 краплі 2н розчину сульфатної кислоти і 2 краплі 0.1н розчину калій перманганату. Вміст пробірки закрити корком з Г-подібною трубкою, кінець якої опустити в розчин баритової або вапняної води. Приготовлену суміш нагріти. Що спостерігається? Написати рівняння реакції оксидації форміатної кислоти.

Дослід 4. Доведення ненасиченості олеїнової або акрилової кислоти.

В пробірку налити 1-5 крапель олеїнової або акрилової кислот і долити 3-4 крапель бромної води. Дослід повторити з розчином калій перманганату, нейтралізованого 2-3$см^3$ розчину соди. Що спостерігається в обох випадках? Написати рівняння реакції з бромною водою та розчином калій перманганату.

Дослід 5. Якісні реакції на карбонові кислоти.

В окремі три пробірки помістити кілька крупинок натрій форміату, ацетату та бензоату, долити кілька крапель води і 1-2 краплі розчину ферум (III) хлориду. Що спостерігається? Розчин ферум (III) ацетату нагріти (1-2 хвилин) до утворення осаду у вигляді пластівців. Де змінилось забарвлення? Де використовується дана реакція? Написати рівняння реакції з ацетатною кислотою.

Дослід 6. Утворення естерів.

У пробірці змішати 2 $см^3$ етанолу спирту і стільки ж ацетатної кислоти та долити 0,5 $см^3$ конц. сульфатної кислоти. Помістити пробірку в гарячу воду (60-70˚С), і нагрівати не доводячи до кипіння. Охолодити пробірку і долити 2 $см^3$ води. За запахом визначити естер. Дослід повторити з мурашиною (форміатною) кислотою. Написати рівняння реакцій утворених естерів. Дати їм назву.

Дослід 7. Електропровідність та сила кислот.

У склянку для визначення електропровідності налити розчину ацетатної кислоти. Опустити електроди приладу. Звернути увагу на яскравість загоряння лампочки. Проробити аналогічний дослід з розчином масляної та сульфатної кислот. Порівняти яскравість загоряння лампочки у всіх випадках. Зробити висновки. Кислоти розмістити в ряду зменшення їх сили.

Дослід 8. Оксидація мурашиної (форматної) кислоти: ("реакція срібного дзеркала").

У пробірку налити 5-6 крапель аргентум нітрату і краплями приливати 5%-ний розчин аміаку до повного розчинення осаду. До утвореного аргентум аміакату долити 5-10 крапель 80%-ного розчину мурашиної кислоти. Вміст пробірки слабо нагріти. Спостерігати за зміною забарвлення реакційної суміші (утворення темно-сірого осаду). Написати рівняння реакцій.

Дослід 9. Кислотні властивості вищих насичених кислот.

В пробірці розчинити незначну кількість стеаринової або пальмітинової кислоти в диетиловому етері. В іншій пробірці змішати 2-3 крапель лугу з 1-2 краплями фенолфталеїну, який забарвиться в малиновий колір. До забарвленого розчину прилити краплями розчин даної кислоти. Спостерігати за зміною забарвлення. Написати рівняння реакції нейтралізації. Зробити висновок.

Дослід 10. Сублімація бензойної (бензоатної) кислоти "зимовий сад".

В хімічну склянку насипати кілька крупинок бензоатної кислоти і опустити в неї гілки ялинки. Склянку закрити склом і злегка нагріти. Спостерігати за гілочками, які вкриваються кристалами кислоти. Для чого можна використати дане явище?

Порядок виконання і звітування

1. Написати рівняння реакцій одержання бензойної і фенілацетатної кислот оксидацією відповідних спиртів, гідролізом нітрилів.
2. Написати рівняння реакцій взаємодії бензойної кислоти з кальцій гідроксидом, содою, етанолом, аміаком. Назвати одержанні продукти.
3. Виконати досліди, вказані в методичній вказівці.
4. Результати спостережень і висновки внести у протокол.
5. Описати будову поляриметра та зарисувати його поле зору.
6. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- гомологічний ряд карбонових кислот;
- їх ізомерію та номенклатуру;
- гомологічний ряд ненасичених кислот;
- особливості ароматичних кислот;

Вміти:

- проводити ідентифікацію карбонових кислот;
- розпізнавати насичені і ненасичені карбонові кислоти;
- визначати силу кислот, їх pH середовища;
- розв’язувати типові задачі.

Контрольні питання

1. Гомологічні ряди карбонових кислот, їх номенклатура.
2. Ізомерія карбонових кислот, її види.
3. Класифікація кислот. Насичені й ненасичені, одноосновні і багатоосновні, ароматичні кислоти.
4. Вплив природи замісників у радикалі на реакційну здатність кислот.
5. Вплив карбоксильної групи на вуглеводневий радикал. СН-кислотність α-вуглецевого атома.
6. Реакції приєднання до α- і β-ненасичених кислот.
7. Ароматичні кислоти. Бензойна кислота, її похідні та їх застосування.
8. Хімічні властивості карбонових кислот: утворення солей, естерів, ангідридів, галогенпохідних, галогенангідридів, амідів, нітрилів.
9. Хімічні та фізичні методи ідентифікації карбонових кислот.

10. Медико-біологічне значення карбонових кислот.

Джерела інформації

Будова та властивості карбонових кислот. – Режим доступу : http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/zag_him/lectures_stud/uk/med/biol/ptn/біоорганічна хімія/3 курс/08 карбонові кислоти.htm

Практичне заняття № 8

Мета і задачі:

Теоретичне і практичне засвоєння будови, ізомерії, номенклатури та властивостей амінокислот, як хімічної основи структурної організації білків та пептидів.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Амінокислоти – це похідні карбонових кислот, які містять у вуглеводневому радикалі одну або більше аміногруп. В залежності від природи радикалу розрізняють аліфатичні та ароматичні амінокислоти. Серед аліфатичних амінокислот розрізняють α,- β,- γ- амінокислоти. За номенклатурою ІЮПАК назви амінокислот утворюють з тривіальних або систематичних назв відповідних карбонових кислот та префіксу-аміно. Положення аміногрупи вказують буквами грецького алфавіту або цифровими локантами. Ізомерія амінокислот зумовлена різною структурою радикалу та різним положенням аміногрупи. Для амінокислот, що містять асиметричний (хіральний) атом вуглецю існує оптична ізомерія.

Амінокислоти одержують:

а) дією аміаку на галогенкарбонові кислоти;

б) дією аміаку та ціановодневої води на альдегіди;

в) приєднанням аміаку до α-, β- ненасичених кислот;

г) відновленням нітробензойних кислот.

У хімічному відношенні амінокислоти виявляють властивості первинних амінів та карбонових кислот. По карбокисльні групі вони утворюють функціональні похідні карбонових кислот. За участю аміногрупи утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають в реакції: алкілування, ацилування, з азотистою кислотою та ін.

Крім того амінокислоти виявляють деякі специфічні властивості:

а) при нагріванні α-амінокислоти піддаються міжмолекулярній дегідратації, утворюючи при цьому циклічний диамід – дикетопіперазин;

б) β- амінокислоти відщеплюють молекулу аміаку, утворюючи α-, β- ненасичені кислоти;

в) γ- δ-амінокислоти при нагріванні піддаються внутрішньомолекулярні дегідратації утворюючи циклічні аміди – лактами.

Білки – це високомолекулярні біополімери, мономерами яких являються α-амінокислоти. В склад білка входить 20-25 амінокислот. Вони мають первинну, вторинну, третинну і четвертинну структури. Їх поділяють на прості – протеїни (альбоміни, глобуліни) і складні – протеїди (фосфорпротеїди, нулеопротеїди, хромопротеїди та ін.) Якісними

реакціями на білки є реакції осадження (мінеральними кислотами, дубильни речовинами, солями важких металів) і кольорові реакції (ксантопротеїнова, біуретова, цистинова, та ін.) Зараз класифікують білки в залежності від форми молекул на фібрілярні (ниткоподібні) і глобулярні (сферичної форми).

Загальна формула амінокислот $H_2N – R – COOH$ або $R – \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$

Систематичні назви (IUPAC) амінокислот складають, додаючи до назв відповідних карбонових кислот префікс *аміно*-.Положення аміногрупи вказують цифрами 2,3, та ін. Номер 1 завжди у атома карбоксильної групи:

$$\overset{4}{H_2N} - \overset{3}{CH_2} – \overset{2}{CH_2} – \overset{1}{CH_2} – COOH$$ 4 – амінобутанова кислота.

Інші назви походять від тривіальних назв кислот. Положення аміногруп в молекулі позначають грецькими літерами α, β, γ, δ,ε , починаючи від найближчого до карбоксильної групи атома Карбону:

$$H_2N - \overset{\gamma}{CH_2} – \overset{\beta}{CH_2} – \overset{\alpha}{CH_2} – COOH$$ γ – аміномасляна кислота

Найбільше значення мають α–амінокислоти, оскільки вони входять до складу молекул білка. Для них використовують назви, які склалися історично:

$H_2N - CH_2 – COOH$ гліцин

$CH_3 – \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} – COOH$ аланін

На відміну від карбонових і неорганічних кислот, молекули амінокислот є особливими біполярними йонами:

$$R – \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} – COOH \leftrightarrow R – \underset{\displaystyle {}^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}} - COO^{-}$$

Фізичні властивості амінокислот:

1) білі кристалічні речовини;
2) добре розчинні у воді;
3) багато амінокислот мають солодкий смак;
4) відносно високі температури плавлення (більше 250° С).

Особливості хімічних властивостей амінокислот зумовлені одночасною наявністю двох функціональних груп: кислотної (-COOH) і основною ($-NH_2$), тож амінокислоти за

хімічними властивостями – амфотерні органічні сполуки.

1. Реакції за участю карбоксильної групи - кислотні властивості.

Подібно до карбонових кислот, амінокислоти реагують з оксидами металів, основами, солями слабких кислот, амоніаком, спиртами.

$$H_2N - CH_2 - COOH + NaOH \rightarrow H_2N - CH_2 - COONa + H_2O$$

натрій аміноацетат (сіль)

$$2H_2N - CH_2 - COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow (H_2N - CH_2 - COO)_2Cu + 2H_2O$$

купрум (II) аміноацетат

Це якісна реакція на α-амінокислоти – утворюється речовина синього кольору.

2. Реакції за участю аміногрупи – основні властивості.

Подібно до амінів (основ), амінокислоти реагують з кислотами

$$H_2N - CH_2 - COOH + HCl \rightarrow [H_3N - CH_2 - COOH]Cl$$

гліциній хлорид (сіль)

3. Реакції між амінокислотами – утворення поліпептидів

$$H_2N - CH_2 - COOH + H_2N - CH_2 - COOH \rightarrow H_2N - CH_2 - CO - NH - CH_2 - COOH + H_2O$$

реакція утворення дипептиду

пептидний зв'язок

Застосування амінокислот:

1) у медицині – як лікарські препарати при захворюваннях крові, печінки, підшлункової залози, порушеннях обміну речовин і нервової системи;

2) синтез капрону, з якого виготовляють надзвичайно міцне волокно і тканину, плівку, електроізолятори, деталі механізмів тощо;

3) деякі синтетичні амінокислоти використовують для підгодівлі тварин.

Практична частина

Дослід 1. Амфотерні властивості гліцину.

1. До кількох кристалів гліцину прилити 1 $см^3$ насиченого розчину Na_2CO_3. Спостерігати виділення бульбашок газу. Якого? Написати рівняння взаємодії гліцину з Na_2CO_3.

2. До 1 $см^3$ розчину 0,1%-ного HCI прилити 1 краплю метилоранжу. Розчин забарвлюється у червоний колір і з часом забарвлення зникає. До знебарвленого розчину насипати гліцину до зміни забарвлення. Які властивості проявляє гліцин? Написати рівняння взаємодії гліцину з HCI.

Дослід 2. Утворення мідної солі амінооцтової кислоти.

Одержати купрум (II) гідроксид ($CuSO_4 + NaOH$) і до нього прилити 2-3 $см^3$ 2%-ного розчину амінооцтової кислоти. Вміст пробірки перемішати. Звернути увагу на відсутність синього осаду (утворюється розчинна комплексна сіль. Написати рівняння реакції утворення комплексної солі.

Дослід 3. Реакція гліцину з формальдегідом.

У пробірку внести 5 крапель 1%-ного розчину гліцину і додати 1 краплю індикатора метилового червоного. Як змінився колір? Яке середовище розчину? До одержаного розчину додати рівний об'єм формаліну. Чи змінилось забарвлення? Чому? Дана реакція "формольне титрування" використовується для кількісного визначення карбоксильних груп в α-амінокислотах. Написати рівняння реакції гліцину з формальдегідом.

Дослід 4. Реакція гліцину з нітритною кислотою.

У пробірку внести 5 крапель 1%-ного розчину гліцину і рівний об'єм 5%-ного розчину $NaNO_2$ і по краплях влити ацетатної кислоти. Вміст пробірки добре перемішати. Що спостерігається? Написати рівняння реакції. Дана реакція використовується для кількісного визначення аміногруп в амінокислотах.

Дослід 5. Ксантопротеїнова реакція на білок.

У пробірку налити 5 крапель 1%-ного розчину білка і додати 3 краплі конц. HNO_3. Суміш нагріти до появи забарвлення. Після охолодження долити краплями розчин аміаку до зміни забарвлення. Дана реакція характерна для амінокислот ароматичного ряду.

Дослід 6. Біуретова реакція на пептидний зв'язок.

У пробірку внести 5-6 крапель розчину білка, 1-2 крапель 1н розчину лугу і 1-2 краплі розчину купрум (II) сульфату. Як змінилось забарвлення? Написати рівняння утворення трипептиду для гліцину.

Дослід 7. Висолювання білка амоній сульфатом.

У пробірку внести 1-5 крапель розчину білка і стільки ж насиченого розчину амоній сульфату. Суміш перемішати. Що відбувається з білком? Розвести суміш подвійною кількістю води. Що сталось з осадом? Про які властивості білків свідчить даний дослід?

Дослід 8. Реакції осадження.

У три пробірки внести по 1 см^3 білка. В першу пробірку прилити 3-5 крапель розчину фенолу, в другу формаліну, а в третю – купрум (II) сульфату. Що спостерігається у всіх пробірках?

Дослід 9. Виявлення амінного Нітрогену в білках.

У пробірку внести 1 см3 білка і додати 2 см^3 концентрованого розчину лугу. Суміш нагріти до кипіння, потримати протягом 3 хвилин. Що спостерігається? Газ, який виділяється випробувати індикатором, змоченим водою, або за запахом.

Порядок виконання і звітування

7. Написати рівняння реакцій одержання синтетичних волокон: капрону, найлону, енанту.
8. Виконати досліди, вказані в методичній вказівці.
9. Результати спостережень і висновки внести у протокол.
10. Оформити протокол і захистити у викладача.

Підсумок

Студент повинен знати:

- формули найважливіших амінокислот, що входять до складу білків живого організму;
- замінні і незамінні амінокислоти;
- роль білків та пептидів в організмі.

Вміти:

- називати амінокислоти за правилами ІЮПАК;
- ідентифікувати їх;
- проводити реакції на білки і амінокислоти.

Контрольні питання

1. Будова, ізомерія та номенклатура амінокислот.
2. Стереоізомерія і конфігурація природних амінокислот.
3. α-амінокислоти, їх амфотерність.
4. Основні хімічні властивості α-амінокислот.
5. Декарбоксилювання і дезамінування амінокислот.
6. Окремі представники α-амінокислот, що входять в склад природних білків.
7. Пептиди, їх властивості, синтез і застосування у медицині.
8. Структура білків, їх біологічна роль.

9. Роль вітчизняних вчених у вивченні структури і синтезу білка.
10. Реакції осадження і кольорові реакції на білки.

Джерела інформації

Амінокислоти. – Режим доступу : http://chemiday.com/uk/encyclopedia/8-1-0-12

Властивості амінокислот. - Режим доступу : http://www.amritashop.org.ua/poleznoe/amino-acid/48-properties-of-amino-acid

Практичне заняття № 9

Мета і задачі:

Провести мікроструктурний аналіз біоматеріалів .

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Дослідження мікроструктури металевих біоматеріалів за допомогою оптичної мікроскопії широко використовується для технічного контролю в імплантології. Це пояснюється тим, що між структурою матеріалів і їх властивостями є тісний зв'язок.

Мікроструктурний аналіз проводять на спеціально відібраних, відшліфованих, відполірованих та протравлених зразках. Потім зразки досліджують на мікроскопах при певному збільшенні. Збільшення мікроскопа встановлюють у залежності від мети дослідження. Для з'ясування типу зерна, його розмірів встановлюють збільшення в 300-400 разів.

Зерна фериту під мікроскопом виглядають, як світлі області без чітко виражених границь. Феритні зерна утворюються в низьковуглецевих сталях (0,02-0,03 % С).

Перліт може бути, як зернистим так і пластинчастим. Зернистий перліт під мікроскопом виглядає, як сітчато-подібні темні плями. Пластинчастий – область заповнена світлими і темними лініями, які чергуються між собою. У доевтектоїдних сталях (0,2-0,3% С) спостерігаються зерна фериту і перліту, але з наближенням до 0,8% С кількість фериту зменшується і при 0,8% С буде один перліт.

Цементит у мікроскоп видний, як світла сітка накладена на темне поле. Тобто цементит виділяється по границях перліту. Зовнішній вигляд зерна зображують графічно. Як на рисунках зображають зерна - з'ясуйте самостійно в рекомендованій літературі. Величину зерен у метало-графічній практиці визначають шляхом візуальної оцінки. Для цього створений набір мікрофотографічний. Умовний номер зерна відповідає числу зерен, які приходяться на 1 мм^2 поверхні шліфів.

Перший номер відповідає шістнадцяти зернам на площі 1 мм^2 шліфа. Зменшення розміру зерна на один номер по шкалі відповідає збільшенню вдвічі кількості зерен на 1 мм^2. Зручно номер зерна встановлювати за допомогою спеціальної приставки до окуляра мікроскопа. У половині поля зору окуляра вмонтована пластинка з фотографіями номерів шкали розмірів зерен.

Провести мікроструктурний аналіз зразнків металевих біоматеріалів (титану, алюмінію, нікеліду титану, а також нержавіючої сталі).

Знайти залежність мікроструктури зразків від матеріалу

Скласти звіт про роботу. Результати дослідження занести в таблицю.

Таблиця за результатами дослідження

Матеріал	Схематичне зображення мікроструктури	Збільшен-ня	Опис мікростуктури	Примітка

Представити результати свого дослідження у вигляді презентації із посиланнями на наукові публікації за темою (не менше трьох).

Практичне заняття № 10

Мета і задачі:

Вивчити структуру та технологію одержання гідроксиапатиту.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Гідроксилапатит (англ. hydroxylapatite) — різновид апатиту, в якому серед додаткових аніонів переважає гідроксил. Є основою кісток (близько 50 % загальної маси кістки) та зубів (96 % емалі).

Формула — $Ca_5[OH(PO_4)_3]$. Склад у %: CaO — 44,14; P_2O_5 — 40,26; H_2O — 2,87. Домішки: SrO, Na_2O, FeO, MnO.

Сингонія гексагональна. Густина 3,07. Твердість 5. Колір білий, восково-жовтий, зелений. Зустрічається в талько-хлоритових сланцях, але родовищ не утворює.

Розрізняють:

- гідроксилапатит карбонатистий (апатит вуглецевий);
- гідроксилапатит марганцевистий (відміна гідроксилапатиту, в якій двовалентний марганець заміщує кальцій; Mn: Ca = 1:7,7);
- гідроксилапатит свинцевий (гідроксил-піроморфіт);
- гідроксилапатит флуористий (флуорапатит гідроксилистий);
- гідроксилапатит хлористий (відміна гідроксилапатиту, в якій частина гідроксилу заміщена хлором).

Створення нових кістково-пластичних матеріалів є актуальним напрямком в стоматології, травматології та ортопедії. Однак вивчення складу і властивостей таких матеріалів приділяється недостатня увага. Застосування алогенних біоактивних кальцій-фосфатних матеріалів (гідроксиапатит, трикальцийфосфат), що впливають на мінеральний обмін і володіють остеоіндуктивними властивостями, має переваги перед штучними. У

порівнянні з іншими біоматеріалами, ці матеріали за своїм складом ідентичні кістковій тканині ссавців та індукують біологічні реакції, схожі з такими при ремоделюванні кістки. На даний момент в літературі доступний великий експериментальний і клінічний матеріал, який свідчить про успішне застосування як композитних біоматеріалів, так і кальцій-фосфатної кераміки в чистому вигляді при лікуванні пацієнтів. У той же час недостатня увага приділяється можливості використання натуральних мінеральних компонентів кісткової тканини, які часто утворюються як відходи при отриманні демінералізованого кісткового матриксу.

Одним з важливих властивостей біоматеріалів, що визначають їх біосумісність і здатність впливати на остеогенний потенціал кісткових клітин, є співвідношення кальцію і фосфору. За наявними літературними даними, стехиометрическое співвідношення зазначених елементів в гідроксиапатит становить 1,37, вагове - до 2,15. У аморфному фосфаті ці показники відповідно рівні 1,5 і 1,94.

Залежно від способу отримання синтетичних і натуральних кальцій-фосфатних матеріалів це співвідношення може змінюватися. У доступній літературі представлені результати досліджень по отриманню та вивчення властивостей гідроксиапатиту різного походження. У зв'язку з суперечливістю даних різних авторів важливо досліджувати співвідношення кальцію і фосфору як основний критерій біодоступності і біосумісності імплантаційних кальцій-фосфатних матеріалів.

Інтерес до гидроксиапатиту обумовлений великим значенням його для біологічних досліджень і практичної медицини внаслідок того, що він є головною неорганічної складової кісткової тканини живого організму і має високу біологічну сумісність. Гідроксиапатит застосовується в якості матеріалу час імплантатів і покриттів в стоматології та ортопедії. Для цих цілей використовується як природний (біологічний) гідроксиапатит, так і штучно синтезований. При цьому отримують порошки з широким спектром дисперсності частинок від 2 до 100 мкм. Взаємодія ГА з живим об'єктом залежить від його хімічної чистоти, розміру і морфології кристалів. Тому отримання хімічно чистого синтетичного аналога мінеральної складової кістки є завданням актуальною і затребуваною.

При створенні біосумісних матеріалів заданого складу і морфології гостро стоїть проблема розробки методів їх синтезу.

Основними методами синтезу ГА є розчинні і твердофазні. Розчинні методи включають осадження, гідротермальний синтез, гідроліз фосфатів кальцію. Ці методи найбільш різноманітні і, при використанні різних технічних прийомів, дозволяють отримувати хімічно чисті порошки з регульованою формою кристалів, ступенем

кристалічності, заданим співвідношенням Ca / P (для біологічного ГА визначено ставлення Ca / P = 1,67).

Хороші результати по мірі кристалічності і хімічної чистоті були отримані при використанні методів осадження з водних розчинів з використанням різних джерел кальцію і фосфору.

Метою цієї роботи було визначення найбільш ефективних способів, отримання хімічно чистих порошків ГА з високим ступенем кристалічності і стехіометричного складу.

Розглянемо три способи синтезу порошку гідроксиапатиту медичного призначненя.

Перший спосіб синтезу є модифікацією більш раннього. Цей спосіб здійснюється простим змішуванням кальцію і фосфатовмісних суспензій в стехиометрическом співвідношенні, що призводять до утворення гідроксиапатиту. В якості вихідних компонентів (прекурсорів) використовувалися розчин $Ca(OH)_2$ і H_3PO_4. Хімічні реакції цього методу синтезу наведені нижче:

$$CaCO3_{(тв)} \rightarrow CaO_{(тв)} + CO2_{(г)} \quad (1)$$

$$CaO_{(тв)} + H2O_{(р)} \rightarrow Ca(OH)2_{(тв)} \quad (2)$$

$$10Ca(OH)2_{(р)} + 6H3PO4_{(р)} \rightarrow Ca10(PO4)6(OH)2_{(р)} + 18H2O_{(р)} \quad (3)$$

Першим кроком, було отримання CaO з $CaCO_3$ з подальшим використанням гідратованого оксиду кальцію в якості воднорозчиненого джерела кальцію. У процесі приготування $Ca(OH)_2$ спершу 100 грамів $CaCO_3$ прожарювати при 1010 °C протягом 2,5 год з подальшим отриманням CaO. Потім $Ca(OH)_2$ отримували шляхом змішування суспензії CaO з дистильованою водою. Отриману суспензію просушивали при 60 °C протягом 2 годин, для отримання $Ca(OH)_2$.

Для приготування ГА порошків окремо змішували 60 гр $Ca(OH)_2$ і 30 мл H_3PO_4 з 1000 мл деіонізованої води. Приготування суспензії $Ca(OH)_2$ вироблялося шляхом змішування цих компонентів протягом 2 год, з додаванням крапля за краплею в вихідний розчин ортофосфорної кислоти. Отриману суміш витримували протягом 30 днів. Остаточно суспензію, яка містить осади, фільтрували і сушили в вакуумі при 80 °C протягом 2 годин. Після чого, тверді порошкоподібні продукти прожарювали при температурі 1000 °C протягом 3 годин.

Другий спосіб синтезу є методикою, в якій в якості прекурсорів використовуються порошки $CaCO_3$ і $(NH_4)_2HPO_4$,. Вони мають відносно низькі значення розчинності в порівнянні з тими, що використовуються в першому методі.

Хімічна реакція для цього способу синтезу приведена нижче:

$$10CaCO3_{(тв)} + 6(NH4)2HPO4_{(тв)} \rightarrow Ca10(PO4)6(OH)2_{(тв)} + H2O_{(р)} + CO2_{(г)} \quad (4)$$

Спочатку в однаковій кількості деіонізованої води окремо готували розчини, що складаються з 0,5 моль $CaCO_3$ і 0,3 моль $(NH_4)_2HPO_4$ з надмірною кількістю речовини, що розчиняється (5%) за вагою. Надмірна кількість $(NH_4)_2HPO_4$ додавалося для прискорення розчинення малорозчинних $CaCO_3$ порошків. Розчин $(NH_4)_2HPO_4$ виливали в суспензію $CaCO_3$, і нагрівали при інтенсивному перемішуванні до 80 °С.

Під час приготування реєструвалися значення кислотності pH.

В процесі витримки, через постійні інтервали часу відбиралися зразки для дослідження осаджених фаз.

Після витримки протягом 2 днів, водну суспензію фільтрували для відновлення твердого осаду, а надлишковий фосфат видаляли промиванням в деіонізованій воді. Потім твердий продукт висушували при 80 °С протягом 2 годин. Потім проводилося прожарювання при 1000 °С протягом 3 год.

Третій спосіб синтезу проводився відповідно до вдосконаленої методики. У цьому випадку в якості прекурсорів використовувалися $Ca(NO_3)\ 4H_2O$ і $(NH_4)_2HPO_4$. В даному випадку твердий прекурсор кальцію володів відносно високою розчинністю. Хімічна реакція для цього способу синтезу приведена нижче:

$$10Ca(NO3)2\square 4H2O_{(тв)} + 6(NH4)2HPO4_{(тв)} + 8(NH4OH)_{(р)}\ \square$$

$$Ca10(PO4)6(OH)2_{(тв)} + 20(NH4NO3)_{(г)} + 40(H2O)_{(г)} \qquad (5)$$

Спочатку 0,5 моль $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ і 0,3 моль $(NH_4)_2HPO_4$ окремо змішували з 50 мл деіонізованої води і інтенсивно перемішували. Значення кислотності pH розчинів Ca і P доводили до pH = 11-12 додаванням NH_4OH.

Після додавання всіх компонентів, кінцевий розчин перемішували протягом 2 годин після коригування рівня pH = 11-12. Потім розчин нагрівали до 80 °С і перемішували протягом 1 год при цій температурі. Після нагрівання значення pH становило 6,5. Через 1 год нагріту масу охолоджували до кімнатної температури природним охолодженням на повітрі і перемішували близько 20 годин. Розчин фільтрували і безперервно промивали водою, щоб видалити будь-який надлишок NH_4OH. Відфільтрований осад сушили при 80 ºС протягом 8 годин і прожарювали при 1000 °С протягом 3 год.

За результатами рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що найбільш ефективним способом отримання хімічно чистих порошків гідроксиапатиту, що володіють високим ступенем кристалічності і відповідністю стехіометричного складу є синтез порошків гідроксиапатиту, що проводився з використанням прекурсорів $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ і $(NH_4)_2HPO_4$. Отримувані цим способом продукти осадження не містять ніяких інших фаз, крім гідроксиапатиту, і мають високий ступінь кристалічності і стехіометричного складу.

Практичне заняття № 11

Мета і задачі:

Вивчити явище пам’яті форми та його застосування для біоматеріалів.

Теоретичні відомості і методичні вказівки

Ефект пам'яті форми - явище повернення до первісної форми при нагріванні, яке спостерігається у деяких матеріалів після попередньої деформації.

Одне з базових сприйняття людьми явищ зовнішнього світу - це стійкість і надійність металевих виробів і конструкцій, стабільно зберігають свою функціональну форму тривалий час, якщо, звичайно, вони не піддаються закритичним впливам.

Однак існує ряд матеріалів, металевих сплавів, які при нагріванні після попередньої деформації демонструють явище повернення до первісної форми.

Щоб зрозуміти ефект пам'яті форми, досить один раз побачити його прояв (рис. 1).

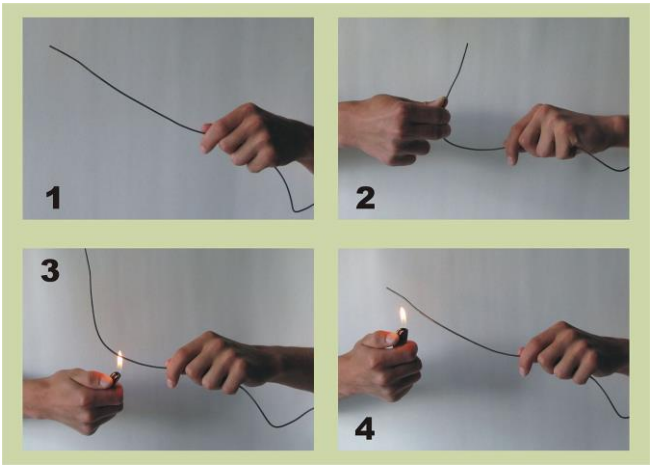


Рис. 1. Демонстрація ефекту пам’яті форми

Що відбувається?

1. Є металевий дріт.
2. Цей дріт згинають.
3. Починаємо нагрівати дріт.
4. При нагріванні дріт розпрямляється, відновлюючи свою вихідну форму.

Пояснення явища.

У початковому стані в матеріалі існує певна структура.

При деформації (наприклад, вигині) зовнішні шари матеріалу витягуються, а внутрішні стискаються (середні залишаються без зміни). Ці витягнуті структури – так звані мартенситні пластини, що не є незвичайним для металевих сплавів. Незвичайним є те, що в матеріалах з пам'яттю форми мартенсит термопружний.

При нагріванні починає проявлятися термопружність мартенситних пластин, тобто

в них виникає внутрішня напруга, яка прагне повернути структуру в початковий стан, тобто стиснути витягнуті пластини і розтягнути сплюснуті.

Оскільки зовнішні витягнуті пластини стискаються, а внутрішні сплюснуті розтягуються, матеріал в цілому проводить автодеформацію в зворотну сторону і відновлює свою вихідну структуру, а разом з нею і форму.

Ефект пам'яті форми характеризується двома величинами:

1) маркою сплаву зі строго витриманим хімічним складом;
2) температурами мартенситних перетворень.

У процесі прояву ефекту пам'яті форми беруть участь мартенситні перетворення двох видів - пряме і зворотне. Відповідно, кожне з них проявляється в своєму температурному інтервалі: прямого мартенситного перетворення при охолодженні і зворотного мартенситного перетворення при нагріванні.

Температури мартенситних перетворень є функцією як марки сплаву (системи сплаву), так і його хімічного складу. Невеликі зміни хімічного складу сплаву (навмисні або випадкові) ведуть до зміщення цих температур.

Звідси випливає необхідність суворої витримки хімічного складу сплаву для однозначного функціонального прояву ефекту пам'яті форми, що переводить металургійне виробництво в сферу високих технологій.

Ефект пам'яті форми проявляється кілька мільйонів циклів; його можна посилювати завдяки попередній термообробці.

Можливі реверсивні ефекти пам'яті форми, коли матеріал при одній температурі «згадує» одну форму, а при іншій температурі – набуває іншої форми.

Чим вище температури зворотного мартенситного перетворення, тим в меншій мірі виражений ефект пам'яті форми. Наприклад, слабкий ефект пам'яті форми спостерігається в сплавах системи Fe-Ni (5-20% Ni), у яких температури зворотного мартенситного перетворення 200-400 ˚С.

В ряду функціональних властивостей пам'яті форми важливе теоретичне і практичне значення належить явищу так званої деформації орієнтованого перетворення. Сенс цього наслідкового феномена полягає в наступному. Якщо охолоджуване під напруженням тіло розвантажити в області температур реалізації пластичності прямого мартенситного перетворення і не припинити зниження температури, далеко не завжди триваюче охолодження не викликатиме макроскопічного деформування. Навпаки, найчастіше деформація продовжує накопичуватися, ніби матеріал майже не розвантажували. В інших випадках має місце інтенсивне повернення при охолодженні. Такі властивості, першу з яких прийнято називати деформацією орієнтованого перетворення, друге – аномальним

поверненням деформації, пов'язують з підростанням утворених під навантаженням кристалів мартенситу – в разі деформації орієнтованого перетворення кристалів позитивної орієнтації, а в разі аномального повернення – негативної орієнтації. Названі явища можуть бути ініційовані, зокрема, орієнтованими мікронапруженнями.

Іншим явищем, тісно пов'язаним з ефектом пам'яті форми, є надпружність – властивість матеріалу, підданого навантаженню до напружень, що значно перевищують межу текучості, повністю відновлювати первинну форму після зняття навантаження. Надпружність спостерігається в області температур між початком прямого мартенситного перетворення і кінцем зворотного.

Матеріали з ефектом пам'яті форми.

Нікелід титану.

Лідером серед матеріалів з пам'яттю форми по застосуванню і по вивченості є нікелід титану (нітинол) - інтерметаліди еквіатомного складу з 55% Ni (по масі). Температура плавлення - 1240-1310 ˚С, густина – 6,45 г/см ³. Вихідна структура нікеліду титану стабільна об'ємно-центрована кубічна решітка типу CsCl при деформації зазнає термопружний мартенситних перетворення з утворенням фази низької симетрії.

Елемент з нікеліду титану може виконувати функції як датчика, так і виконавчого механізму. Нікелід титану має такі властивості:

- дуже високу корозійну стійкість;
- високу міцність;
- гарні характеристики формозапам’ятовування; високий коефіцієнт відновлення форми і висока відновлює сила; деформація до 8% може повністю відновлюватися; напруга відновлення при цьому може досягати 800 МПа;
- хорошою біологічної сумісністю;
- високою демпферувальною здатністю.

До недоліків матеріалу відносять погану технологічність і високу ціну:

- через наявність титану сплав легко приєднує азот і кисень, для запобігання окислення при виробництві необхідно використовувати вакуумування;
- зворотним боком високої міцності є ускладненість обробки при виготовленні деталей, особливо різанням;
- в кінці XX століття нікелід титану коштував трохи дешевше срібла.

При сучасному рівні промислового виробництва вироби з нікеліду титану (поряд зі сплавами системи Cu-Zn-Al) знайшли широке практичне застосування і ринковий збут.

Інші сплави.

На початок XXI століття ефект пам'яті форми була виявлена більш ніж у 20 сплавів.

Крім нікеліду титану, ефект пам'яті форми виявлений в наступних системах:

Au-Cd – розроблений в 1951 році в Іллінойському університеті (США); один з піонерів матеріалів з пам'яттю форми;

Cu-Zn-Al – поряд з нікелідом титану має практичне застосування; температури мартенситних перетворень в інтервалі від -170 до 100 ˚С; в порівнянні з нікелідом титану не схильний до швидкого окислення на повітрі, легко обробляється і в п'ять разів дешевше, але гірше за механічними властивостями (внаслідок укрупнення зерна при термообробці), протикорозійними і технологічними властивостями (проблеми стабілізації зерна в порошкової металургії), характеристикам формозапам’ятовування;

Cu-Al-Ni – розроблений в Осакському університеті (Японія); температури мартенситних перетворення в інтервалі від 100 до 200 ˚С;

Fe-Mn-Si - сплави цієї системи найбільш дешеві;

Fe-Ni;

Cu-Al;

Cu-Mn;

Co-Ni;

Ni-Al.

Деякі дослідники вважають, що ефект пам'яті форми принципово можливий у будь-яких матеріалів, що зазнають мартенситних перетворень, в тому числі і у таких чистих металів як титан, цирконій і кобальт.

Застосування матеріалів з ефектом пам'яті форми у медицині (варіант).

1. Виробництво стентів, які широко використовуються в рентген-ендоваскулярній хірургії.
2. Рукавички, що застосовуються в процесі реабілітації і призначені для реактивації груп активних м'язів з функціональною недостатністю. Можуть бути використані в міжзап’ястних, ліктьових, плечових, гомілкостопних і колінних суглобах.
3. Протизаплідні спіральки, які після введення набувають функціональної форми під впливом температури тіла.
4. Фільтри для введення в судини кровоносної системи. Вводяться у вигляді прямого дроту за допомогою катетера, після чого вони набувають форми фільтрів, що мають задану локацію.
5. Затискачі для защемлення слабких вен.
6. Штучні м'язи, які приводяться в дію електричним струмом.
7. Кріпильні штифти, призначені для фіксації протезів на кістках.
8. Штучне подовжувальне пристосування для так званих ростових протезів у дітей.

9. Заміщення хрящів голівки стегнової кістки. Замінний матеріал стає самозажимним під дією сферичної форми (головки стегнової кістки).

10. Стрижні для корекції хребта при сколіозі.

11. Тимчасові затискачі фіксують елементи при імплантації штучного кришталика.

12. Оправа для окулярів. У нижній частині, де скло кріпиться дротом. Пластикові лінзи не вислизають при охолодженні. Оправа не розтягується під час протирання лінз при тривалому використанні. Використовується ефект надпружності.

13. Ортопедичні імплантати.

14. Ортодонтична дуга для виправлення зубного ряду.

15. Дентальні імплантати (самофіксація елементів, що розходяться, в кістці).

Завдання до практичної роботи

Відповідно до варіанту (див. перелік застосувань у медицині) підготувати матеріал-доповідь із презентацією та посиланням на наукові джерела. Здобувачі освіти розбиваються на пари викладачем випадковим чином та обмінюються темами. В підсумку кожен здобувач робить коротку доповідь за темою і матеріалами свого партнера.

Список літератури

1. Da Poian, A. T. Integrative Human Biochemistry: A Textbook for Medical Biochemistry / Andrea T. Da Poian, and Miguel A. R. B. Castanho. – Springer, 2015. – 421 p.
2. Biomedical engineering fundamentals / eds.: Joseph D. Bronzino, and Donald R. Peterson. – CRC press, 2014.
3. Chen, Q. Biomaterials: a basic introduction / Qizhi Chen and George Thouas. – CRC Press, 2014.
4. Biomaterials in artificial organs / ed. John P. Paul. – Springer, 2016.
5. Ducheyne P. Comprehensive biomaterials. Vol. 1 / Paul Ducheyne. – Elsevier, 2015.
6. Molecular, Cellular, and Tissue Engineering / eds.: Bronzino, Joseph D., and Donald R. Peterson.. CRC Press, 2015.
7. Біохімія : підручник / Л. І. Остапченко, Т. Р. Андрійчук, Ю. Д. Бабенюк та ін. ; упоряд. О. В. Скопенко. – К. : Київський університет, 2012. – 695 с.
8. Шевряков М. В. Практикум з біологічної хімії : навчальний посібник / Шевряков М. В., Яковенко Б. В., Явоненко О. Ф. – Суми : Університетська книга, 2003. – 204 с.
9. Явоненко, О. Ф. Біохімія : підручник / О. Ф. Явоненко, Б. В. Яковенко. – Суми : ВТД "Університетська книга", 2002. – 380 с. – ISBN 966-680-039-X.
10. Біохімія : підручник / М.Є.Кучеренко, Ю.Д.Бабенюк, О.М.Васильєв. – К. : Київський університет, 2002. – 480 с. – ISBN 966-594-334-0.

This project has been funded with support from the European Commission. This publication / communication reflects the views only of the author, and the Commission cannot be held responsibility for any use which may be made of the information contained therein.