

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського

Кафедра технології в ресторанному господарстві
та готельної і ресторанної справи

Ю.А. Горяйнова

**КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ
ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ**

Кривий Ріг
2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського

Кафедра технології в ресторанному господарстві
та готельної і ресторанної справи

Ю.А. Горяйнова

**КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ
ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ**

Ступінь: бакалавр

Затверджено на засіданні
кафедри технології в ресторанному
господарстві та готельної і ресторанної
справи

Протокол № 11
від “25” листопада 2018 р.

Рекомендовано навчально-
методичною радою ДонНУЕТ
Протокол № 3
від “29” листопада 2018 р.

Кривий Ріг
2018

УДК 54-029:641.1(042.4)

Г 71

Рецензенти:

А.В. Возняк, кандидат технічних наук, доцент
А.В. Слащева, кандидат технічних наук, доцент

Горайнова, Ю. А.

Г 71 Курс лекцій з дисципліни «Харчова хімія та біохімія» [Текст] / М-во освіти і науки України, Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського, Каф. техн. в рест. госп. та гот. і рест. справи; Ю. А. Горайнова – Кривий Ріг : [ДонНУЕТ], 2018. – 174 с.

Курс лекцій розроблений для надання допомоги студентам при самостійному вивченні дисципліни. У даній методичній розробці наведений план та текст лекцій з харчової хімії та біохімії, список рекомендованої літератури, питання для самоперевірки.

© Горайнова Ю. А., 2018

© Донецький національний
університет економіки й торгівлі імені Михайла
Туган-Барановського, 2018

З М І С Т

	Стор.
1 Вступ	5
2 Змістовий модуль 1. Теоретичні основи загальної, неорганічної та аналітичної хімії.	6
Лекція 1. Основні поняття та закони хімії	
3 Лекція 2. Електронна будова атому і періодична система елементів Д.І.Менделєєва. Основні типи і характеристики хімічного зв'язку. Хімія елементів	12
4 Лекція 3. Розчини. Окисно-відновні реакції. Комплексні сполуки	29
5 Лекція 4. Якісний аналіз харчових продуктів	51
6 Лекція 5. Кількісний аналіз харчових продуктів	58
7 Змістовий модуль 2. Теоретичні основи органічної та біологічної хімії.	71
Лекція 6. Класи органічних сполук. Теорія будови органічних сполук О.М. Бутлерова	
8 Лекція 7. Карбонові кислоти	75
9 Лекція 8. Ліпіди. Жири	93
10 Лекція 9. Прості вуглеводи	102
11 Лекція 10. Складні вуглеводи. Дисахариди	128
12 Лекція 11. Полісахариди	133
13 Лекція 12. Аміни. Амінокислоти	141
14 Лекція 13. Білки	148
15 Лекція 14. Вітаміни	157
16 Список рекомендованих джерел	174

ВСТУП

Харчова хімія – це наука про хімічний склад харчових систем (сировини, напівфабрикатів, готових харчових продуктів), його зміни в ході технологічних процесів під впливом різних факторів. Харчова хімія включає вивчення взаємозв'язку структури та властивостей харчових речовин та його вплив на якість та харчову цінність продуктів харчування. Невід'ємною частиною харчової хімії є розділи, присвячені харчовим та біологічно активним добавкам, які забруднюють харчову сировину і продукти.

Харчова хімія базується на досягненнях фундаментальних дисциплін, науки про харчування та тісно взаємодіє з біотехнологією, мікробіологією, широко використовує в своїй практиці різноманітні методи дослідження.

Метою вивчення *біохімії* є оволодіння студентами сучасними науковими знаннями про хімічний склад живих (тваринних і рослинних) організмів та хімічні перетворення їх складових (білків, ліпідів, вуглеводів, мінеральних речовин) у процесі життєдіяльності, а також роль вітамінів, ферментів, гормонів та інших біологічно активних речовин у цих процесах.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗАГАЛЬНОЇ, НЕОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

ЛЕКЦІЯ 1.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.

План

1. Основні поняття хімії.
2. Сучасне поняття моля і еквівалента. Визначення молярної маси еквівалентів простих і складних речовин.
3. Основні закони хімії. Закон еквівалентів.

Список рекомендованої літератури: 2, 3,4,5,6.

1. Основні поняття хімії

Усі речовини навколишнього світу поділяються на прості та складні. Вони побудовані з хімічних елементів, які в свою чергу складаються з атомів.

Хімічний елемент – сукупність атомів з однаковим позитивним зарядом ядра.

Прості речовини – речовини, що складаються з атомів одного елемента або з атомів одного виду. Наприклад: Cl₂, O₂, O₃, Zn та інші.

Складні речовини – речовини, що складаються з атомів різних елементів. Наприклад: HClO₃, MnO₂ та інші.

Атом – найменша хімічно неділима частинка хімічного елемента і простої речовини, що зберігає всі його хімічні властивості.

При хімічному сполученні атомів утворюються молекули.

Молекула – хімічна комбінація декількох атомів.

Молекула – найменша хімічно ділима частинка речовини, що зберігає всі її хімічні властивості.

Іон – атом (або молекула), що набули електричний заряд у результаті віддачі або приєднання електронів.

$Al - 3e^- = Al^{3+}$ (катіон Алюмінію)

$Cl + e^- = Cl^-$ (аніон Хлору)

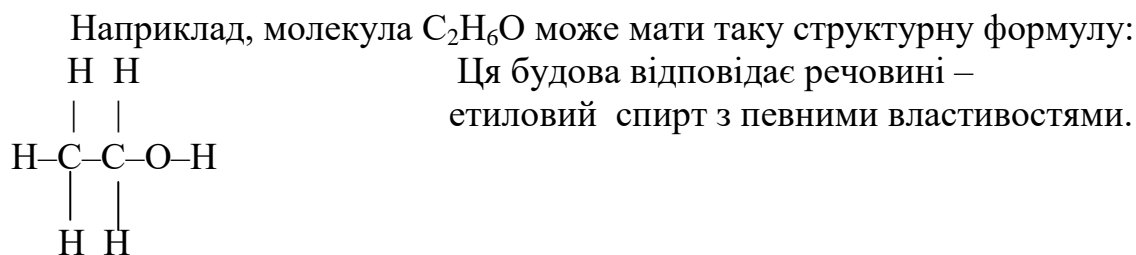
Ступінь окиснення - формальний заряд на атомі в молекулі в припущенні, що всі зв'язки в ній іонного типу.

Молекула характеризується якісним і кількісним складом, хімічною будовою і масою. На письмі молекулу можна зобразити за допомогою молекулярної та структурної формул.

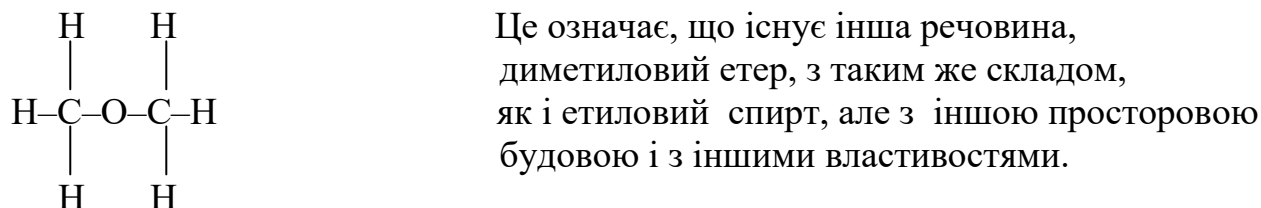
Молекулярна формула – хімічна формула, що вказує дійсну кількість атомів кожного сорту в молекулі. Наприклад, формула C₂H₆O показує, що наведена молекула складається з двох атомів Карбону, шести атомів Гідрогену і одного атома Оксигену.

Структурна формула – молекулярна формула, що враховує взаємне розташування атомів у молекулі і їхню валентність.

В таких формулах за допомогою рисочок позначають одинарний хімічний зв'язок між атомами.



Наведеній молекулярній формулі C_2H_6O може відповідати і інша структурна формула, яка показує, що існують інші варіанти сполучення атомів між собою (зі збереженням тих же валентностей атомів):



Емпірична (найпростіша) формула – хімічна формула, що вказує типи атомів у молекулі і їх кількісне співвідношення.

Так, речовина глюкоза має молекулярну формулу $C_6H_{12}O_6$, але їй відповідає емпірична формула CH_2O , яка показує, що в цій сполученні елементи Карбон, Гідроген і Оксиген знаходяться в співвідношенні 1:2:1.

Хімічне рівняння – відображення реакції у вигляді рівняння, в якому в обох частинах знаходиться однакова кількість атомів кожного елемента. Якщо в рівнянні присутні іони, то суми зарядів у лівій і правій частинах однакові.

Атоми, молекули, іони дуже маленькі частинки, їх абсолютними масами незручно користуватися, тому вводять поняття відносних мас. Маси атомів і молекул вимірюють відносно атомної одиниці маси.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) – $\frac{1}{12}$ частина маси атома Карбону ^{12}C , що дорівнює $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Атомна маса – середня маса атомів елемента нормального ізотопного складу, що виражається в а.о.м. Більш повне визначення формулюється так:

Відносна атомна маса елемента або просто атомна маса елемента $A_r(X)$ – це відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до $\frac{1}{12}$ частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса показує, у скільки разів маса атома даного елемента більше $\frac{1}{12}$ маси атома Карбону. Відносна атомна маса – це безрозмірна величина. $A_r(\text{H}) = 1,01$ тому, що маса атома Гідрогену приблизно дорівнює масі $\frac{1}{12}$ частини атома Карбону. $A_r(\text{Fe}) = 55,85$. Це означає, що атом Феруму майже у 56 разів важче за $\frac{1}{12}$ частину атома Карбону і у 56 разів важче атома Гідрогену.

Формульна маса – маса сукупності атомів у хімічній формулі, виражена в а.о.м. Якщо хімічна формула – молекулярна, то формульна маса збігається з відносною молекулярною масою.

Відносна молекулярна маса – маса молекули речовини, що виражена в а.о.м.

Відносна молекулярна маса $Mr(A_xB_y)$ – це відношення маси молекули A_xB_y до $1/12$ частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна молекулярна маса складається з відносних мас атомів, що входять до складу молекули.

$$Mr(A_xB_y) = Ar(A) \cdot x + Ar(B) \cdot y$$

Наприклад, відносна молекулярна маса фосфатної кислоти дорівнює:

$$Mr(H_3PO_4) = Ar(H) \cdot 3 + Ar(P) + Ar(O) \cdot 4 = 3 + 31 + 16 \cdot 4 = 98.$$

Це означає, що молекула фосфатної кислоти у 98 раз важче, ніж $1/12$ частина атома Карбону.

Зверніть увагу на те, що молекулярна маса подвійних солей або кристалогідратів складається з молекулярних мас їх складових, як в прикладі із сіллю Мора. Маси усіх елементів такої складної сполуки складаються, а не перемножуються. Не треба крапки в цих формулах вважати знаком множення. Молекулярна маса солі Мора:

$$\begin{aligned} Mr((NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 5H_2O) &= Mr((NH_4)_2SO_4) + M(FeSO_4) + M(H_2O) \cdot 5 = \\ &= 14 \cdot 2 + 8 + 32 + 16 \cdot 4 + 56 + 32 + 16 \cdot 4 + 18 \cdot 5 = 374 \end{aligned}$$

У практичній діяльності оперують не окремими атомами і молекулами, а значно більшими кількостями речовини. Тому було введено поняття “кількість речовини”.

2. Сучасне поняття моля і еквівалента. Визначення молярної маси еквівалентів простих і складних речовин.

Кількість речовини (n або ν) – фізичне поняття, що пов’язане з певним числом структурних одиниць речовини, виражається в молях (моль).

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки ж структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів тощо), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C .

В 0,012 кг Карбону міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів ^{12}C . 1 моль будь-якої речовини містить таку ж кількість структурних одиниць. Це число називають **числом Авогадро** і позначають N_A

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Наприклад, 1 моль води містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ,

2 моль іонів PO_4^{3-} – $12,04 \cdot 10^{23}$ іонів PO_4^{3-} ,

0,5 моль заліза – $3,01 \cdot 10^{23}$ атомів Fe.

Молярна маса речовини (M) – маса одного моль речовини, що виражена в грамах. Чисельні значення молярної M (г/моль) і молекулярної Mr мас збігаються.

Молярна маса речовини X дорівнює відношенню маси речовини до кількості речовини

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

Відповідно, кількість моль речовини можна розрахувати за формулою:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

У хімії усі розрахунки ґрунтуються на розгляді числа елементарних частинок. Елементарні частинки бувають реальні (атоми, молекули, іони, електрони тощо) і умовні. Елементарним об'єктом, що умовно виділений, є еквівалент.

Еквівалент – така формальна частинка (реальна або умовна – частина атома, частина молекули, частина іона, наприклад, $\frac{1}{2} \text{Zn}$, $\frac{1}{2} \text{Cu}$, $\frac{1}{6} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$), яка рівноцінна за хімічною дією одному атому Гідрогену у даній реакції. Усі вказані частинки еквівалентні, тобто усі вони, як і атом Гідрогену, в реакціях можуть прийняти або віддати тільки один електрон. Іншими словами, **еквівалентом** називається така реальна або умовна частинка, яка може приєднувати, визволяти або якимось іншим чином може бути еквівалентна одному атому Гідрогену у даній реакції, (одному іону Гідрогену (H^+) – у кислотно-основних реакціях, або одному електрону (e^-) – в окисно-відновних реакціях).

Еквівалент елемента X має символ $\frac{1}{Z} X$, де Z – валентність елемента або заряд його іона. Наприклад, еквівалент цинку позначається – $\frac{1}{2} \text{Zn}$, еквівалент алюмінію – $\frac{1}{3} \text{Al}$, еквівалент сульфат-іона – $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ тощо. Основною одиницею кількості речовини є **моль**. Моль відноситься до любых видів елементарних частинок, з яких побудована речовина. Оскільки еквівалент є реальною або умовною частинкою, то одиницею його кількості також є моль. Для показання кількості моль еквівалентів застосовується символ n . Наприклад, $n(\frac{1}{2} \text{Zn}) = 0,1$ моль, $n(\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}) = 0,05$ моль тощо.

Маса моль еквівалента називається **молярною масою еквівалента**. Так, наприклад, маса моль еквівалента цинку дорівнює 32,68 г, еквівалента алюмінію – 9 г. Маса моль еквівалента записується таким чином: $M(\frac{1}{2} \text{Zn}) = 32,68$ г/моль, $M(\frac{1}{3} \text{Al}) = 9$ г/моль тощо. У загальному вигляді для елемента X , валентність якого Z , молярна маса еквівалента $M(\frac{1}{Z} X) = A/Z$ г/моль, де A – атомна маса елемента. Таким чином, кількість еквівалентів вимірюється у молях, а молярна маса еквівалентів – у г/моль. Молярна маса еквівалента складної речовини може мати різні значення і залежить від того, до якої реакції вступає ця речовина.

Молярна маса еквівалента кислоти дорівнює молярній масі кислоти, що ділиться на її основність у даній реакції, тобто кількість атомів Гідрогену, що заміщуються на атоми металу в реакції нейтралізації, наприклад:

$$M(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{основність}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}, Z = 2$$

Молярна маса еквівалента основи дорівнює молярній масі основи, що ділиться на її кислотність, тобто кількість груп OH^- , що з'єднуються з іонами Гідрогену у реакції нейтралізації, наприклад:

$$M\left(\frac{1}{z} \text{Ca}(\text{OH})_2\right) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{\text{кислотність}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г / моль}, Z = 2$$

Молярна маса еквівалента солі дорівнює молярній масі солі, що ділиться на добуток числа атомів металу та валентності металу, наприклад:

$$M\left(\frac{1}{z} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)}{n \times t} = \frac{392}{2 \times 3} = 65,3 \text{ г / моль}, Z = 6,$$

де: n - число атомів металу, t – валентність металу.

Молярна маса еквівалента оксиду дорівнює сумі молярних мас еквівалентів Оксигену і елемента, що входить до складу оксиду, наприклад:

$$M\left(\frac{1}{z} \text{CuO}\right) = M\left(\frac{1}{z} \text{Cu}\right) + M\left(\frac{1}{z} \text{O}\right) = \frac{63,54}{2} + 8 = 31,77 + 8 = 39,77 \text{ г / моль}$$

3. Основні закони хімії. Закон еквівалентів.

До основних законів хімії відносяться: закон збереження маси речовини, закон сталості складу речовини, закон кратних відносин газів, закон Авогадро, закон еквівалентів, газові закони.

Закон збереження маси – маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі продуктів реакції.

Закон збереження маси речовин є слідством з закону збереження маси та енергії при деяких спрощеннях.

Цей закон є основою при написанні хімічних рівнянь. З нього витікає, що кількість атомів кожного елемента до реакції (зліва в рівнянні) повинна дорівнювати кількості атомів після протікання реакції (зправа), що і виконується при правильному підборі коефіцієнтів в рівнянні.

Закон сталості складу - якісний і кількісний склад сполуки з молекулярною будовою не залежить від способу її добування.

Зверніть увагу, що у випадку речовин з атомною та іонною будовою закон не виконується. Речовини, для яких закон виконується, називають **дальтонідами**, а для яких не виконується - **бертолідами**.

Закон кратних відношень – якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук з молекулярною будовою, то маси одного з елементів, що приходяться на однакову масу другого елемента, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.

Закон еквівалентів – маси речовин, що беруть участь у реакції, відносяться між собою як молярні маси їх еквівалентів.

Для реакції $A + 2B = AB_2$

$$m_A : m_B : m_{AB_2} = M(1/zA) : M(1/zB) : M(1/zAB_2)$$

Застосування закону еквівалентів значно спрощує розрахунки, дозволяє навіть не записувати рівняння хімічних реакцій. Це пояснюється тим, що

записаний в іншій формі закон еквівалентів показує, що **кількість еквівалентів речовин**, на відміну від числа молів усіх речовин, що беруть участь у реакції, **однакова**. Тобто:

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = \frac{m(B)}{M(1/zB)} = \frac{m(AB_2)}{M(1/zAB_2)}$$

$$n(1/zA) = n(1/zB) = n(1/zAB_2).$$

Це означає, що коли в реакцію вступає два моль еквівалентів речовини А, то прореагує і два моль еквівалентів речовини В. А якщо ми говоримо про кількість речовини, то необхідно враховувати коефіцієнти перед формулами в рівнянні. Тобто з 2 молями речовини А буде реагувати 4 молі речовини В.

Щоб вільно оперувати законом еквівалентів, необхідно навчитися знаходити молярні маси еквівалентів елементів у сполуках, молярні маси еквівалентів іонів та складних речовин.

Закон Авогадро – в однакових об'ємах різних газів за одними умовами (Р, Т) знаходиться однакове число молекул.

З закону Авогадро можна зробити деякі висновки (слідства).

1. Молярний об'єм різних газів за однакових умов – величина стала. За нормальних умов (н.у.) [Т = 273 °К, Р = 101325 Па]

$$V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

2. Відносна густина одного газу (Х) до іншого (наприклад, А) дорівнює відношенню їхніх молярних мас: $D_A^x = \frac{M_X}{M_A}$.

Звичайно порівнюють густина невідомої речовини з густиною водню або повітря, тоді: $D_{H_2}^x = \frac{M_X}{M_{H_2}} = \frac{M_X}{2}$ та $D_{нов.}^x = \frac{M_X}{M_{нов.}} = \frac{M_X}{29}$.

Якщо знати відносну густина невідомого газу за воднем або за повітрям, можна визначити молярну масу досліджуваного газу (Х) як:

$$M_X = D_{H_2}^x \cdot 2 \text{ (г/моль)} \quad \text{або} \quad M_X = D_{нов.}^x \cdot 29 \text{ (г/моль)}.$$

3. Об'єми газів, що беруть участь у реакціях, відносяться між собою як невеликі цілі числа (закон об'ємних відносин);

4. Молярні та об'ємні частки для суміші газів однакові $N_i = x_i$.

Мольна (об'ємна, масова) частка – відношення кількості молей (об'єму, маси) однієї речовини до суми кількості молей (об'ємів, мас) усіх речовин суміші:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_i}; \quad x_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + \dots + V_i}; \quad \omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots + m_i}.$$

мольна частка

об'ємна частка

масова частка

Сума часток усіх компонентів суміші дорівнює одиниці:

$$\omega_A + \omega_B + \dots + \omega_i = 1.$$

Закон Авогадро та слідства з нього виконуються тільки для ідеальних газів – газів, у яких відсутні міжмолекулярні взаємодії та молекули не мають власного об'єму.

Питання для самоперевірки:

1. Дайте визначення поняттю «хімічний еквівалент».
2. Чому атомна маса елементу - величина, у середньому, постійна, а молярна маса еквівалента - змінна?
3. Сформулюйте закон еквівалентів.
4. Який об'єм за нормальних умов займає один моль еквіваленту водню? Кисню?
5. При відновленні воднем 10,17 г оксиду двохвалентного металу утворилося 2,25 г води, молярна маса еквівалента якої 9,00 г/моль. Обчисліть молярну масу еквівалента оксиду і молярну масу еквівалента металу. Чому дорівнює атомна маса металу?
6. Оксид трьохвалентного металу містить 31,58 % кисену. Обчисліть молярну масу еквівалента оксиду й атомну масу цього елементу.
7. Обчисліть молярну масу еквівалента H_3PO_4 у реакціях утворення:
а) гідрофосфату; б) дигідрофосфату; в) ортофосфату.
8. 2,48 г оксиду одновалентного металу містить 1,84 г металу. Обчисліть молярну масу еквівалента металу і його оксиду.
9. При взаємодії 3,24 г трьохвалентного металу з кислотою виділилося 4,03 л водню, виміряного за нормальних умов. Обчисліть молярну масу еквівалента та атомну масу металу.

ЛЕКЦІЯ 2

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМУ І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА. ОСНОВНІ ТИПИ І ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ.

План

1. Основні знання про будову атомів. Електронна будова атому і періодична система елементів Д.І. Менделєєва.
2. Періодичний закон як основа для вивчення хімічних і фізичних властивостей простих і складних речовин.
3. Основні типи і характеристики хімічного зв'язку. Гібридизація атомних орбіталей і просторова конфігурація молекул.
4. Хімія елементів.
5. Мінеральні речовини. Макро- та мікроелементи. Токсичні елементи. Шляхи покращення мінерального складу харчових продуктів.

Список рекомендованої літератури: 2,3,4,5,6.

1. Основні знання про будову атомів. Електронна будова атому і періодична система елементів Д.І. Менделєєва.

При всіх хімічних процесах змінюється не ядро атомів, а тільки електронні оболонки. Хімічна енергія, таким чином, сполучена з енергією електронів. **Електрон** (e^-) – частинка, що має елементарний негативний заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Маса покою електрона мала і становить $1/1837,14$ маси протона.

За законами квантової механіки електрон поряд зі властивостями речовини (частинки) володіє і властивостями електромагнітного поля. Таким чином, у властивостях електрона, в законах його руху проявляється нерозривність двох якісно різних форм існування матерії: речовини і поля. Електрону, як і любому мікрооб'єкту, притаманна **двоїста корпускулярно-хвильова природа**.

Рух електрона в атомі носить ймовірно-хвильовий характер. Простір навколо ядра, в якому з найбільшою ймовірністю може знаходитися електрон, називають **атомною орбіталлю (АО)**. Атомна орбіталь, як будь-яка геометрична фігура, характеризується трьома параметрами (координатами), що одержали назву квантових чисел (n, l, m_l). Вони визначають розмір (n), форму (l) і орієнтацію (m_l) атомної орбіталі у просторі. Займаючи ту чи іншу атомну орбіталь, електрон утворює електронну хмару (електронну орбіталь). Форми електронних хмар аналогічні атомним орбіталям (рис.1). Електронна хмара характеризується чотирма квантовими числами (n, l, m_l, m_s).

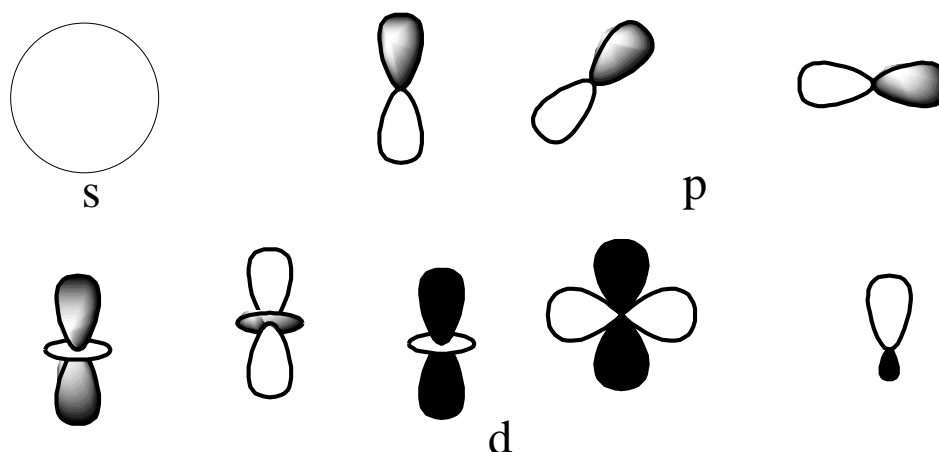


Рис.1. Форми і просторова орієнтація s-, p-, d-орбіталей

Набором цих чисел можна повністю охарактеризувати стан любого електрона в атомі. **Головне квантове число n** визначає основну характеристику електрона в атомі – його енергію та енергетичний рівень. Воно визначає також розміри атомних орбіталей. Для електронів, що знаходяться у станах, що не збуджені, n приймає значення від 1 до 7 (відповідно номера періоду в періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва).

Сукупність електронів в атомі, що мають однакове значення n , називають *електронним шаром*. Ці шари позначають:

n	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

Орбітальне квантове число l показує на різницю в енергії зв'язку електронів, що знаходяться у межах одного енергетичного рівня. Електрони даного енергетичного рівня групуються у підрівні. Орбітальне квантове число визначає форму електронних орбіталей атома (див. рис.1), l приймає значення цілих чисел від 0 до $n - 1$. Для $n=1$ $l=0$; для $n=2$ $l=0,1$; для $n=3$ $l=0,1,2$; для $n=4$ $l=0,1,2,3$. Число підрівнів у кожному енергетичному рівні дорівнює його головному квантовому числу. Більше чотирьох підрівнів не заповнюється, тому що значення $l=0,1,2,3$ описують електрони в атомах усіх відомих елементів. Атомні орбіталі, для яких $l=0,1,2,3$, відповідно називають s - p -, d - та f -орбіталями, а електрони, що займають ці орбіталі, - відповідно s -, p -, d - та f -електронами.

Магнітне квантове число m_l характеризує магнітний момент і просторове розташування електронних хмар (див. рис.1) Число можливих значень магнітного квантового числа при заданому l дорівнює $2l+1$, при цьому m_l змінюється від $-l$ через 0 до $+l$. Так, якщо $l=3$, то m_l має 7 значень ($2 \times 3 + 1 = 7$): $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Спінове квантове число m_s характеризує рух електрона навколо своєї вісі. Воно має значення $+1/2$ та $-1/2$.

Енергетичний стан електрона схематично позначають у вигляді квантових (енергетичних) комірок електрони у цих ячейках позначають стрілками ↑↓

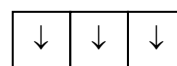
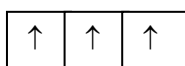
Розподіл електронів у атомах елементів в атомних орбіталях визначається принципом Паулі, принципом найменшої енергії та правилом Хунда.

1. **Принцип Паулі:** в атомі не може бути двох або більше електронів, що мають однаковий набір усіх чотирьох квантових чисел. Через те, що атомна орбіталь характеризується трьома квантовими числами: n , l , m_l , то в ній можуть знаходитися не більш, ніж два електрони з протилежними спінами. Згідно з принципом Паулі максимальне число електронів на рівні $N=2n^2$.

2. **Принцип найменшої енергії. Правило Клечковського:** послідовність розміщення електронів по атомних орбіталях у незбудженому стані повинна відповідати найбільшому зв'язку з ядром, тобто електрон повинен володіти найменшою енергією. Згідно з цим правилом електрони заповнюють рівні та підрівні у такій послідовності (шкала енергій): $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6$, де s , p , d , f - енергетичні підрівні, цифри попереду літер означають енергетичний рівень, у якому знаходяться електрони, а індекс зверху справа показує число електронів на даному підрівні. Додержуючись шкали енергій, спочатку заповнюється $4s$ -

підрівень, а потім 3d; 5s-підрівень, а потім 4d. Така послідовність заповнення рівнів та підрівнів обумовлена принципом найменшої енергії та правилом Клечковського: тому, що енергія електрона в основному визначається значеннями головного квантового числа n та орбітального l , то спочатку заповнюються ті підрівні, для яких сума значень $n + l$ є меншою; якщо суми значень $n + l$ рівні, то спочатку йде заповнення підрівня з більшим значенням l . Звідси витікає, що після 3p-підрівня заповнюється 4s-підрівень ($n + l = 4 + 0 = 4$), потім 3d-підрівень ($n + l = 3 + 2 = 5$) і 5s-підрівень ($n + l = 5 + 0 = 5$).

3. **Правило Хунда:** орбіталі у межах даного підрівня заповнюються спочатку по одному, тобто кожний електрон розташовується в окремій квантовій ячійці у вигляді неспареного електрона. Іншими словами, за даним значенням l електрони розташовуються так, що сумарне спінове число їх (Σm_s) максимальне. Сумарний спін спарених електронів дорівнює нулю. Наприклад, якщо три p-орбіталі (p_x, p_y, p_z) необхідно заповнити трьома p-електронами, то вони повинні розподілитися по одному у кожній окремій орбіталі (ячійці). Схематично розподіл електронів у квантових ячейках буде таким:



$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2} \quad \Sigma m_s = -\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}) = -\frac{3}{2}$$

2. Періодичний закон як основа для вивчення хімічних і фізичних властивостей простих і складних речовин.

Будова електронних оболонок тісно пов'язана з періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва. Номер періоду дорівнює кількості енергетичних рівнів (електронна оболонка атомів елементів 2-го періоду має два енергетичних рівня, 3-го періоду – три, 4-го періоду – чотири тощо). Усього 7 енергетичних рівнів та відповідно 7 періодів. Довжина періодів визначається максимальною ємністю рівнів; 2, 8, 18, 32 електрони. У першому періоді 2 елементи, у другому та третьому – 8 елементів; у четвертому та п'ятому – 18 елементів; у шостому – 32 елемента; сьомий період не закінчений.

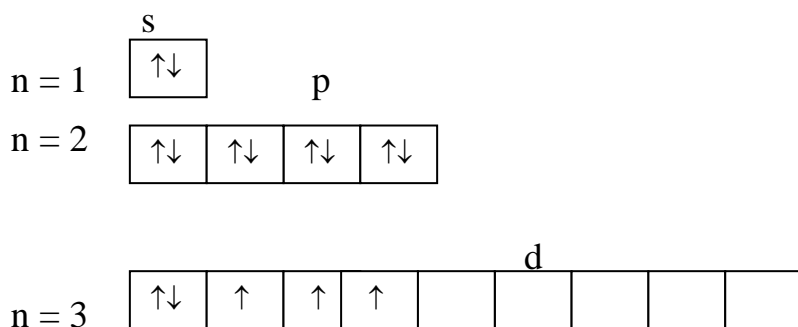
У залежності від того, на який енергетичний підрівень в атомі поступає останній електрон, елементи поділяються на s, p, d, f-елементи.

При цьому **s-елементи** складають I та II головні підгрупи періодичної системи (а також H та He); **p-елементи** складають III, IV, V, VI, VII, VIII головні підгрупи періодичної системи елементів; **d-елементи** складають побічні підгрупи періодичної системи.

У s- і p-елементів валентні електрони знаходяться на зовнішньому енергетичному рівні, у d-елементів – на s-підрівні зовнішнього енергетичного рівня і передзовнішнього незавершеного d-підрівня, f-елементи у короткоперіодному варіанті періодичної системи виділені окремо.

На основі розглянутих положень можна представити розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях у атомах будь-яких елементів. Цей розподіл електронів у атомі записується у вигляді електронних формул. Щоб скласти електронну формулу атома елемента, слід знати номер даного елемента у періодичній системі та перелічені вище положення. Наприклад, електронна формула атома Фосфору буде складатися таким чином: атом Фосфору знаходиться у 3-му періоді, порядковий номер 15, це означає, що 15 електронів будуть розташовуватися на трьох енергетичних рівнях (${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$).

Електронна структура атома може бути зображена у вигляді розміщення електронів у квантових ячейках (атомних орбіталях). Для атома Фосфору це буде мати вигляд:



Властивості елементів тісно пов'язані з будовою їх атомів. ***Періодична повторюваність властивостей елементів обумовлена періодичним повторюванням схожих електронних угруповань атомів.*** Наприклад, усі атоми головної підгрупи першої групи H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr мають на зовнішньому рівні по одному s-електрону; усі атоми елементів головної підгрупи другої групи Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra – по два s-електрони (це s-елементи); атоми елементів головної підгрупи третьої групи B, Al, Ga, In, Tl – два s-електрони і один p-електрон; атоми елементів головної підгрупи четвертої групи C, Si, Ge, Sn, Pb – два s-електрони і два p-електрони (тобто зовнішній енергетичний рівень цих атомів має однакову конфігурацію $s^2 p^2$). Конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів головної підгрупи п'ятої групи – $s^2 p^3$, головної підгрупи шостої групи – $s^2 p^4$, головної підгрупи сьомої – $s^2 p^5$, головної підгрупи восьмої – $s^2 p^6$. Відповідно елементи головних підгруп III-VIII груп називаються p-елементами і належать до p-електронного сімейства. Елементи побічних підгруп належать до d-електронного сімейства. Елементи, що йдуть за Лантаном (лантаніди) і за Актинієм (актиноіди), належать до f-електронного сімейства.

Хімічна природа елемента обумовлюється здатністю його атома віддавати і приєднувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена ***енергією іонізації атома і енергією спорідненості до електрона.***

Енергією іонізації називають кількість енергії, що необхідна для відриву електрона від атома, який знаходиться в незбудженому стані. ***Спорідненістю до електрона*** називають енергетичний ефект процесу

приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його у негативно заряджений іон. Енергія іонізації є мірою металічних і у першому наближенні відновних властивостей елементів. Енергія спорідненості до електрона є мірою неметалічних і непрямих оксидаційних властивостей елементів. Найбільш повну характеристику металічних і неметалічних властивостей елементів, а також здатності атома даного елемента до відтягування на себе електронної густини у порівнянні з іншими елементами сполуки дає величина, що називається **електронегативністю (ЕН)**. Електронегативність атома може визначатися як арифметична напівсума його енергії іонізації та спорідненості до електрона. Чим більше ця величина, тим у більшій ступені елемент проявляє неметалічні властивості. Електронегативність має розмірність енергії. Користуватися її абсолютними значеннями незручно. Якщо прийняти електронегативність Літію за одиницю і порівняти з нею електронегативність інших елементів, то можна отримати прості і зручні для співставлення величини (табл. 1).

Таблиця 1

Відносні електронегативності елементів

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

У межах головних підгруп зверху донизу енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона та електронегативність зменшуються, таким чином, у головних підгрупах зверху донизу збільшуються металічні властивості елементів, основні властивості гідроксидів і відновні властивості відповідних сполук.

У періодах зліва направо енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона і електронегативність збільшується. У періодах зліва направо відбувається поступове зменшення металічних і зростання неметалічних властивостей.

Найактивніший неметал – Флуор, він є найбільш сильним окисником; найактивніші метали – Рубідій, Цезій, Францій, вони є найбільш сильними відновниками, а їх гідроксиди – найсильніші основи.

Номер групи, в якій знаходиться елемент, дорівнює значенню вищого ступеня окисації його атома. Такого ступеня окисації можуть досягати не всі елементи даної групи (наприклад, Оксиген, Флуор). Для деяких елементів (Купрум, Аргентум, Аурум) відомі сполуки, в яких вони проявляють ступінь окисації більший, ніж номер групи. Для неметалів нижча ступінь окисації відповідає числу електронів, які атому необхідно приєднати для утворення стійкої восьмиелектронної конфігурації. Так, для р-елементів VII, VI, V і IV груп вона дорівнює відповідно -1, - 2, - 3, - 4.

Форма і властивості сполук, що утворені даним елементом, визначає ступінь окисації його атомів. Так, наприклад, формула селенової кислоти H_2SeO_4 аналогічна формулі сульфатної кислоти H_2SO_4 . Властивості оксидів і гідроксидів залежать від ступеня окисації елементів, що їх утворюють. Якщо даний елемент проявляє змінну ступінь окисації, то із її збільшенням властивості останніх змінюються від основних через амфотерні до кислотних.

3. Основні типи і характеристики хімічного зв'язку. Гібридизація атомних орбіталей і просторова конфігурація молекул.

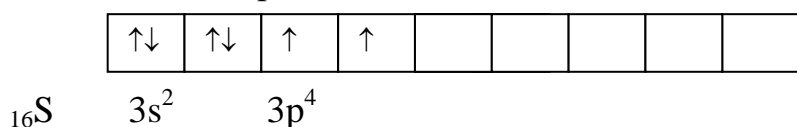
При взаємодії атомів між ними виникає *хімічний зв'язок*, що приводить до утворення стійких багатоатомних систем – молекул, молекулярних іонів, кристалів.

Причина виникнення хімічного зв'язку обумовлена тим, що утворення молекул супроводжується виграшем енергії.

Розпізнають *ковалентний, іонний і металічний зв'язки*. Для опису хімічних зв'язків у наш час найбільше поширення одержали методи – *метод валентних зв'язків* (ВЗ) і *метод молекулярних орбіталей* (МО). В основі цих методів лежать уяви квантової механіки.

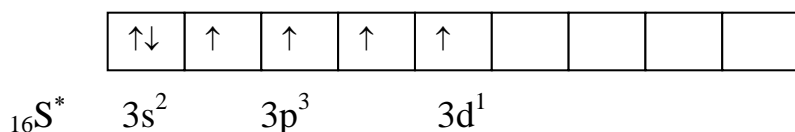
Зв'язок, що утворений загальними електронними парами, називають *ковалентним*. Це зв'язок двоцентровий, двоелектронний. **Основні властивості ковалентного зв'язку:** насичуваність, напрямленість, поляризованість. Насичуваність ковалентного зв'язку пояснюється наявністю у атома того чи іншого елемента певного числа неспарених електронів. Валентність, що визначається загальним числом неспарених електронів у атомі, або числом неспарених електронів, що утворюються при послідовному збудженні атома, називають *спін-валентністю*.

В атомах більшості елементів число валентних електронів може змінюватися у залежності від того, знаходиться атом у нормальному або збудженому станах. Наприклад, атом Сульфуру може проявляти змінну валентність. Схема розподілу електронів зовнішнього рівня атома Сульфуру по квантовим коміркам має вигляд:

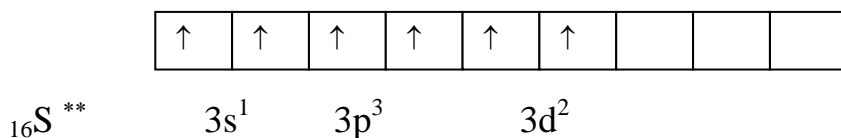


Число неспарених електронів 2, валентність 2.

Атоми Сульфуру мають вільні d-орбіталі, для них можливі збуджені стани, що супроводжуються переходом одного 3p- і одного 3s-електронів на d-підрівень із збільшенням числа валентних електронів:

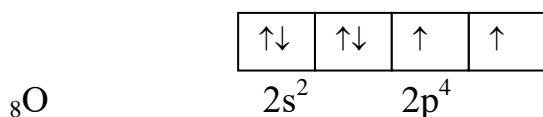


Число неспарених електронів 4, валентність 4.



Число неспарених електронів 6, валентність 6.

На відміну від атома Сульфуру в атомі Оксигену як елемента другого періоду відсутній d-підрівень, збудженого стану немає. Схема розподілу електронів зовнішнього рівня атома Оксигену:



Число неспарених електронів 2, валентність 2

Напряменість ковалентного зв'язку обумовлена тим, що електронні хмари атома мають певну конфігурацію і розташування в просторі.

Метод валентних зв'язків передбачає участь в утворенні ковалентних зв'язків не тільки “чистих” атомних орбіталей, але й “змішаних”, так званих гібридних атомних орбіталей. При гібридизації первісна форма і енергія орбіталей (електронних хмар) взаємно змінюються і утворюються орбіталі нової однакової форми і однакової енергії. Число гібридних орбіталей дорівнює числу вихідних.

Наприклад, при змішуванні однієї s- і однієї p-орбіталі відбувається sp-гібридизація, за рахунок якої утворюється дві так звані q-орбіталі, що розташовані під кутом 180^0 . При змішуванні однієї s-орбіталі і двох p-орбіталей (sp^2 -гібридизація) утворюється три гібридних q-орбіталі, що розташовані в одній площині під кутом 120^0 . При sp^3 -гібридизації утворюється чотири q-орбіталі, що розташовані під кутом $109^028'$ (тетраedr), а при sp^3d^2 -гібридизації – шість q-орбіталей, що розташовані під кутом 90^0 (октаedr).

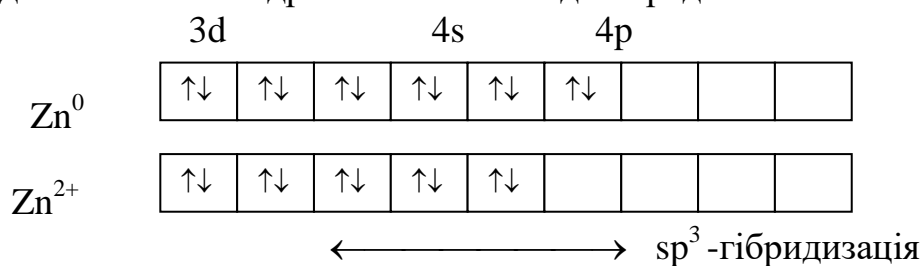
Поляризуємість ковалентного зв'язку пояснюється різною електронегативністю атомів, що утворюють молекулу. Електронна хмара зв'язку (електронна пара) зміщується до більш електронегативного атома, і у молекулі відбувається зміщення центрів ваги позитивних і негативних зарядів. Такі молекули називають диполями. Відстань між центрами ваги позитивних і негативних зарядів називають довжиною диполя. Полярність молекули, як і

полярність зв'язку, оцінюють величиною її дипольного моменту, що являє собою добуток довжини диполя на абсолютне значення заряду : $\mu = l \cdot e$.

Чим більше різниця в електронегативності двох елементів, тим більш полярний хімічний зв'язок між їх атомами. Іонний тип зв'язку можна розглядати як крайній випадок полярного зв'язку. Так, при взаємодії лужних і лужно-земельних металів із типовими неметалами (наприклад, з галогенами) утворюються сполуки (галогеніди), що відносяться до сполук з іонним типом зв'язку (NaCl, CsF тощо). Зв'язок такого типу здійснюється в результаті взаємного електростатичного притягання протилежно заряджених іонів. При цьому слід мати на увазі, що навіть у таких сполуках не відбувається повного відокремлювання негативного і позитивного зарядів, тобто повного переходу від одного атома до другого.

За способом перекривання електронних хмар розпізнають σ -, π - та δ -зв'язки. Якщо перекривання електронних хмар йде вздовж лінії, що з'єднує центри взаємодіючих атомів, то такий зв'язок називають **σ -зв'язком**. Якщо перекривання електронних хмар йде перпендикулярно лінії, що з'єднує ядра атомів по обидві боки від неї, то зв'язок називають **π -зв'язком**. Якщо d-електронні хмари, що розташовані у паралельних площинах, перекриваються всіма чотирма пелюстками, то такий зв'язок називають **δ -зв'язком**. У молекулах, що містять подвійні та потрійні зв'язки, є π - та σ -зв'язки.

Ковалентний зв'язок може утворюватися також за донорно-акцепторним механізмом. Зв'язок, що здійснюється за рахунок неподіленої електронної пари однієї з частин (донора) і вільної квантової ячейки іншого атома (акцептора), називають **донорно-акцепторним або координаційним**. Розглянемо утворення складного комплексного іона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Zn – d-елемент. Будова зовнішнього і передостаннього d-підрівня атома Zn і двозарядного іона Zn^{2+} має вигляд:



Кожна з чотирьох молекула амоніаку дає по одній неподіленій парі електронів (NH_3), які займають чотири гібридні sp^3 -орбіталі Zn^{2+} . Комплекс має тетраедричну будову. Zn^{2+} – акцептор, Нітроген молекул амоніаку – донор.

Між деякими молекулами виникає **водневий зв'язок**. Він обумовлений тим, що атом Гідрогену, що хімічно зв'язаний в одній молекулі з атомом елемента з високою електронегативністю (наприклад, Флуору, Оксигену, Нітрогену), може з'єднуватися ще з атомом цього ж елемента або іншим подібним атомом з другої молекули. Водневий зв'язок позначається пунктиром, наприклад, $\text{H-F} \cdots \text{H-F} \cdots \text{H-F}$. Водневий зв'язок займає проміжне положення електростатичним притяганням і донорно-акцепторною взаємодією, він менш міцний, ніж звичайний хімічний, але впливає на багато властивостей речовин.

Наприклад, є причиною асоціації молекул води, фтороводню, оцтової кислоти, що утруднює їх відрив один від одного і є причиною аномально високих температур плавлення і кипіння цих речовин.

Вчення про хімічний зв'язок - центральна проблема сучасної хімії. Не знаючи природи взаємодії атомів у речовині, не можна зрозуміти причини різноманіття хімічних сполук, їх властивостей, будови і реакційної здатності. За звичайними умовами атоми і молекули не існують індивідуально. Вони завжди складають лише частини високої організації речовини, що практично приймає участь у хімічних перетвореннях.

4. Хімія елементів.

s-Елементами називають елементи періодичної системи, які мають будову зовнішнього енергетичного рівня ns^{1-2} , де n – головне квантове число. Вони об'єднуються у s -електронне сімейство, яке поділяють на ns^1 – (підгрупа ІА) та ns^2 – елементи (підгрупа ІІА). Гідроген і Гелій відрізняються від типових s -елементів і більш близькі до p -елементів VII та VIII підгруп, тому їх властивості звичайно розглядають при огляді властивостей елементів цих підгруп.

s -Елементи ІА-підгрупи називають *лужними металами*. Вони мають на зовнішньому рівні один електрон і віддають його при хімічних реакціях, таким чином, вони є активними відновниками. При збільшенні порядкового номера елемента відбувається збільшення атомного радіуса і зменшення енергії іонізації, відновлювальна активність лужних металів зростає зверху донизу в головних підгрупах періодичної системи Д.І.Менделєєва.

При взаємодії з киснем повітря тільки літій утворює оксид Li_2O ; натрій – пероксид Na_2O_2 ; останні лужні метали – супероксиди MeO_2 , оксиди добувають непрямим шляхом. Лужні метали з водою утворюють гідроксиди (луги) і водень. Усі гідроксиди лужних металів є сильними основами і добре розчиняються у воді.

Елементи ІІА-підгрупи на зовнішньому енергетичному рівні мають два спарених електрони, один з яких при збудженні переходить на p -орбіталь, таким чином, валентність атомів досягає II. Радіуси атомів ІІА-підгрупи менше, ніж у лужних металів, а енергія іонізації відповідно більше, відновлювальні властивості також, як у лужних металів, збільшуються зверху донизу у періодичній системі Д.І.Менделєєва.

Перші два елементи підгрупи – Берилій і Магній – відрізняються за своїми властивостями від інших елементів. Берилій за властивостями наближується до Алюмінію, оксид і Берилій гідроксид амфотерні. Берилій окиснюється киснем лише з поверхні, не реагує з водою. Магній взаємодіє з водою лише при нагріванні, його гідроксид є основою середньої сили. Останні елементи ІІА-підгрупи при взаємодії з киснем утворюють оксиди MeO , які при розчиненні у воді утворюють луги, у зв'язку з чим метали ІІА-підгрупи, починаючи з Кальцію, називають *лужно-земельними*. Розчинність і основні

властивості гідроксидів лужно-земельних металів зростають зверху донизу в групі у періодичній системі Д.І.Менделєєва.

5. Мінеральні речовини. Макро- та мікроелементи. Токсичні елементи. Шляхи покращення мінерального складу харчових продуктів.

Багато елементів у вигляді мінеральних солей, іонів, комплексних сполук і органічних речовин входять до складу живої матерії і є незамінними нутрієнтами, які повинні щоденно застосовуватися з їжею. Роль мінеральних речовин в організмі різноманітна.

Мінеральні речовини поруч з білками, вуглеводами і вітамінами є життєво важливими для побудови хімічних структур живих тканин, для біохімічних і фізіологічних процесів, що лежать в основі життєдіяльності організму. В більшості випадків складають 0,7-1,5% їстівної частини харчових продуктів. Мінеральні речовини не володіють енергетичною цінністю, як білки, жири і вуглеводи, проте без них неможливе життя людини. Вони відіграють основну роль в забезпеченні постійності осмотичного тиску, що є необхідною умовою для життєдіяльності клітин і тканин. З ними пов'язані процеси кровотворення і згортання крові. Крім того, вони входять до складу або активізують дію ферментів, гормонів, вітамінів і, таким чином, приймають участь в усіх видах обміну речовин.

Терміновий дефіцит або, навпроти, надлишок мінеральних речовин веде до порушення обміну речовин і захворювання живого організму.

В залежності від кількості мінеральних речовин в організмі людини і продуктах харчування їх поділяють на **макро- та мікроелементи**. Так, якщо масова частка елемента в організмі перевищує $10^{-2}\%$, то його слід вважати **макроелементом**. Частка **мікроелементів** в організмі становить $10^{-3} - 10^{-5}\%$. Якщо вміст елемента нижче ніж $10^{-5}\%$, його вважають **ультрамикроелементом**.

Серед s-елементів до макроелементів відносять атоми Калію, Натрію, Кальцію, Магнію. Серед s-елементів до мікроелементів відносять атоми Стронцію, Літію, Барію та ін.

Літій зменшує вміст холестерину в крові, знижує артеріальний тиск. Недостатня кількість Літію сприяє розвитку психозів, шизофренії. Солі Літію викликають деяке збільшення хронічної коронарної недостатності, при церозі і первинному ракові печінки.

Натрій – це важливий міжклітинний і внутрішньоклітинний елемент, який приймає участь у створенні необхідної стабільності крові, він регулює кров'яний тиск, водний обмін, активізує травні ферменти, регулює діяльність нервових і м'язових тканин. Потреба людини – 4 – 6 г атомів Натрію на добу, що відповідає 10 – 15 г кухонної солі. Харчові продукти раціону не забезпечують потребу людини в Натрії, тому їжу підсолюють. Найбільше Натрію міститься (мг/100 г) в житньому хлібі – 701, в сирах – 606, в яйцях – 143, в молоці – 51. Надлишок Натрію перевантажує нирки, серце, підвищує кров'яний тиск, тому не слід вживати його більше 4 г на добу.

Калій – іони проявляють сечогінні властивості. Калій регулює кислотно-лужну рівновагу в крові. Він приймає участь в системі нервових імпульсів, активізує роботу деяких ферментів. Вважається, що Калій має захисні властивості проти небажаної дії надлишку Натрію і нормалізує тиск крові. Калій – підвищує тонус м'язів серця, регулює виділення води з організму, збуджує органи кровообігу. Добова потреба людини – 2 – 3 г Калію. Багато Калію міститься (мг/100 г) в сушених абрикосах (курага) – 1780, в квасолі – 1144, в картоплі – 429, в м'ясі воловому – 338, в яблуках – 248.

Кальцій в продуктах міститься у вигляді хлористих, фосфорно- і щавлевокислих солей, сполучень з жирними кислотами і білками. Він утворює структурну основу кісткового скелету, впливає на проникність клітинних мембран, стискує стінки судин, приймає участь в процесах згортання крові. Впливає на нервово-м'язову збудженість, кислотно-основну рівновагу, функцію ендокринних залоз, активізує ряд ферментів, сприяє протизапальній дії. Добова потреба дорослої людини становить 800 мг Кальцію. Джерелами Кальцію для організму людини є молоко, кисломолочні напої, сир твердий, жовток яйця, горох, соєві крупи, квасоля, морква, петрушка, маслини, мигдаль, білокачанна та цвітна капуста, салат, шпинат. Найбільше атомів Кальцію містять (мг/100 г) кисломолочні сири – 140, молоко – 118, крупи вівсяні – 65. Засвоєння Кальцію організмом людини підвищується за збільшення вмісту в їжі білка і лактози, а знижується за рахунок щавлевої кислоти, яка утворює з Кальцієм важкорозчинні солі, а також за надлишку жиру і фітину, які ускладнюють утворення необхідної кількості розчинних солей Кальцію.

Магній є активним каталізатором ферментативних процесів, приймає участь у вуглеводному обміні, побудові кісток та зубів, регулює нормальну збудливість нервової системи. В організмі він тісно пов'язаний з обміном Кальцію і Фосфору. Частина Магнію міститься в кістках, а друга – у вигляді іонів усередині клітин. Добова потреба людини – 400 мг. Надлишок Магнію знижує засвоюваність Кальцію. Оптимальним між Кальцієм і Магнієм є співвідношення 1:0,5. Джерелом Магнію для людини є хліб та круп'яні вироби. Значну кількість Магнію містять горіхи та овочі.

p-ЕЛЕМЕНТИ

До ***p-сімейства*** відносять елементи, в яких останній валентний електрон займає *p*-підрівень зовнішнього рівня. Тобто, елементи, що стоять у головних підгрупах III-VIII груп періодичної системи Д.І.Менделєєва, є *p*-елементами і загальна електронна формула їх ns^2np^{1-6} , де *n* – головне квантове число.

Найважливіші властивості елементів – валентність, окисно-відновна здатність, металічний і неметалічний характер – обумовлюються будовою їх атомів. Із збільшенням порядкового номера елемента в періоді зростає енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона і електронегативність у *p*-елементів. У підгрупах *p*-елементів зверху донизу константи зменшуються, тому що із збільшенням числа електронних шарів розміри атомів, як правило, збільшуються, і зовнішні валентні електрони знаходяться далі від позитивного ядра.

Валентні електрони *p*-елементів розташовані на зовнішньому енергетичному рівні, при цьому максимальна валентність дорівнює сумі зовнішніх *s*- і *p*-електронів і визначає номер групи елемента (виключення – Нітроген, Флуор, Оксиген).

Більшість *p*-елементів відноситься до неметалів, тому що на зовнішньому рівні у них знаходиться три і більше електронів. Такі елементи, як Al, Ge, Pb, Sb, Bi та ін. умовно розглядають як металічні, хоч вони зберігають багато властивостей неметалів.

Валентність *p*-елементів при утворенні гідрогенових сполук відповідає числу електронів, які необхідно приєднати до атома для завершення стійкої 8-електронної зовнішньої оболонки.

При зростанні порядкового номера *p*-елементів у межах групи зверху донизу неметалічні властивості зменшуються, а металічні зростають, отже, основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються, а кислотні зменшуються. Якщо *p*-елемент проявляє змінний ступінь оксидації, то із зростанням ступеня оксидації збільшуються кислотні властивості його оксидів і гідроксидів.

Атоми *p*-елементів проявляють змінну валентність, при цьому для атомів, що належать до парних груп періодичної системи Д.І.Менделєєва, вона - парна, а у непарних групах – непарна. Це явище пояснюється розпарюванням *p*-електронів при збудженні. На відміну від елементів *s*-(крім Гідрогену), *d*-сімейств, що проявляють здебільшого відновні властивості, *p*-елементи можуть проявляти окисно-відновну двоїстість, тому що вони мають на зовнішньому рівні від трьох до восьми електронів. У зв'язку з цим більшість *p*-елементів схильна до реакції диспропорціювання, де один і той же елемент є окисником і відновником. Для кислот, утворених *p*-елементами, у проміжному ступені оксидації також характерна реакція диспропорціювання.

Серед *p*-елементів до макроелементів відносять атоми Карбону, Нітрогену, Фосфору, Хлору, Оксигену, Сульфуру. Серед *p*-елементів до мікроелементів відносять атоми Кремнію, Йоду, Броду, Фтору, Алюмінію, Селену.

Атоми **Карбону** входять до складу усіх тканин і клітин у формі білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів.

Атоми **Нітрогену** – складова частина амінокислот, білків, вітамінів, гормонів.

Фосфор відіграє значну роль в обміні речовин, бере участь у побудові кісткової тканини, зубів, входить до складу нуклеїнових кислот, коферментів, фосфоліпідів, які є основними компонентами клітинних мембран. Додова потреба становить приблизно 1200 мг Фосфору. Основним джерелом Фосфору є молоко та хліб. Атоми Фосфору містять сир голландський – 544 мг/100 г, квасоля - 541мг/100 г, крупа вівсяна – 360 мг/100 г, печінка волова – 342 мг/100 г. Багато Фосфору міститься в рибі, м'ясі, квасолі, горосі. Треба мати на увазі, що надлишок атомів Фосфору в організмі призводить до втрати кістками атомів Кальцію, а надлишок атомів Кальцію – призводить до сечокам'яної хвороби. Оптимальним між атомом Кальцію і атомом Фосфору є співвідношення 1:1,5.

Атоми **Алюмінію** впливають на ферментативні процеси, розвиток тканин, на обмін атомів Фосфору.

Оксиген належить до числа найважливіших елементів, становить основу живих систем. Окиснення Оксигеном поживних речовин – вуглеводів, білків, жирів є основою джерела енергії, необхідної для роботи органів і тканин живих організмів.

Сульфур життєво необхідний макроелемент, входить до складу багатьох біологічних молекул – білків, амінокислот, гормонів, вітамінів. Людині на добу потрібно 1 г атомів Сульфору, що задовольняється білоквмісними харчовими продуктами (м'ясо, риба, яйця).

Атоми **Селену** в комплексі з будь-якою кислотою входять до складу активних центрів декількох ферментів, які можуть захищати клітини від руйнівної дії органічних пероксидів та H_2O_2 .

Галогени у вигляді різних сполук входять до складу тканин людини і тварин. Атоми Хлору та Йоду є незамінними елементами, останні галогени є постійними складовими частинами тканин.

Хлор – макроелемент, разом з атомами Натрію забезпечує утворення хлоридної кислоти соку шлунку, регулює тиск крові. Добова потреба людини – 2 г, але з сіллю його надходить 6 – 9 г, що шкодить організму. Тому в багатьох випадках рекомендують використовувати кухонну сіль в обмеженій кількості. Порівняно багато атомів Хлору міститься (мг/100 г) в сирах – 880, в яйцях – 106, в молоці – 106, в м'ясі воловому - 76.

Флуор – це мікроелемент, необхідний для формування зубів. Брак атомів Фтору викликає їх карієс, а надлишок – плямистість емалі і дистрофію. Людина отримує на добу з водою 1 – 1,5 мг атомів Флуору, з їжею – 0,23 – 0,35 мг. Там, де вміст атомів Фтору в воді становить 0,7 і менше мг/дм³, – поширюється хвороба зубів – так званий карієс. Вивчаючи хімічний склад здорових та уражених зубів, вчені помітили, що при карієсі майже наполовину менше атомів Флуору в зубах. Людина отримує на добу з водою 1 – 1,5 мг атомів Флуору, з їжею – 0,23 – 0,35 мг.

Атоми **Йоду** – беруть участь в утворенні гормону щитовидної залози. При їх нестачі розвивається зобна хвороба. Добова потреба людини – 100 – 260 мкг. Атоми Йоду містяться в рослинних і тваринних продуктах морських районів. На кількість атомів Йоду в продуктах впливає їх вміст у ґрунті території, з якої збирався урожай. У випадку продуктів, бідних на атоми Йоду, щоб попередити захворювання на зоб, застосовують йодовану сіль.

Земна поверхня містить $3 \cdot 10^{-3}$ процентів атомів **Брому**. А на поверхні в ґрунтах його трохи менше – $2 \cdot 10^{-4}$ процентів. У повітрі атомів Брому більше порівняно з іншими мікроелементами. Рослини мають здатність вбирати бром із зовнішнього середовища, тому концентрація цього мікроелемента в наземних рослинах на півпорядка вища, ніж у ґрунтах, а в морських водоростях майже на півтора порядку більше, ніж у морській воді. В організм людини атоми Брому надходять переважно з харчовими продуктами тваринного походження, які містять його більше, ніж продукти рослинного походження.

Організм дорослої людини потребує цього елемента 2,0 – 3,0 мг на добу.

При різних патологічних станах організму, коли порушується нормальне співвідношення між процесами збудження та гальмування в корі мозку, атоми Бром у нормалізують діяльність кори і нервової системи в цілому.

Плюмбум, Станум – ультрамікроелементи. В продукти харчування ці елементи потрапляють з різних джерел, наприклад, атоми Плюмбуму – від посуду, припоїв, обладнання, газів автотранспорту; атоми Стануму – від полуди металевих банок. Атоми Плюмбуму і Стануму містяться в деяких продуктах переважно тваринного походження в кількості: Атоми Плюмбуму – 0,05 – 0,1 мг/кг, атоми Стануму – в тих же продуктах в кількості 0,003 - 0,006 мг/кг. В таких пропорціях вони не шкодять організму людини.

***d*-ЕЛЕМЕНТИ**

Загальна електронна формула елементів *d*-сімейства $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, де *n* - головне квантове число. ***d*-Елементи** складають побічні підгрупи періодичної системи Д.І.Менделєєва, їх називають ***перехідними***. Усі 32 елементи цього сімейства є метали, тому що їх атоми на зовнішньому енергетичному рівні містять один або два електрони (за виключенням Паладію). Внаслідок цього атоми перехідних елементів мають порівняно невисокі потенціали іонізації і у сполуках, як і *s*-елементи, проявляють тільки позитивні ступені оксидації. Однак між металами головних і побічних підгруп є і суттєва різниця: для утворення хімічних зв'язків атоми перехідних елементів можуть використовувати не тільки зовнішній електронний шар (як *s*-елементи), але також й *d*-електрони і вільні *d*-орбіталі передостаннього шару. Тому для більшості *d*-елементів характерний цілий ряд ступенів оксидації, кислотно-основних і окисно-відновних властивостей.

Серед *d*-елементів до мікроелементів відносять атоми Феруму, Кобальту, Купруму, Хрому, Цинку, Молібдену, Мангану, Ніколу.

Хром входить до складу рослинних і тваринних організмів. **Молібден** входить до складу різних ферментів. **Манган** входить до складу неорганічних сполук організму. **Ферум** міститься у тканинах рослин і тварин. **Кобальт** входить до складу вітаміну В₁₂. **Купрум** – необхідний мікроелемент живих організмів.

Основна кількість атомів **Феруму** надходить в організм людини з продуктами рослинного походження. Добова потреба дорослої людини становить 13 – 15 мг, а під час росту організму та при вагітності підвищується. Неорганічні солі двовалентного Феруму при надходженні в шлунково-кишковий тракт добре вбираються, а атоми Феруму, що входять в органічні комплекси, проникають через стінки кишечника тільки після їх руйнування. Участь атомів Феруму в обміні речовин надзвичайно різноманітна. Включаючись у молекулу складного органічного комплексу, що носить назву порфірину, Ферум перетворює його у високоактивну в фізіологічному відношенні сполуку-гем. Вступаючи у зв'язок з білком-глобіном, він утворює дихальний пігмент крові – гемоглобін, який забезпечує постачання кисню для всіх клітин організму. За добу в організмі людини синтезується 8 г гемоглобіну. Атоми Феруму входять до складу таких ферментів як каталаза і пероксидаза,

що каталізують процес розкладу токсичного для клітин організму гідроген пероксиду, який утворюється в процесі обміну речовин в тканинах організму.

Якщо в організм надходить недостатня кількість атомів Феруму, то розвивається так звана аліментарна (харчова) ферумодефіцитна анемія. Ознаками цієї хвороби є зниження вмісту червоних кров'яних тілець (еритроцитів) та гемоглобіну в крові. Хвороба легко піддається лікуванню. Досить ввести в організм хворого солі Феруму – і людина видужує. В таблиці 2 наведена кількість атомів Феруму в різних продуктах.

Таблиця 2

Кількість атомів Феруму в продуктах
(мг% в сирій сировині)

Хліб пшеничний	0,9	Салат	0,5
Хліб житній	1,6	Яблука	0,4
Квасоля	7,9	Груші	0,3
Горох	5,7	Чорнослив сухий	2,5
Картопля	0,7	Виноград	0,7
Капуста	0,9	Ізюм	2,8
Морква	0,5	Суниці	7,8

Кобальт входить до складу вітаміну В₁₂, який стимулює процеси утворення крові в організмі людини і тварин. У зв'язку з чим вітамін В₁₂ називають антианемічним вітаміном. В його молекулі є 4 – 4,5 % Кобальту. Більшість цього мікроелементу знаходиться в інших тканинах організму. Атоми Кобальту містяться у більшості харчових продуктів у різній кількості. З рослинних продуктів багаті на цей мікроелемент буряки, капуста, морква, червоний перець, зелень, цибуля, редиска, смородина. Особливо багато цього мікроелемента в горосі, трохи менше у вівсяних крупах та квасолі. Найбільше атомів Кобальту міститься в печінці тварин (у яловичій – 19,53 мкг%, в свинячій – 11,45 мкг%) та нирках. У рибі найбільше атомів Кобальту міститься в трісці і кеті. Вміст атомів Кобальту в молоці коливається від 0,88 до 1,67 мкг %.

Встановлено, що лише 70 – 80% атомів Кобальту, який надходить з харчовим раціоном, засвоюється організмом здорової людини. При нормальному харчуванні організм одержує 40 – 50 г атомів Кобальту на добу.

Атом **Мангану** необхідний для нормального перебігу різноманітних фізіологічних процесів у організмі людини. Атоми Мангану є складовою частиною ферментативних систем, складовою частиною всіх тканин організму. Впливають на білковий та вуглеводний обмін, на окисно-відновні процеси в організмі. Атоми Мангану підвищують обмін жирів і цим захищають печінку від відкладання жиру, беруть участь в процесі кровотворення, містяться в продуктах рослинного і тваринного походження (табл. 3).

Таблиця 3

Кількість атомів Мангану в продуктах
(мг % в сирій сировині)

Рисові висівки	6,0
Рис неполірований	0,78
Рис полірований	0,1
Печінка (волова)	0,298
Печінка (свиняча)	0,265

Найбільше атомів Мангану в кукурудзі, яблуках, чорній смородині, грушах та малині. В продуктах тваринного походження атомів Мангану небагато.

Атоми **Купруму** є необхідним елементом в метаболізмі людини, приймають участь в утворенні еритроцитів, визволенні атомів Феруму тканин і розвитку скелету, центральної нервової системи і з'єднувальної тканини. Під час довготривалого харчування лише молочними продуктами може розвинутих недокрів'я. Але якщо додати до їжі мікроконцентрацій солей Купруму, воно швидко минає.

Атоми Купруму активують утворення цитохромів і входять до складу цитохромоксидази. Іони Купруму та різні органічні комплекси атомів Купруму беруть участь у регуляції обміну речовин. Атоми Купруму каталізують процес утворення гемоглобіну, який входить до складу еритроцитів і прискорює транспортування кисню до клітин організму.

Атоми **Цинку**, входячи до складу певних білкових молекул, надають їм властивості ферментних систем, здатних каталізувати перебіг певних біохімічних перетворень та біохімічних процесів. Значно більша група ферментів активізується атомами Цинку. Активність їх може істотно змінюватися від концентрації атомів Цинку в тканинах організму.

Загальна кількість атомів **Молібдену** в організмі дорослої людини складає близько 7 мг. Вміст Молібдену у крові складає близько 0,5 мкг на 100 см³. Більш високі концентрації цього елемента були встановлені у людей, що проживають в регіонах, де ґрунт найбільш багатий сполуками цього металу.

Молібден є складовою частиною ряду ферментів, таких як ксантинооксидаза, альдегідоксидаза, сульфатоксидаза. Відомо, що Молібден гальмує розвиток карієсу.

Денна потреба в Молібдені складає 2 мкг на 1 кг ваги тіла.

Найбільш багаті Молібденом різні види овочів (наприклад бобові) та внутрішні органи тварин (табл. 4).

Таблиця 4

Кількість атомів Молібдену в продуктах
(мг % в сирій сировині)

Пшениця	68,5	Яблука	4,5
Картопля	25,3	Груші	13,5
Квасоля	108,4	Полуниці	10,0
Горох	76,3	Печінка (волова)	79,7

Малина	11,0	М'ясо (волове)	34,2
Капуста	15,7	Селезінка (волова)	34,1
Буряк	14,1	Яйце (куряче)	55,2
Суниці	8,1	Молоко(коров'яче)	8,3

В таблиці 5 наведено кількість макро- та мікроелементів, що необхідна для організму дорослої людини та дітей відповідно добових фізіологічних потреб встановлених для середньостатистичної людини та дитячого організму.

Таблиця 5

*Добове надходження елементів до організму людини
(в мг)*

Елемент	Дорослі	Діти
K	2000 – 5500	530
Na	1100 – 3300	260
Ca	800 – 1200	420
Mg	300 – 400	60
Zn	15	5
Fe	10 – 15	7
Mn	2,0 – 5,0	1,3
Cu	1,5 – 3,0	1
Mo	0,075 – 0,250	0,06
Cr	0,05 – 0,2	0,04
Co	близько 0,2 (вітамін B ₁₂)	0,001
Cl	3200	470
I	0,15	0,07
F	1,5 – 4,0	0,6
Se	0,05 – 0,07	-
PO ₄ ³⁻	800 – 1200	210
SO ₄ ²⁻	10	-

Питання для самоперевірки:

1. В якому періоді і в якій групі знаходяться елементи, атоми яких мають таку будову зовнішнього та передостаннього електронних шарів: а) $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; б) $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$?
2. До якого електронного сімейства відносяться ці елементи? Назвіть найвищий ступінь окисації.
3. Які функції виконують ці елементи у живому організмі?

**ЛЕКЦІЯ 3
РОЗЧИНИ. ОВР. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ**

План

1. Типи розчинів. Значення розчинів у виробництві. Хімічна теорія розчинів. Розчинність.

2. Способи визначення вмісту речовини в розчині.
3. Теорія електролітичної дисоціації. Регулювання рН харчових систем. Гідроліз солей.
4. Окисно-відновні реакції. Процеси, що відбуваються при зберіганні та переробці харчової сировини. Псування продуктів харчування.
5. Комплексні сполуки. Значення комплексних сполук в харчовій хімії.

Список рекомендованої літератури: 2,3,4,5,6

1. Типи розчинів. Значення розчинів у виробництві. Хімічна теорія розчинів. Розчинність.

Розчином називається гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів. Усякий істинний розчин включає розчинену речовину і розчинник, що рівномірно розподілені між собою у вигляді молекул або іонів з розміром часток 10^{-7} – 10^{-8} м. Розподіл компонентів розчину на розчинену речовину і розчинник умовно. Звичайно **розчинником** вважають той компонент, що у чистому вигляді знаходиться в тому агрегатному стані, що і розчин. Якщо ж агрегатні стани компонентів однакові, то **розчинником** вважається той компонент, що знаходиться в більшій кількості. В залежності від агрегатного стану розчини поділяються на газоподібні, рідкі і тверді, причому такий розподіл не залежить від агрегатного стану всіх компонентів розчину, а визначається агрегатним станом розчинника.

Наприклад, розчини газу в рідині і твердої речовини в рідині відносяться до рідких розчинів.

Дуже важлива залежність кількісного співвідношення між розчиненою речовиною і розчинником, що визначається **концентрацією** розчину. Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називаються **концентрованими**, а з малою – **розведеними**.

Коли розчин знаходиться в динамічній рівновазі з одним із компонентів розчину, він називається **насиченим**, а його концентрація відповідає розчинності цього компоненту.

Найчастіше під **розчинністю** мають на увазі масу розчиненої речовини в 100 г розчинника в насиченому розчині. Рідше розчинність виражають масовою часткою розчиненої речовини в розчині або молярною концентрацією.

Розчинення більшості твердих тіл супроводжується поглинанням теплоти (енергія, витрачена на руйнування кристалічних ґраток, більша за значенням, ніж виділяється при утворенні сольватів), тому при підвищенні температури розчинність зростає.

Об'єм системи при розчиненні твердих речовин змінюється незначно, тому розчинність практично не залежить від тиску.

Підвищення температури збільшує взаємну розчинність у системі рідина-рідина, а тиск помітно на неї не впливає.

Розчинення газів у воді – екзотермічний процес, тому підвищення температури знижує розчинність газу. При розчиненні газу в рідині об'єм системи зменшується, отже, підвищення тиску збільшує розчинність газу.

Найбільш важливий вид розчинів – **рідкі розчини**. Вони мають важливе значення у практичній діяльності людини. Так, процеси засвоєння їжі людиною і тваринами пов'язані з переводом поживних речовин у розчин. Розчинами є найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа). Багато різних виробництв пов'язано з використанням розчинів.

2. Способи визначення вмісту речовини в розчині.

Однією з характеристик любого розчину є його **концентрація**.

Концентрацією розчину називають вміст розчиненої речовини у певній масовій або об'ємній кількості розчину або розчиннику. Існують такі способи вираження концентрації розчинів: **масова частка, молярна, моляльна, молярна концентрація еквівалента, титр**.

1. Масова частка розчиненої речовини – це без розміру фізична величина, що дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до загальної маси розчину, тобто

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} 100\%,$$

де: ω – масова частка розчиненої речовини;

$m_{\text{речовини}}$ – маса розчиненої речовини;

$m_{\text{розчину}}$ – загальна маса розчину.

Масову частку звичайно виражають у частках одиниці або у відсотках. Масова частка у відсотках показує число грамів (одиниць маси) речовини, що міститься у 100 г (одиниць маси) розчину. Наприклад, масова частка розчиненої речовини – сульфатної кислоти – у воді дорівнює 5%. Це означає, що у розчині сульфатної кислоти масою 100 г міститься сульфатна кислота масою 5 г і вода масою 95 г.

2. Молярна концентрація $C(X)$ – відношення кількості розчиненої речовини у молях $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму (V) розчину, тобто

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \text{ або } C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V},$$

де: $C(X)$ – молярна концентрація частинок X ;

$n(X)$ – кількість речовини частинок X , що міститься у розчині;

V – об'єм розчину;

$m(X)$ – маса речовини X ;

$M(X)$ – молярна маса речовини X .

Основною одиницею вимірювання є моль/дм³.

Приклади запису молярної концентрації:

$C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Розчин, у 1 дм³ (літрі) міститься 1 моль розчиненої речовини, називають **молярним**. Якщо у 1 дм³ (літрі) розчину міститься 0,1 моль розчиненої речовини, то він називається децимолярним, 0,01 моль – сантимольним, 0,001 – мілімолярним. Молярна концентрація після чисельного значення звичайно позначається літерою М. Наприклад, 1М NaOH – молярний розчин Натрій гідроксиду, 1 дм³ такого розчину містить 1 моль речовини або 40г/моль = 40 г NaOH.

3. Моляльна концентрація $v(X)$ – відношення кількості розчиненої речовини у молях $n(X)$ до маси розчинника m .

$$v(X) = \frac{n(X)}{m},$$

де: $v(X)$ – моляльна концентрація частинок X ;

$n(X)$ – кількість речовини розчинених частинок X , моль;

m – маса розчинника, кг.

4. Молярна концентрація еквівалента $C(1/zX)$ – відношення кількості розчиненої речовини еквівалента $n(1/zX)$ у розчині до об'єму V розчину, одиниця вимірювання – моль/дм³.

$$C(1/z X) = \frac{n(1/z X)}{V},$$

де: $C(1/z X)$ - молярна концентрація еквівалента;

$n(1/z X)$ – кількість речовини еквівалента;

V - об'єм розчину, дм³.

Розчин, в 1 дм³ якого міститься 1 моль еквівалента розчиненої речовини, називають **нормальним**. Після чисельного значення звичайно застосовують скорочення n . Наприклад, 1н H₂SO₄. Молярна маса еквівалента кислоти, основи, солі не є постійною речовиною і залежить від реакції, в якій приймає участь кислота, основа, сіль.

5. Титр – це число грамів розчиненої речовини A , що міститься в 1 см³ (мл) розчину:

$$T_A = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \quad \text{або} \quad T_A = \frac{C(1/z A) \cdot M(1/z A)}{1000}, \text{ г/см}^3,$$

де: T_A – титр;

m – число грамів речовини A ;

V – об'єм розчину (см³).

При розв'язанні задач необхідно пам'ятати закон еквівалентів, який можна представити такою формулою:

$$C(1/z A) \cdot V(A) = C(1/z B) \cdot V(B)$$

При виконанні експериментальних робіт часто приходиться розраховувати концентрацію розчину, що утвориться при розведенні,

концентруванні або змішуванні двох розчинів. У цьому випадку зручно використовувати **правило змішування**:

$$\begin{array}{c}
 C_1 \quad \quad (C_3 - C_2) \\
 \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \quad C_3 \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 C_2 \quad \quad (C_1 - C_3)
 \end{array}$$

де C_1 і C_2 – концентрації вихідних розчинів, C_3 – концентрація кінцевого, $C_1 > C_3$, а $C_3 > C_2$.

Для масових способів вираження концентрації знаходимо:

$$\frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{для об'ємних:} \quad \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{V_1}{V_2}.$$

У випадку розведення розчину розчинником - C_2 приймається рівним нулеві.

При розв'язанні конкретних задач дуже часто приходиться переводити одні концентрації в інші. Для такого переведення можна скористатися комбінуванням загальних формул, що найчастіше викликає ускладнення через застосування в них різних одиниць маси, об'єму та інших. Тому можна скористатися наступним прийомом, наприклад, при перекладі мас.% у молярну концентрацію.

За визначенням, масовий відсоток – це маса розчиненої речовини в 100 г розчину:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
100 (г)	$m_1 = \omega_2$ (г)	(100- ω) г

За визначенням, молярна концентрація – це число молей розчиненої речовини в 1 дм³ розчину:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
1000 (мл)	$n = C_M$ (моль)	--

Для того, щоб одержати формулу перерахування, необхідно перейти до однакових одиниць виміру величин. Маса розчину дорівнює 1000· ρ (г), ρ – густина розчину – відношення маси розчину до його об'єму, а маса розчиненої речовини дорівнює $C_M \cdot M$ (г). Після цього можна записати:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
100 (г)	ω (г)	(100- ω), г
1000· ρ (г)	$C_M \cdot M$ (г)	--

Складається рівняння: $100 \cdot C_M \cdot M = 1000 \cdot \rho \cdot \omega$,

звідки
$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M}.$$

При перерахуваннях, зв'язаних з молярною концентрацією, заповнюється стовпчик для розчинника.

3. Теорія електролітичної дисоціації. Регулювання рН харчових систем. Гідроліз солей.

Залежно від типу хімічного зв'язку між атомами у речовинах, їхні розчини і розплави можуть проводити або не проводити електричний струм.

Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.

До електролітів належать солі, основи, кислоти, кристалічні ґратки яких побудовані з іонів. Речовини з ковалентним типом зв'язку між атомами не є електролітами.

У результаті дисоціації утворюються не іони, а сполучення іонів з молекулами розчинника (гідратовані іони). Наприклад, іон Гідрогену завжди зв'язаний у розчині з однією молекулою води, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ . Але в рівняннях електролітичної дисоціації для спрощення здебільшого пишуть тільки формули іонів.

Молекули води полярні. Кожний іон електроліту притягує до себе молекули води, які оточують його оболонкою і таким чином відтягують іони один від одного; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають поводити себе як самостійні частинки. Отже,

електролітична дисоціація — це розпад молекул електроліту на іони під впливом молекул полярного розчинника.

Кількісною характеристикою електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації (α).

Ступінь дисоціації α дорівнює відношенню кількості молекул, що розпались на іони, до загальної кількості молекул електроліту.

Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0—100 %). Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, температури, концентрації розчиненої речовини.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти поділяють на сильні, середні та слабкі. **Слабкими** називають електроліти, якщо їхній ступінь дисоціації в 0,1 н розчині менше 3 %, **сильними** — якщо α в 0,1 н розчині більше 30 %. До сильних електролітів належать майже всі солі, луки (крім NH_4OH), деякі кислоти (HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4); до слабких — більшість основ, амфотерні гідроксиди, чимало кислот (H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3). Електролітами середньої сили є деякі органічні і неорганічні кислоти (оксалатна $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, форміатна HCOOH , сульфатна H_2SO_3 , фосфатна H_3PO_4 за першою стадією дисоціації).

З розведенням розчину, тобто із зменшенням концентрації електроліту, ступінь дисоціації його збільшується, бо при цьому іони віддаляються один від одного і можливість зв'язування їх у молекули зменшується. Сильні електроліти, якщо розчин більш розбавлений, ніж 0,001 н, майже повністю дисоціюють, тобто α практично стає рівним 1.

У неполярних або малополярних розчинниках (бензол, етер) дисоціація на іони не спостерігається.

Розглянемо докладніше дисоціацію солей, кислот, основ.

Соли — сильні електроліти і дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку.

Кислоти дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену та аніонів кислотного залишку. Отже, згідно з теорією електролітичної дисоціації,

кислоти — це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням тільки одного виду катіонів — іонів Гідрогену.

Наявність у розчині іонів Гідрогену (протонів) зумовлює загальні властивості кислот. Дисоціація сильних кислот відбувається ступінчасто.

Дисоціація за першим ступенем відбувається завжди сильніше, ніж за другим.

Основи у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів і катіонів металу. Отже,

основами називаються електроліти, які під час дисоціації утворюють лише один вид аніонів — гідроксид-іони:

Багатокислотні основи, як і багатоосновні кислоти, дисоціюють ступінчасто.

Наявні в розчинах основ іони OH^- зумовлюють загальні властивості основ.

Дисоціація кислих солей відбувається практично повністю.

Процес дисоціації основних солей відбувається подібно до дисоціації кислих солей. На першій стадії сіль практично повністю розпадається на гідроксокатіони металу та аніони кислотного залишку. Гідроксокатіони здатні дисоціювати на катіони металу та гідроксильні групи незначною мірою.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, загальні властивості кислот зумовлені наявністю у їхніх розчинах іонів Гідрогену, а загальні властивості основ — гідроксид-іонів. Однак теорію електролітичної дисоціації не можна застосувати до всіх відомих хімічних реакцій, які відбуваються за участю кислот і основ. Так, кислоти й основи можуть реагувати між собою, не будучи дисоційованими на іони (наприклад, хлороводень з безводними лугами). Відомі також речовини, які проявляють властивості основ, хоча й не мають у своєму складі гідроксильних груп (взаємодія аміаку з хлороводнем).

Вода — дуже слабкий електроліт, який дисоціює лише частково, розпадаючись на гідроксид-іони OH^- та іони Гідрогену H^+ (протони):



Добуток концентрації іонів Гідрогену і концентрації гідроксид-іонів за сталої температури — величина стала. Вона називається іонним добутком води.

При температурі $22\text{ }^\circ\text{C}$ $I_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$. Значення іонного добутку води змінюється із зміною температури, бо з підвищенням температури дисоціація води збільшується. У чистій воді концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-іонів. Якщо до води додати розчин якої-небудь кислоти, тобто ввести додаткову кількість іонів Гідрогену, то стан іонної рівноваги води порушиться. Збільшення концентрації іонів Гідрогену веде до відповідного зменшення концентрації гідроксид-іонів; добуток же цих концентрацій залишається сталою величиною. Так, в $0,001\text{ M}$ розчині хлоридної

кислоти концентрація іонів Гідрогену дорівнює загальній концентрації кислоти ($\alpha \rightarrow 1$), тобто $[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Концентрацію гідроксид-іонів можна обчислити за рівнянням:

У розчинах лугів концентрація іонів Гідрогену значно менша від концентрації гідроксид-іонів. У 0,001 М розчині їдкою натру ($\alpha \rightarrow 1$) концентрація гідроксид-іонів дорівнює $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Тоді концентрація іонів Гідрогену буде $1 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³.

Таким чином, у **нейтральному** середовищі: $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; у **кислому** середовищі: $[H^+] > [OH^-]$, тобто $1 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-3} \dots$ моль/дм³. У **лужних** розчинах концентрації іонів Гідрогену менше за $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, тобто $[H^+] = 1 \cdot 10^{-8}, 1 \cdot 10^{-9}, 1 \cdot 10^{-10}, 1 \cdot 10^{-11}, 1 \cdot 10^{-12} \dots$ моль/дм³.

Значно зручніше оперувати не концентрацією гідроген-іонів, яка виражається малим дробовим числом, а показником ступеня концентрації іонів Гідрогену. На початку ХХ ст. було запропоновано концентрацію іонів Гідрогену виражати за степеневим показником, тобто як логарифм концентрації іонів Гідрогену, узятий з оберненим знаком, і позначати символом рН (так званий водневий показник): $pH = -\lg[H^+]$.

Аналогічно вміст гідроксид-іонів виражають через показник ступеня концентрації гідроксид-іонів - рОН: $pOH = -\lg[OH^-]$.

Водні розчини бувають кислі, нейтральні, лужні.

Для нейтрального водного розчину $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, $pH = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$.

Для кислого - $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($1 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-4}$ тощо), $pH = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$.

Для лужного розчину $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($1 \cdot 10^{-8}, 1 \cdot 10^{-9}, 1 \cdot 10^{-10}$ тощо), $pH = 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$.

Гідроліз солей

Гідроліз солей – це процес обмінної взаємодії іонів солі з водою, що приводить до утворення малодисоційованих продуктів і супроводжується зміною рН середовища.

Катіони K^{n+1} зв'язуються у розчині з молекулами води, що їх гідратують, донорно-акцепторним зв'язком; донором є атоми Оксигену (вони мають дві неподілені пари електронів), акцептором — катіони, що мають вільні валентні орбіталі. Чим більший заряд іона і чим менший його розмір, тим більшою буде поляризаційна дія на молекули води.

Аніони A^{n-} зв'язуються з молекулами H_2O водневим зв'язком. Якщо аніон має малий радіус і значний заряд, він може відірвати протон від молекули води — водневий зв'язок стає ковалентним, аніон увійде до складу молекули кислоти (або аніона типу HS^-, HCO_3^- тощо).

Залежно від сили впливу поляризації K^{n+} і A^{n-} на молекули H_2O результати будуть різними.

Ступінь поляризації гідратованих молекул води залежить від напруги електричного поля, в якому вони розміщуються навколо іона. Енергія зв'язку катіонів (Na^+, K^+ та ін.) високоактивних металів з іонами OH^- та аніонів

(NO_3^- , Cl^- , I^- та ін.) сильних кислот з іонами H^+ менша від енергії зв'язку H^+ і OH^- в молекулах води. Тому гідратація таких іонів солі обмежується тільки деформацією диполей молекул води без розщеплення на іони H^+ і OH^- . Катіони (NH_4^+ , Al^{3+} , Bi^{3+} та ін.) слабких основ і аніони (CO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} та ін.) слабких кислот, які утворюють розчинні солі, можуть розщеплювати молекули гідратованої води. При цьому відбувається хімічна реакція — катіони зв'язують іони OH^- води і виштовхують іони H^+ в розчин, а аніони — навпаки. В результаті гідролізу можуть утворюватися молекули слабких кислот і основ, аніони кислих солей або катіони основних солей. У більшості випадків гідроліз є оборотним процесом. При підвищенні температури і розведенні гідроліз посилюється. До реакції гідролізу вступають тільки ті солі, до складу яких входять іони слабкої кислоти або слабкої основи.

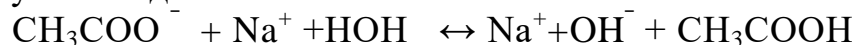
Солі, що складаються з аніонів сильних кислот та катіонів сильних основ (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ та ін.) при розчиненні у воді не гідролізують.

Солі, утворені аніонами слабких кислот і катіонами сильних основ, легко гідролізують, в результаті чого утворюються вільні гідроксид-іони.

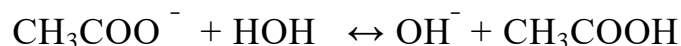
Розчини таких солей мають слабколужну реакцію. За величиною рН можна зробити висновок про ступінь гідролізу. Під час гідролізу цих солей солі одноосновних кислот розкладаються з утворенням кислоти, а солі багатоосновних кислот утворюють кислі солі. Наприклад, гідроліз натрій ацетату відбувається за таким рівнянням:



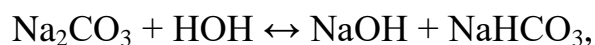
або в іонному вигляді:



Після скорочення іонів Na^+ в обох частинах рівняння воно матиме такий вигляд:



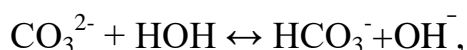
Таким чином, іони CH_3COO^- , як іони слабкої кислоти, взаємодіють з водою, відтягуючи від неї іон Гідрогену, і утворюють малодисоційовану ацетатну кислоту збільшуючи цим концентрацію гідроксид-іонів. Це й зумовлює гідроліз натрій ацетату і лужність розчину. Гідроліз натрій карбонату відбувається за таким рівнянням:



в іонному вигляді:



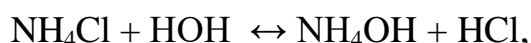
тобто



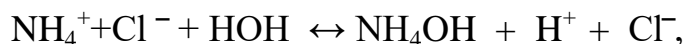
Таким чином, **рН водного розчину солі слабкої кислоти і сильної основи буде більше 7, тобто середовище лужне.**

Солі, що складаються з катіонів слабких основ і аніонів сильних кислот, гідролізують з утворенням основ (однокислотних) або основних солей.

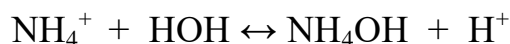
Наприклад, амоній хлорид гідролізує за такою схемою:



або в іонному вигляді:

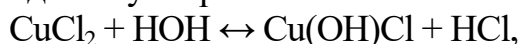


тобто



Причиною гідролізу є наявність у розчині катіонів слабкої основи, які мають велике споріднення до гідроксид-іонів. Під час реакції утворюється слабка основа і вивільнюються іони Гідрогену, які й зумовлюють кислу реакцію розчину: рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде тим меншим, чим слабша основа і більша концентрація солі.

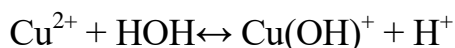
У випадку багатовалентних катіонів гідроліз солей майже повністю припиняється на перших стадіях з утворенням основних солей. Наприклад:



тобто



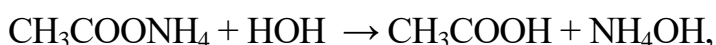
або



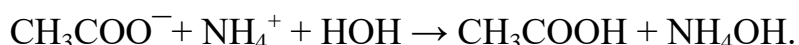
Отже, *рН водного розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде менше 7.*

Для солей слабких кислот і слабких основ характерний двосторонній гідроліз: з водою реагують і катіони, і аніони солі, які одночасно зв'язують іон H^+ і OH^- .

Реакція гідролізу амоній ацетату відбувається за такою схемою:



в іонному вигляді:



І катіони, і аніони реагують з водою. Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти і основи, які утворились, і частіше близькі до нейтральної.

Амоній ацетат має нейтральну реакцію, бо ацетатна кислота і амоній гідроксид дисоціюють майже однаково. А такі солі як Fe_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, як правило, у водних розчинах не існують – вони повністю гідролізовані.

Приклад. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей:

а) KNO_2 , б) ZnCl_2 , в) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

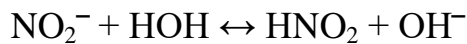
Розв'язання. а) *Гідроліз KNO_2 .*

При розчиненні у воді KNO_2 дисоціює на іони K^+ та NO_2^- . Ця сіль утворена слабкою кислотою HNO_2 та сильною основою KOH . Таким чином, гідроліз йде за аніоном слабкої кислоти NO_2^- .

Іони NO_2^- зв'язують водневі іони води, утворюючи слабодисоціюючі молекули HNO_2 . Іони калію не зв'язують гідроксильні іони води, тому що KOH сильна основа:



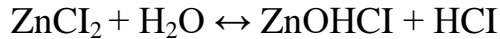
В іонно-молекулярній формі:



Накопичення іонів OH^- обумовлює лужне середовище, $\text{pH} > 7$.

б) Гідроліз ZnCl_2 .

Соли слабкої основи багатозарядного металу та сильної кислоти вступають до реакції гідролізу ступінчасто, в основному за першим ступенем з утворенням основної солі і кислоти:



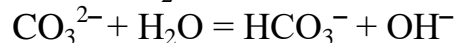
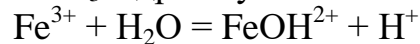
або в іонній формі



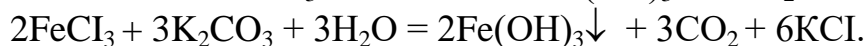
Утворення молекули $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не відбувається, тому що іон ZnOH^+ є більш слабким електролітом, ніж молекули $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

в) Гідроліз $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Соли, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою, гідролізують за катіоном та аніоном, їхні іони одночасно зв'язують іон H^+ і OH^- . Гідроліз йде глибоко. Реакція середовища залежить від відносної сили кислоти і основи. Таким чином, сіль FeCl_3 гідролізує за катіоном, а K_2CO_3 – за аніоном:

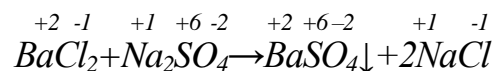


Якщо розчини солей знаходяться в одній посудині, то йде взаємне посилення гідролізу кожної з них, тому що іони H^+ та OH^- утворюють молекулу слабого електроліта H_2O . При цьому гідролітична рівновага зміщується вправо і гідроліз кожної солі йде до кінця з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та CO_2 (H_2CO_3). Рівняння реакцій:



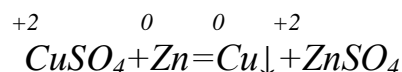
4. Окисно-відновні реакції. Процеси, що відбуваються при зберіганні та переробці харчової сировини. Псування продуктів харчування.

Хімічні реакції класифікують за зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин і продуктів реакції. До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступеня окиснення елементів, наприклад:

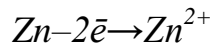


До другої — реакції, в яких ступінь окиснення елементів реагуючих речовин і продуктів реакції змінюється. Такі реакції називають **окисно-відновними**.

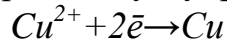
Зміна ступеня окиснення атомів елементів пов'язана з тим, що валентні електрони від одних атомів або іонів переходять до інших або зміщуються. Прикладом окисно-відновних реакцій може бути реакція витиснення металу з розчину його солі іншим металом:



Металічний цинк виступає в ролі відновника, бо його атоми переходять у стан позитивного іона



і передають свої валентні електрони іону Купруму(II)



Отже, іони Купруму виступають у ролі окисника.

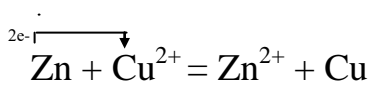
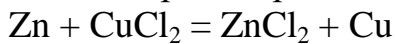
При складанні рівняння окисно-відновної реакції необхідно знати хімічні формули реагентів і продуктів реакції. Продукти реакції визначають дослідним шляхом: в деяких випадках їх можна передбачити, беручи до уваги властивості вихідних речовин. Якщо реакція відбувається в розчині, то в ній може брати участь вода.

Класифікація окисно-відновних реакцій

У реакціях окиснення-відновлення донор електронів (що віддає) і акцептор електронів (що приймає) можуть знаходитися у складі однієї речовини або у різних речовинах. В залежності від цього окисно-відновні реакції поділяють на:

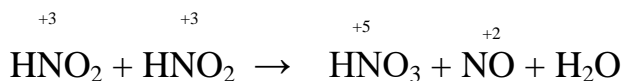
- **міжмолекулярні реакції:**

Атоми, що виконують функцію донора та акцептора електронів, знаходяться в різних речовинах.

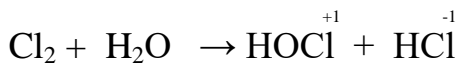


- **реакції диспропорціювання:**

Перехід електронів у даному типі реакцій здійснюється між *однаковими* елементами однієї речовини.



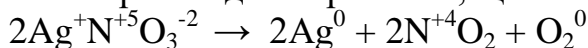
Ці елементи можуть знаходитися, як у зазначеному вище прикладі, у різних молекулах, так і в одній молекулі речовини.



Тому що реакції диспропорціювання передбачають перехід двох атомів з однакових ступенів окиснення в різні, ступінь окиснення елементів до реакції повинна бути проміжною, що дозволяє їм виступати в ролі як донора, так і акцептора електронів.

- **внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції:**

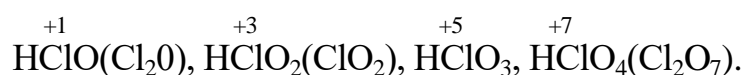
Перехід електронів у цих реакціях відбувається між атомами, що належать одній молекулі, у результаті чого утворюються більш прості речовини. Внутрішньомолекулярні реакції протікають, як правило, під час термічного розкладання речовин, що містять окисник і відновник.



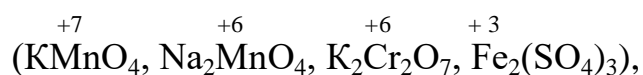
Відомо два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: **електронного балансу і іонно-електронний (метод напівреакцій)**. Основою обох методів є те, що в окисно-відновних процесах загальна кількість електронів, що віддає відновник, дорівнює загальній кількості електронів, що приєднує окисник.

Речовини, до складу яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення, називають окисниками.

До окисників відносять прості речовини: кисень, вільні галогени, сірку, бо вони мають велику електронегативність. Окисниками є різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення, такі, як

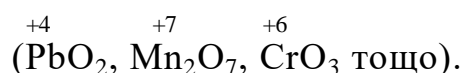


До активних окисників належать також нітратна кислота, концентрована сульфатна кислота, солі металів з вищими ступенями окиснення



пероксиди ($\overset{-1}{\text{Na}_2\text{O}_2}, \overset{-1/2}{\text{KO}_2}$),

оксиди металів з вищими ступенями окиснення



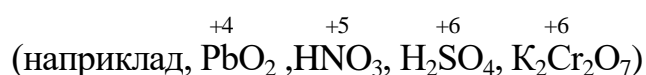
Речовини, що містять у своєму складі атоми, здатні віддавати електрони і підвищувати свій ступінь окиснення, називають відновниками.

До відновників належать вільні метали, бо вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим він і активніший відновник. Із сполук металів відновниками будуть ті, в яких той чи інший метал проявляє нижчий ступінь окиснення. Так, у ролі відновників можуть виступати



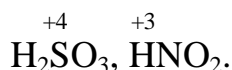
Відновниками можуть бути галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів -1 .

Речовини, що містять у своєму складі елементи з максимальним або мінімальним ступенями окиснення, можуть бути відповідно лише **окисниками**



або тільки **відновниками** ($\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}, \overset{-3}{\text{NH}_3}$).

Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення, можуть бути як окисниками (при дії більш активного, ніж вони, відновника), так і відновниками (при дії більш енергійного, ніж вони, окисника, наприклад,

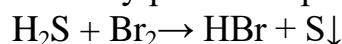


Окиснення завжди супроводжується відновленням. Один процес не може відбуватися без другого, тому що вони пов'язані лише з переміщенням матеріальних частинок — електронів, а не знищенням або створенням останніх. Ось чому в рівняннях окисно-відновних реакцій необхідно зрівнювати кількості відданих і приєднаних електронів за допомогою коефіцієнтів біля реагуючих атомів або іонів.

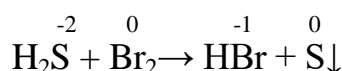
Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно встановити ступінь окиснення кожного елемента, що входить до складу реагуючих сполук і продуктів реакції.

Визначивши ступені окиснення, слід виділити ті атоми або іони, ступінь окиснення яких змінюється; зазначити окисник і відновник (якщо необхідно, то і середовище). Потім потрібно підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції так, щоб загальна кількість відданих електронів дорівнювала загальній кількості приєднаних.

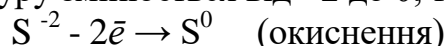
Простим прикладом окисно-відновної реакції може бути взаємодія сірководню з бромною водою, в результаті якої утворюється вільна сірка й бромоводень. Спочатку записують схему рівняння реакції:



Визначають ступені окиснення атомів елементів до реакції і після неї: зміна ступеня окиснення відбувається у Бромі і Сульфурі:

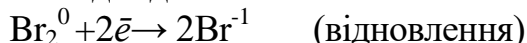


Ступінь окиснення Сульфурі змінюється від - 2 до 0, тобто:



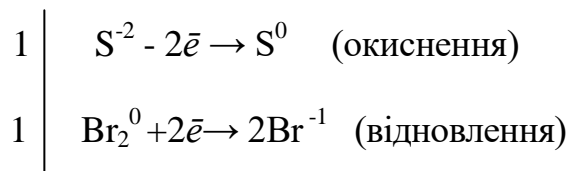
Процес віддачі електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента, називається окисненням.

Електрони, що віддає Сульфур, приєднують атоми Бромі; ступінь окиснення Бромі змінюється від 0 до - 1.



Процес приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента, називається відновленням.

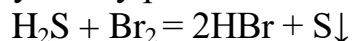
Підбирають стехіометричні коефіцієнти для сполук, атоми яких змінюють ступені окиснення. Для даної реакції баланс «електронного обміну» такий:



Враховуючи те, що кількість втрачених відновником електронів повинна дорівнювати кількості електронів, яку приєднує окисник, знаходять спільний множник для двох електронно-іонних рівнянь. Для даного випадку цей спільний множник дорівнює 2.

Отже, з однією молекулою H_2S в реакцію вступає одна молекула бромі.

Знайдені коефіцієнти підставляють у схему реакції:



Розглянуте рівняння реакції є найпростішим прикладом окисно-відновного процесу.

На процес окиснення — відновлення дуже впливають концентрації окисника й відновника. Збільшення концентрації окисника або зменшення концентрації відновника збільшує окиснювальну дію окисника.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу іноді залежить від середовища. Наприклад, у кислому середовищі сильний окисник перманганат-іон MnO_4^- відновлюється до Mn^{2+} , у лужному середовищі іони Мангану Mn^{2+} легше стають відновниками, окиснюючись до Mn^{+4} (іноді до Mn^{+6}). У нейтральному і слабо лужному середовищах окиснення і відновлення сполук Мангану приводить до утворення оксиду Мангану (IV). У сильно лужному середовищі сполуки Мангану окиснюються й відновлюються до манганат-іона (MnO_4^{2-}).

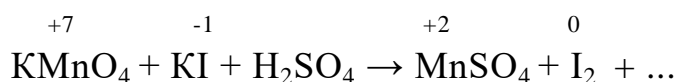
На практиці часто доводиться обчислювати еквівалент речовин не тільки за реакціями обміну, а й за окисно-відновними. Треба вміти визначити еквівалент відновника й окисника.

Еквівалент речовини в окисно-відновних реакціях — це кількість речовини, що віддає або приєднує один електрон.

Молярна маса еквівалента речовини в реакціях окиснення — відновлення дорівнює молярній масі цієї речовини, поділеній на кількість електронів, які приєднує 1 моль окисника або віддає 1 моль відновника.

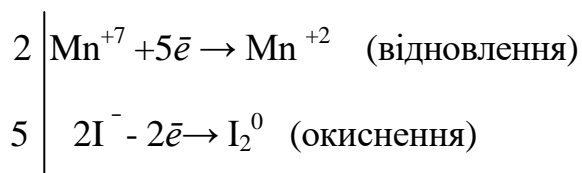
Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Взаємодія калій перманганату з калій йодидом за наявності сульфатної кислоти призводить до знебарвлення малинового розчину і виділення йоду. Ця реакція відбувається за схемою:



Встановлюють, що ступінь окиснення Мангану змінився від +7 до +2, а Йоду від -1 до 0, тобто Манган відновився (калій перманганат - окисник), а Йод окиснився (калій йодид — відновник).

Щоб обчислити найважливіші коефіцієнти (перед окисником і відновником), необхідно скласти електронний баланс рівняння:



Оскільки кількість втрачених Йодом електронів повинна дорівнювати кількості електронів, що приєднує Манган, знаходять спільний множник для цих двох рівнянь. Рівність втрачених і приєднаних електронів буде тоді, коли 10 йодид-іонів віддадуть 10 електронів, а два іони Мангану приєднують 10 електронів.

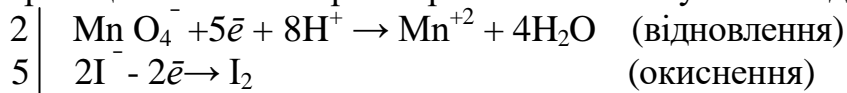
Отже, множники 2 і 5 визначають коефіцієнти відповідно біля Мангану та Йоду в рівнянні окисно-відновної реакції; ці коефіцієнти можуть бути перенесені в молекулярне рівняння як основні. Розглянуту реакцію можна записати так:



Нарешті, треба обчислити другорядні коефіцієнти, тобто ті, що стоять біля сполук з елементами, які не змінюють свої ступені окиснення. Треба врахувати кількість іонів K^+ , SO_4^{2-} , атомів Оксигену та іони Гідрогену. Сульфат-іони потрібні для зв'язування не тільки іона Mn^{2+} , а й Калію, іони Гідрогену зв'язують усі вісім атомів Оксигену у молекули води. Отже, рівняння матиме такий остаточний вигляд:

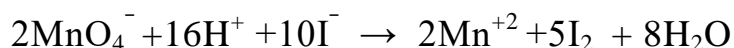
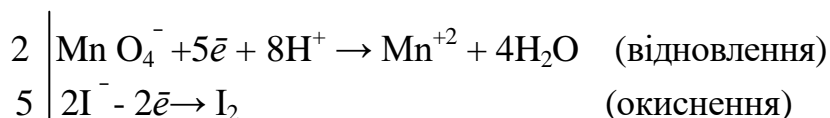


Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій краще застосовувати іонно-електронний метод; він більш правильно відображає суть процесу. Так, для розглянутої реакції іонно-електронні рівняння матимуть вигляд:

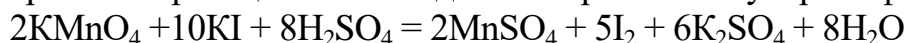


Перше рівняння процесу («напівреакції») відновлення перманганат-іона показує, що під час перетворення іона MnO_4^- в катіон Mn^{2+} чотири атоми Оксигену, що звільнились, мають зв'язатися в чотири молекули води. Для цього і потрібні вісім іонів Гідрогену. Друге рівняння процесу («напівреакції») окиснення Йоду показує, що цей процес відбувається без участі іонів Гідрогену.

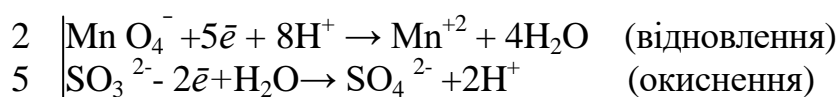
Знаходять спільний множник для цих двох іонно-електронних рівнянь (двох «напівреакцій»), додають рівняння процесів відновлення і окиснення, враховуючи множники 2 і 5; одержують сумарне іонне рівняння даної окисно-відновної реакції:



Одержане рівняння реакції можна подати тепер і в молекулярній формі:



Приклад 2. Знайти молярну масу еквівалента калій перманганату в реакції:

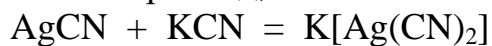


У цій реакції перманганат-іон відновлюється, приєднуючи 5 електронів,

$$\text{тому: } M\left(\frac{1}{z} KMnO_4\right) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158,6}{5} = 31,72 \text{ г / моль}$$

5. Комплексні сполуки. Значення комплексних сполук в харчовій хімії.

Серед неорганічних сполук численну групу складають координаційні або комплексні сполуки. Вони утворюються при взаємодії молекул двох або більше речовини. Наприклад,



У молекулі комплексної сполуки один з атомів (зазвичай позитивно заряджений) займає **центральне місце** і називається **комплексоутворювачем** або **центральним атомом** (у наведених прикладах Ag^+ ; Cu^{2+}). Комплексоутворювач **координує** навкруги полярні молекули або протилежно заряджені іони (наприклад, NH_3 , CN^- , OH^-), що називаються **лігандами**. Комплексоутворювач і ліганди складають **внутрішню сферу** комплексної сполуки, яку зазвичай беруть в квадратні дужки:



Кількість лігандів, що розташовані навколо комплексоутворювача, визначається його **координаційним числом** (к.ч.).

Спостерігається певна залежність між величиною координаційного числа і зарядом комплексоутворювача.

Так, якщо заряд +1, к.ч.=2;

якщо заряд +2, к.ч.=4 и 6;

якщо заряд +3, к.ч.=6 и 4;

якщо заряд +4, к.ч.=8 и 6 тощо.

У даних прикладах комплексоутворювач Ag^+ має координаційне число два (к.ч.=2), Cu^{+2} - чотири (к.ч.=4).

Внутрішня сфера є комплексним іоном, заряд його дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. Наприклад, заряд комплексного іона $[Ag^+(CN)_2]^{-1}$ дорівнює: $(+1)+2(-1)=-1$; заряд комплексного іона $[Fe^{+3}(CN)_6]^{3-}$ дорівнює: $(+3) + 6(-1) = -3$.

Іони, що не увійшли до внутрішньої сфери, складають **зовнішню сферу** комплексної сполуки. Сумарний заряд зовнішньої сфери дорівнює за величиною, але протилежний за знаком заряду комплексного іона, так що комплексна сполука електронейтральна: $K_3[Fe(CN)_6]$ $3(+1)+(+3) + 6(-1)=0$.

У разі незарядженої внутрішньої сфери зовнішня сфера відсутня, наприклад, $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ $(+3) + 3(-1)=0$.

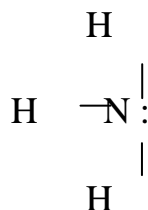
Типовими комплексоутворювачами являються катіони d-елементів (Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Pt^{4+} , Co^{3+} та ін.), які мають перехідні від 8 до 18-електронних рівнів, вільні енергетичні комірочки в останньому (іноді в передостанньому рівні). У них менше, ніж у s-елементів радіуси і більше густина заряду. Вони легко поляризують аніони і полярні молекули. Комплексоутворювачами можуть бути і інші частки, в певних умовах здатні до комплексоутворення. Наприклад, p-елементи: Pb^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , N^{3-} і інші.

Найважливішими лігандами є полярні молекули (H_2O , NH_3 , CO та ін.), кислотні залишки (CN^- , NO_2^- , Cl^- , F^- , J^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.) і гідроксильні іони OH^- .

В комплексній сполуці можуть знаходитися як однорідні ліганди, так і різнорідні.

Так, катіон Cr^{3+} може утворювати комплексні іони складу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та ін.

В утворенні хімічного зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами велику роль грає **донорно-акцепторний механізм**. Так, при утворенні аміаку міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ молекули амоніаку проявляють донорні властивості за рахунок неподіленої електронної пари, що знаходиться на останньому енергетичному рівні атома Нітрогену:



Іон Cu^{2+} надає вільні 4s- і три 4p-орбіталі. Внаслідок sp^3 -гібридизації іон Купруму має чотири вільні гібридні орбіталі, на яких розташовуються неподілені електронні пари чотирьох молекул амоніаку. Комплекс має тетраедричну структуру, яка і визначає деякі його властивості.

Основні класи комплексних сполук.

Комплексні сполуки численні і різноманітні за складом і властивостями.

Найважливішими типами комплексних сполук є наступні:

1. **Амінокомплекси** (ліганди - молекули амоніаку). Наприклад:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – тетраамінкупрум(II) сульфат;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – гексаамінкобальт(II) хлорид.

2. **Аквакомплекси** (ліганди - молекули води). Наприклад:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ - тетраавакупрум(II) сульфат;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексаавахром(III) хлорид.

3. **Ацидокомплекси** (ліганди - кислотні залишки: CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Наприклад:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексацианоферат(II),

$\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ – натрій тіосульфоаргентат(I).

4. **Гідроксокомплекси** (ліганди-гідроксогрупи OH^-). Наприклад:

$K_3[Cr(OH)_6]$ – калій гексагідроксохромат(III),

$Na_2[Pb(OH)_4]$ - натрій тетрагідроксоплюмбат(II).

5. **Хелатні комплексні сполуки** (в них ліганди утворюють замкнутий цикл із центральним атомом).

Хелати типу внутрішньоконкомплексних сполук у більшості випадків нерозчинні у воді, не дисоціюють на іони, добре розчиняються в органічних розчинниках, мають яскравий колір.

Гідроксокомплекси утворюють катіони-конкомплексоутворювачі, яким відповідають амфотерні гідроксиди, що розчиняються як у кислотах, так і лугах. Це, як правило, метали: p- і d-елементи з середнім значенням ступеня окиснення: $Na_3[Al(OH)_6]$, $K_3[Cr(OH)_6]$, $Na_2[Pb(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_4]$.

Номенклатура комплексних сполук.

Назви комплексних сполук утворюються так: спочатку називають катіон у називному відмінку, потім аніон у називному відмінку. У комплексному іоні спочатку називають ліганди: їхнє число (2- ди(ді), 3- три, 4- тетра, 5- пента, 6- гекса) і назва (NH_3 - амін, H_2O - аква, CN^- -ціано, NO_2^- - нітро, Cl^- - хлоро, I^- - йодо, OH^- - гідроксо, CNS^- -родано та інші). Потім наводять назву конкомплексоутворювача (у комплексному катіоні – латинська назва елемента в родовому відмінку; у комплексному аніоні – латинська назва з суфіксом “ат”). У дужках показують ступінь окиснення конкомплексоутворювача (у катіонному комплексі – після його назви, в аніонному – перед). Наприклад:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – діамінаргентум(I) хлорид

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$ – тетрааквакупрум(II) сульфат

$K[Ag(CN)_2]$ – калій диціано(I) аргентат

$K_3[[Fe(CN)_6]$ - калій гексаціано(III) ферат.

Якщо комплекс містить різні ліганди, спочатку називають ліганди молекули (NH_3 - завжди першим), потім кислотні залишки:

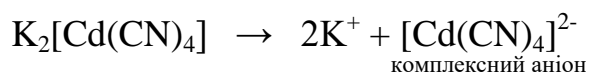
$K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ – калій діакватетрагідроксоалюмінат;

$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ – пентаамінхлороплатина(IV) хлорид.

Характер дисоціації комплексних сполук.

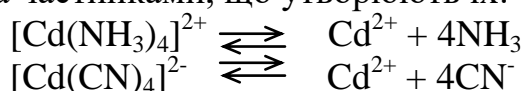
Стійкість комплексних іонів.

Між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки діють сили електростатичного притягання протилежно заряджених іонів, тому в розчинах іони зовнішньої сфери легко відриваються від внутрішньої. Відбувається *первинна дисоціація*. В цьому випадку комплексна сполука дисоціює на 100 відсотків подібно сильним електролітам:



Ліганди, що знаходяться в середині внутрішньої сфери комплексу, зв'язані з конкомплексоутворювачем ковалентними зв'язками і їх розрив в розчині

здійснюється, як правило, у незначній мірі. Ця дисоціація є *вторинною*. Процес цей оборотний, і в розчині встановлюється рівновага між комплексними іонами та частинками, що утворюють їх:



Константи рівноваги цих процесів називаються *константами нестійкості* комплексних іонів (Кн). Вони характеризують міцність (ступінь стійкості) внутрішньої сфери комплексу. Наприклад:

$$K_{\text{н}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{\text{н}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}]^4}{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 1,4 \cdot 10^{-17}$$

Ці константи показують, що комплексний іон $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ більш міцний ніж комплексний іон $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Комплексні іони, що характеризуються великим значенням константи нестійкості, у водному розчині майже цілком розпадаються на комплексоутворювач і ліганди. Так, у розчині солі $\text{K}_2[\text{MgCl}_4]$ рівновага дисоціації $[\text{MgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$ сильно зміщена вправо, комплексні іони існують тільки в концентрованих розчинах.

Комплексні сполуки з дуже хитливою внутрішньою сферою називають *подвійними солями* і позначають їх не координаційною формулою, а звичайними формулами через крапку. Наприклад,

$2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$, а не $\text{K}_2[\text{MgCl}_4]$;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а не $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сіль Мора).

Подвійні солі – дуже розповсюджені сполуки. Між ними і комплексними сполуками різкої межі немає, відрізняються вони практично ступенем дисоціації комплексного іона. Тобто подвійні солі дисоціюють зразу на 100 відсотків.

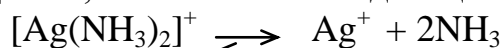
Умови утворення і руйнування комплексних іонів.

Ізомерія комплексних іонів.

Оборотний характер процесу дисоціації комплексних іонів дозволяє руйнувати комплекси, зв'язуючи його складові частини в більш міцні комплекси або малорозчинні сполуки.

Розглянемо взаємодію $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ з KJ і KCN .

У розчині діамінаргентум хлорид - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ цілком дисоціює на іони $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ і Cl^- , комплексні іони дисоціюють частково:

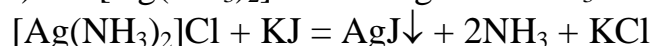
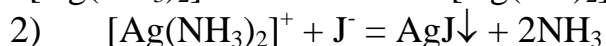


Рівновагу цієї реакції можна змістити цілком вправо, зв'язуючи іони Ag^+ у більш міцний комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, тому що

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21} < K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9 \cdot 10^{-8}$$

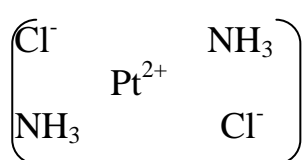
або можна зв'язати іони Ag^+ у важко розчинену сполуку AgJ , для якої $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 1 \cdot 10^{-16} < K[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9 \cdot 10^{-8}$.

Рівняння відповідних реакцій можна записати так:

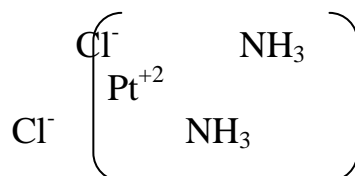


Для комплексних сполук характерна **ізомерія**.

Існує **ізомерія геометрична**, пов'язана з різним положенням лігандів у вузлах кристалічних ґрат відносно комплексоутворювача. Так, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ може існувати у вигляді двох просторових ізомерних форм, які відрізняються кольором, розчинністю, реакційною здатністю та іншими властивостями.



транс-ізомер



цис-ізомер

Відома **іонізаційна ізомерія**, що визначається різним розподілом іонів між внутрішньою і зовнішньою сферами, наприклад,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ - пентаамінбромкобальт(II) сульфат і

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – пентаамінсульфокобальт(II) бромід.

Гідратна ізомерія зв'язана з різним розподілом молекул води. Так, кристалогідрати хром(III) хлориду відомі в трьох ізомерних формах:



синьо-фіолетовий темно-зелений ясно-зелений

З явищем гідратної ізомерії зв'язана можливість одержання при випарюванні розчинів відповідних кристалогідратів різної будови і кольору: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (фіолетового) і $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зеленого);

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (кристалізується при температурі нижче $9,5^\circ\text{C}$) та інші.

Аніони за їх здатністю до утворення внутрішньої сфери комплексних сполук можна розташувати у визначені ряди. Так, для комплексоутворювача Cr^{3+} ряд має вигляд: $\text{OH}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

Комплексні сполуки відіграють важливу роль у життєдіяльності організмів. Наприклад, такі найважливіші у фізіологічному відношенні речовини, як хлорофіл і гемоглобін, є складними внутрішньоконкомплексними сполуками.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад. Визначте ступінь окиснення та координаційне число комплексоутворювача, а також заряд комплексного іону в сполуці

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації цієї комплексної сполуки в водному розчині та вираз для константи нестійкості.

Розв'язання. Запишемо рівняння електролітичної дисоціації:



Враховуючи той факт, що в зовнішній сфері три іона Cl^- , то заряд комплексного іону дорівнює $+3$. Розрахуємо заряд іону хрома: $x+0 = +3$; $x = +3$. Тоді ступінь окиснення хрома (заряд іону) дорівнює $+3$. Координаційне число іону Cr^{3+} дорівнює 6. Іон $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ є слабким електролітом, но в незначній мірі оборотно дисоціює за другим ступенем: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = \text{Cr}^{3+} + 6\text{NH}_3$. Для цього процесу можна записати вираз константи рівноваги у вигляді

$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\}}$$

У випадку електролітичної дисоціації комплексного іону константу рівноваги називають константою нестійкості (K_n) цього комплексного іону. Чим менше значення K_n , тим міцніше комплексний іон.

Питання для самоперевірки:

1. Які речовини називаються електролітами?
2. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації. Наведіть приклади дисоціації кислот, основ, солей.
3. Напишіть рівняння дисоціації електролітів: H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
4. Що називають ступенем дисоціації?
5. Яку хімічну активність демонструють сильні і слабкі електроліти?
6. Які електроліти називаються амфотерними?
7. Що називається гідролізом солей?
8. Що таке ступінь гідролізу?
9. Які фактори впливають на ступінь гідролізу? Як можна підсилити гідроліз?
10. Які солі не піддаються гідролізу і чому?
11. Який гідроліз називають незворотним?
16. Дайте визначення комплексних сполук.
17. Які елементи можуть виконувати функції комплексоутворювача, а які можуть бути лігандами? Наведіть приклади.
18. Що називається координаційним числом?
19. Як визначити заряд комплексного іону?
20. Яке явище називають ізомерією? Які типи ізомерії комплексних сполук вам відомі?
21. Чим обумовлена гідратна ізомерія?
22. Поясніть процес електролітичної дисоціації комплексних сполук у водних розчинах.
23. Які реакції називають окисно-відновними?
24. Викладіть основні положення теорії окисно-відновних реакцій.

25. Які речовини (елементи) можуть виступати відновниками, а які окисниками?
26. У чому полягає сенс електронно-іонного методу складання ОВР?
27. Як впливає середовище на характер протікання реакції?
28. Як розрахувати молярну масу еквівалента окисника і відновника?

ЛЕКЦІЯ 4 ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

План

1. Поняття про хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Якісний аналіз.
2. Якісний аналіз катіонів.
3. Якісний аналіз аніонів.

Список рекомендованої літератури: 2,7.

1. Поняття про хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Якісний аналіз.

Виникнення і становлення хімії як науки тісно пов'язано з методами аналізу речовин.

Аналітична хімія - наука про методи визначення складу і структури хімічних систем.

Завдання, які вирішуються на підприємствах харчової промисловості за допомогою аналітичної хімії:

- визначення якості сировини;
- контроль процесу виробництва;
- контроль якості продукції;
- аналіз відходів виробництва продукції з метою утилізації;
- охорона навколишнього середовища;
- визначення в сировині і харчових продуктах речовин, що є токсичними для організму людини (канцерогенні речовини).

Методи аналізу можна поділити на три групи:

- 1) хімічні; 2) фізичні; 3) фізико - хімічні

Першим етапом визначення складу речовин за хімічним та фізико-хімічним методами є проведення хімічної реакції. Кінцевий етап визначення полягає в спостереженні зовнішнього ефекту хімічної реакції (якісний аналіз) або кількісному вимірюванні однієї з фізичних властивостей продукту реакції (маси, інтенсивності забарвлення, об'єму тощо).

У загальному випадку хімічний аналіз складається з таких етапів: 1) переведення досліджуваної речовини у розчин; 2) відокремлення елементів, що визначаються, від інших та їх концентрування; 3) якісне виявлення і кількісне визначення. Для відокремлення, концентрування і визначення елементів застосовуються хімічні реакції різних типів.

В основі методів розділення і концентрування елементів лежать реакції осадження, комплексоутворення та окиснення - відновлення. Так, розділення

іонів на окремі групи ґрунтується на реакціях осадження. До методів розділення належить хроматографічний аналіз, який полягає у тому, що компоненти суміші по-різному адсорбуються твердою речовиною-адсорбентом.

Харчові системи аналізуються за допомогою різних методів: хімічних, фізико-хімічних, фізичних.

Хімічний аналіз поділяється на:

1. Якісний
2. Кількісний
3. Структурний
4. Системний

Якісний призначається для якісного виявлення речовин. **Кількісний** встановлює кількість елементів. **Структурний** - для дослідження структур речовин. **Системний** - для визначення складних хімічних систем.

Також методи аналізу поділяються за **способом проведення реакції** на:

"Мокрий" метод - реакції проходять між розчинами (наприклад, отримання барій сульфату);

"Сухий" метод - пірохімічний метод (наприклад, забарвлення полум'я пальника солями в певний колір) і метод розтирання (розтирають дві сухі солі, наприклад, натрій ацетат та натрій гідросульфат - відчувається запах оцту).

Для хімічного аналізу речовин беруть різні кількості досліджуваного розчину і відповідно до цього — різну кількість реактивів. Метод аналізу, в якому використовують 0,1 — 1 г речовини, називається **макрометодом**, якщо використовують менше 0,01 г речовини — **мікрометодом**. Проміжний метод аналізу називається **напівмікрометодом**. У більшості випадків користуються напівмікрометодом. Існує і ультрамікрометод, коли для аналізу беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Стара назва	Повна назва	Кількість речовини	
		г	см ³
Макро-аналіз	Грам-метод	1-10	10-100
Полумікро-аналіз	Сантиграм-метод	$1 \cdot 10^{-3}$ - 0,1	1-10
Мікроаналіз	Міліграм-метод	0,001- $1 \cdot 10^{-6}$	0,1-0,01
Ультро-мікроаналіз	Мікрограм-метод	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$

Для проведення реакції можна використовувати одну або кілька крапель розчинів досліджуваної речовини на смужках фільтрувального паперу або на годинниковому скельці. Такий метод називається **краплинним**.

Для відкриття того чи іншого іона можна використовувати реакції, в результаті яких утворюються кристали певної форми. Такий метод називається **мікрокристалоскопічним**. Спостерігають за формою кристалів за допомогою мікроскопа або лупи.

Предмет якісного аналізу - розвиток теоретичних основ, розробка нових і вдосконалення існуючих методів, визначення елементного складу речовини.

Задача якісного аналізу - визначення якості речовини, визначення окремих елементів або іонів, що входять до складу речовини, що досліджується, ідентифікація речовини (встановлення аналогії з певними еталонами - стандартами).

У більшості випадків речовину переводять спочатку в розчин, а потім визначають у ньому наявність окремих компонентів - іонів або молекул. Аналіз у розчинах раніше називали «мокрим» методом на відміну від «сухого», за яким усі операції аналізу проводяться із сухими речовинами.

Для відкриття іонів в аналітичній хімії користуються реакціями, що супроводжуються легко помітними зовнішніми змінами, так званими аналітичними властивостями: колір, запах або здатність утворювати при взаємодії з певними хімічними реагентами пофарбовані з'єднання, опади, газоподібні речовини, наявність смуг поглинання в УФ- і ІЧ-спектрах або ліній в емісійних спектрах, фарбування полум'я, характерна форма або колір кристалів - **аналітичний ефект**.

Хімічні реакції, при проведенні яких виникає аналітичний ефект, називають **аналітичними хімічними реакціями**.

Реактиви, які застосовуються для проведення аналітичних реакцій, називають **аналітичними реагентами**.

Речовини, з допомогою яких виконується відкриття іонів, називаються **реактивами на відповідні іони**.

Для аналітичних реакцій найважливішим вимогою є специфічність і чутливість. Чим менша кількість іонів вступає в реакцію з даними реактивом, тим більше **с п е ц и ф і ч н а** ця реакція.

Чим менша кількість речовини може бути визначене за допомогою даного реактиву, тим більше **ч у т л и в а** ця реакція.

Специфічність реакції - це кількість іонів, які вступають в реакцію з даними реактивом.

Під **чутливістю реакції**, розуміють ту найменшу кількість речовини, яку можна відкрити за допомогою даного реактиву у краплі досліджуваного розчину об'ємом в 1 мікролітр ($1\text{мкл} = 10^{-3}\text{мл}$).

Відкриваємим мінімумом називається найменша кількість речовини (йона), яку за певних умов можна відкрити дією даного реактиву. Виражається в мікрограмах ($1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г} = 10^{-3}\text{мг}$).

Чим менше відкриваємий мінімум, тим чутливіша реакція, тим повніше і швидше вона протікає.

Велике значення для якісних визначень мають **умови проведення реакцій**. Особливо важливо дотримуватися середовища розчину. Часто реактив утворює з даним іоном осад або забарвлення в строго певному середовищі, наприклад, тільки в слаболужному або тільки в оцетокислому середовищі і т.д. Дотримання цих умов у багатьох якісних реакціях є обов'язковим.

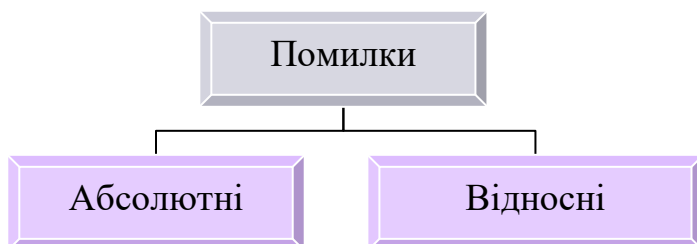
Реакції, характерні для будь-якого окремого іона, називаються **приватними реакціями** цього іона.

В основі аналітичних методів виявлення та визначення лежать хімічні реакції трьох типів: кислотно-основні, окисно-відновні і комплексоутворення. Критеріями придатності хімічної реакції як основи аналітичного методу в більшості випадків є повнота протікання і велика швидкість.

Правильність і точність аналізу

Правильність - близькість отриманого результату до істинного.

Точність - характеристика відтворюваності визначення від досвіду до досвіду. Аналіз вважається виконаним більш точним, ніж менше розрізняються результати паралельних визначень між собою.



Абсолютна помилка - різниця між отриманим результатом і істинним або найбільш достовірним значенням.

$$\text{Абсол. пом.} = A_{\text{отрим}} - A_{\text{іст.}}$$

Відносна помилка - відношення абсолютної помилки до істинного значення.

$$\text{Віднос. пом.} = \frac{|A_{\text{отрим}} - A_{\text{іст.}}|}{A_{\text{іст.}}} \cdot 100\%$$

Під час аналізу речовини користуються реакціями, характерними для того чи іншого іона за наявності сторонніх іонів. У тих випадках, коли для якогось іона немає відповідних характерних реакцій, застосовують попереднє розділення іонів.

Якісний аналіз мокрим способом зводиться до виявлення катіонів і аніонів у розчинах солей, основ і кислот. Якісне виявлення іонів у розчині можна виконувати **дробним** (кожний іон виявляють характерними реакціями за наявності інших іонів) і **систематичним** (складну суміш іонів розділяють на окремі групи, в межах яких виявляють окремі іони) методами аналізу.

Розділення іонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів. Аналіз аніонів проводиться за іншою схемою.

2. Якісний аналіз катіонів.

Кисотно – лужна класифікація катіонів на аналітичні групи

Для зручності проведення аналізу катіони поділяють на окремі аналітичні групи. **Аналітична група** — це група катіонів, яка з певним реактивом (за певних умов) дає подібні аналітичні реакції.

Відомі дві класифікації: **сульфідна та кислотно-лужна**.

Сульфідна класифікація ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів.

За кислотно-лужною класифікацією катіони розподіляються на групи щодо їх відношення до сульфатної, хлоридної кислот, їдких лугів та до амоніаку (табл. 4)

Аналіз катіонів із застосуванням сірководню (за сульфідною класифікацією) має ряд недоліків, найголовнішим з яких є робота із сірководнем, що шкідливо для здоров'я; роботу треба виконувати в лабораторії, устаткованій доброю витяжною системою. Виходячи з цього, краще аналіз катіонів проводити за кислотно-лужною класифікацією.

Перша група катіонів (K^+ , Na^+ , NH_4^+) не має групового реактиву; катіони цієї групи не осаджуються ні мінеральними кислотами, ні лугами.

Катіони другої групи (Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$) осаджуються хлоридною кислотою.

Катіони третьої групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) осаджуються сульфатною кислотою.

Четверту групу утворюють катіони (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$), які не випадають в осад при додаванні надлишку луґу.

Катіони п'ятої групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$) осаджуються розчином луґу.

Шосту групу утворюють катіони (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), що утворюють гідроксиди, розчинні в надлишку розчину амоніаку ($\omega=25\%$) (утворюються амоніакати).

Таблиця 4

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реактив	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає		Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
2	Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$	2 н розчин HCl	Осади $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлориди нерозчинні у воді

3	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	2 н розчин H_2SO_4	Осади $BaSO_4, CaSO_4, SrSO_4$	Сульфати нерозчинні (або погано розчинні) у воді і кислотах
4	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V)$	Надлишок 4 н розчину NaOH або KOH	Розчин $ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, CrO_2^-, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$	Гідроксиди розчинні у надлишку NaOH або KOH
5	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V)$	Надлишок розчину NH_4OH ($\omega=25\%$)	Осади $Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Mn(OH)_2, Bi(OH)_3, Sb(OH)_3, H[Sb(OH)_6], Mg(OH)_2$	Гідроксиди нерозчинні у надлишку NaOH або KOH
6	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$	Надлишок NH_4OH ($\omega=25\%$)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}$	Гідроксиди розчинні у надлишку розчину амоніаку з утворенням амоніакатів

3. Якісний аналіз аніонів

Аніони поділяють на аналітичні групи. Групові реактиви використовуються не для відокремлення груп аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей Барію і Аргентуму. Усі аніони можна поділити на три аналітичні групи (табл.5).

Таблиця 5

Розподіл аніонів на аналітичні групи

Група	Аніони	Груповий реагент	Характеристика групи
1	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-$ тощо	Барій хлорид в нейтральному або слабколужному середовищі	Солі Барію, що мало розчиняються у воді
2	$Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, SCN^-$ тощо	Аргентум нітрат в присутності нітратної кислоти	Солі Аргентуму, що не розчиняються у воді та розведеної нітратній

			кислоті
3	NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^-	Групового реагента немає.	Солі Барію і Аргентуму розчинні у воді

До *першої аналітичної групи* аніонів відносяться аніони: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- тощо. Ці аніони утворюють з катіоном Ba^{2+} солі, що мало розчиняються у воді, але за виключенням барій сульфату, добре розчиняються у розведених мінеральних кислотах. Тому виділяти аніони цієї групи у вигляді осадів груповим реагентом – барій хлоридом – можна тільки в нейтральному або слабколужному середовищі. Аніони першої аналітичної групи утворюють з катіонами Аргентуму солі, що розчиняються у розведеній нітратній кислоті, а аргентум сульфат розчиняється навіть у воді.

До *другої аналітичної групи* аніонів відносяться іони: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- тощо. Ці аніони утворюють з катіонами Ag^+ солі, що не розчиняються у воді та розведеній нітратній кислоті. Груповим реагентом другої групи аніонів є аргентум нітрат в присутності нітратної кислоти (в цих умовах аніони першої групи не дають осаду з аніонами Ag^+). Барій хлорид з аніонами другої групи осадів не утворює.

До *третьої групи* аніонів відносяться іони NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^- тощо. Катіони Ba^{2+} і Ag^+ з аніонами даної групи не утворюють осадів, групового реагента на іони третьої групи немає.

Питання для самоперевірки:

1. Яку реакцію називають аналітичною (якісною)?
2. На чому базується принцип аналітичної класифікації катіонів?
3. Що називають груповим реагентом?
4. Чому перша аналітична група катіонів не має групового реагенту?
5. За якою ознакою катіони Ag^+ , Pb^{2+} утворюють окрему аналітичну групу?
6. За якою ознакою катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} утворюють окрему аналітичну групу?
7. За якою ознакою катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} утворюють окрему аналітичну групу?
8. Що називають гідролізом солей?
9. За якою ознакою катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} утворюють окрему аналітичну групу?
10. Чому не існує різкої межі між комплексними і подвійними солями?
11. Запропонуйте заряд комплексних іонів: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
12. На чому базується принцип аналітичної класифікації аніонів?

13. За якою ознакою аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} утворюють окрему аналітичну групу?

14. За якою ознакою аніони Cl^- , Br^- , I^- утворюють окрему аналітичну групу?

15. За якою ознакою аніони NO_3^- , CH_3COO^- утворюють окрему аналітичну групу?

16. Які аніони мають окиснювальні властивості?

17. Чому аніони відкривають за звичай після відкриття катіонів?

ЛЕКЦІЯ 5 КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

План

1. Кількісний аналіз. Методи кількісного аналізу: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.
2. Метод гравіметричного аналізу.
3. Метод титриметричного аналізу.
4. Фізико-хімічні методи дослідження.

Список рекомендованої літератури: 2,7,8.

1. Кількісний аналіз. Методи кількісного аналізу: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.

Кількісний аналіз - метод дослідження системи (речовини), що дозволяє визначити, в яких кількісних співвідношеннях знаходяться складові частини системи.

Методи кількісного аналізу можна поділити на три основні групи: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.

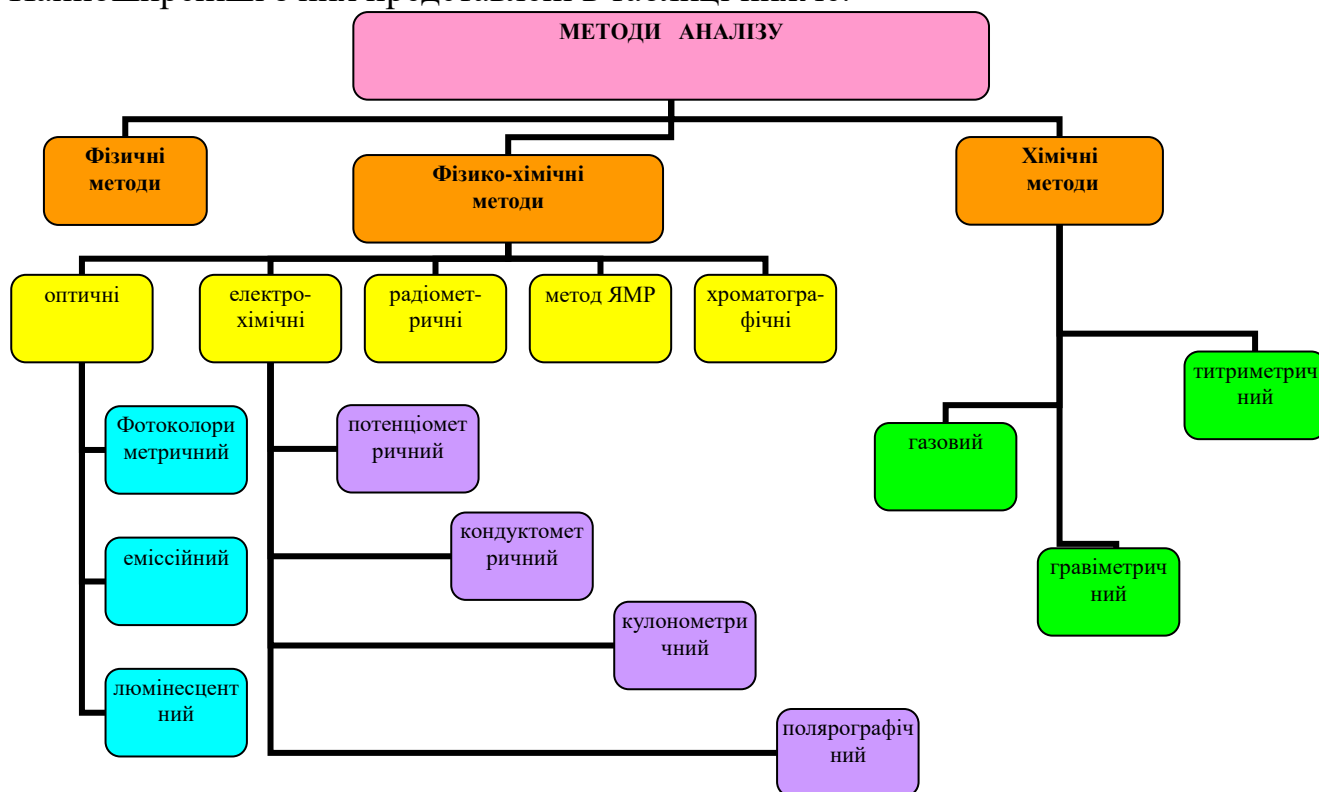
В основі всіх хімічних методів лежать два найважливіших хімічних закони - закон еквівалентів та закон сталості складу, відповідно до яких всі речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їх хімічним еквівалентам і кожна система має певний хімічний склад. Хімічні методи поділяють на газовий, гравіметричний (ваговий) та титриметричний (об'ємний). При *газовому* аналізі проводиться замір об'ємів газоподібних речовин.

Гравіметричним називають метод, при якому склад невідомої речовини встановлюється за допомогою вимірювання мас.

Титриметричним називають метод, при якому вміст невідомої речовини знаходять за об'ємом розчину другої речовини точно відомої концентрації, доданої в еквівалентній кількості, що регулюється за допомогою індикаторів.

Методи аналізу, які дозволяють визначити склад речовини без використання хімічних реакцій, називають **фізичними**. Наприклад, за густиною

розчину визначають його масову частку. Методи аналізу, засновані на спостереженні фізичних явищ після проведення певних хімічних реакцій називають *фізико-хімічними методами*. Їх існує більше ніж 50. Найпоширеніші з них представлені в таблиці нижче.



2. Метод гравіметричного аналізу.

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, що базується на точному вимірюванні маси речовини, яка визначається, або її складових частин, що виділені у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук (точно відомого постійного складу).

Гравіметричний аналіз відрізняється високою точністю (до 0,2%) і доброю відтворюваністю.

В основі гравіметричного аналізу лежать *закони*:

- сталості складу, відповідно до якого відношення маси елементів, що входять до складу речовини, завжди однакове;
- закон еквівалентів, за яким маси елементів, що приймають участь в реакції, завжди проявляють постійне і незмінне відношення один до одного;
- закон збереження маси речовин тощо.

Основні операції гравіметричного аналізу:

- відбір середньої проби;
- узяття наважки;
- розчинення наважки;
- осадження;

- перевірка на повноту осадження;
- фільтрування;
- перевірка на повноту відмивання;
- висушування;
- прожарювання;
- зважування осаду;
- розрахунок.

Гравіметричний аналіз застосовується при визначенні вологи та зольності в продуктах харчування, мінерального складу, загального вмісту харчових волокон, пектину тощо.

В гравіметричному аналізі можна виділити три типи гравіметричних досліджень визначень: **відгонка, виділення, осадження**.

В методах **відгонки** компонент, що визначається, кількісно відганяють у вигляді легкої речовини. Відокремлення частини, яка визначається, здійснюють шляхом нагрівання аналізуємої речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням легких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

В загальному вигляді при розрахунках процентного вмісту компонента, що визначається прямим методом відгонки, використовують формулу:

$$X = \frac{g}{a} \cdot 100\%,$$

де g – маса речовини, яка визначається за збільшенням маси приладу, що поглинає, г; a – наважка зразку речовини, що аналізується, г.

Процентний вміст легкого компонента при непрямому визначенні розраховують за формулою:

$$X = \frac{(a - a_1)}{a} \cdot 100\%,$$

де a – наважка зразку речовини, що аналізується, г; a_1 – маса речовини після видалення легких компонентів, що визначаються, г.

В методах **виділення** компонент, що визначають, кількісно виділяють у вільному стані з аналізуємої речовини і зважують на аналітичних терезах. Розрахунки результатів визначення за методом виділення:

$$X = \frac{g}{a} \cdot 100\%,$$

де g – маса компонента, що визначається, г; a – наважка зразка речовини, що аналізується, г.

В методах **осадження** компонент, що визначається, кількісно осаджують хімічним способом у вигляді малорозчинної сполуки суворо постійного складу. Осад, що утворився, промивають, висушують, прожарюють. При цьому осад перетворюється в речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах.

В гравіметричному аналізі розрізняють: **форму осадження**, тобто форму, у вигляді якої осаджують речовину, що визначається, і **гравіметричну (вагову) форму**, тобто форму, у вигляді якої речовину, що визначається, зважують. Форма осадження і вагова форма повинні відповідати певним вимогам.

Вимоги, яким повинна відповідати форма осадження:

- осад повинен бути малорозчинним (розчинність не більше 10^{-7} - 10^{-8} моль/дм³);
- осад повинен бути крупнокристалічним;
- необхідно, щоб форма осадження достатньо легко перетворювалась в вагову форму.

Вимоги, яким повинна відповідати гравіметрична (вагова) форма:

- точна відповідність складу хімічній формулі;
- достатня хімічна стійкість (не взаємодіяти з повітрям, вуглекислим газом тощо);
- вміст компоненту, що визначається, в ваговій формі повинен бути як можна меншим.

Розрахунки в методі осадження проводять за рівнянням реакції. У випадку, коли форма осадження та гравіметрична форма співпадають, використовують **фактор перерахунку або аналітичний множник**, який показує, скільки грамів визначаемого компонента містить 1г отриманого осаду.

$$F = \frac{mM_A}{nM_B},$$

де m та n – коефіцієнти рівняння реакції.

Для розрахунку маси компонента необхідно фактор перерахунку помножити на масу вагової форми.

$$q = aF$$

де q – маса визначаемого компонента; F – фактор перерахунку; a – маса вагової форми.

3. Метод титриметричного аналізу.

Титриметричний аналіз базується на точному вимірюванні об'єму розчину, в якому міститься певна сполука, та об'єму, що витрачається на реакцію з нею реактиву, для якого відома точна концентрація (молярна концентрація еквівалента або титр).

Розчин, титр якого встановлено з високою точністю, називають **робочим титрованим або стандартним розчином**.

Процес поступового додавання робочого титрованого (стандартного) розчину до розчину, що аналізується, до встановлення моменту, коли витрачена кількість стандарту еквівалента кількості речовини, що аналізується, або, як кажуть, до досягнення **точки еквівалентності**, називають **титруванням**. Точка еквівалентності визначається на основі кривих титрування. Для фіксування точки еквівалентності часто застосовують індикатори – речовини, що близько точки еквівалентності змінюють свій колір.

У титриметричному аналізі важливе значення мають поняття еквівалента, молярної маси еквівалента складних речовин, молярної концентрації еквівалента (нормальної концентрації).

Для виконання дослідів користуються хімічним посудом і приладами. Дуже важливо вміти вибрати посуд і правильно користуватися ним. Для проведення хімічних реакцій використовують звичайно тонкостінний хімічно стійкий скляний або рідше фарфоровий посуд. В окремих випадках користуються також посудом з кварцового скла, графіту, пластмас і деяких металів.

Методи титриметричного аналізу поділяють на чотири групи в залежності від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення:

1) методи кислотно-основного титрування (нейтралізації).

В основі цих методів лежать такі реакції:



При використанні методів кислотно-основного титрування точка еквівалентності визначається за допомогою індикаторів, які змінюють свій колір в залежності від реакції середовища (величини рН). Цими методами визначають концентрації кислот, лугів і солей, що гідролізують в водних розчинах.

2) методи окиснення-відновлення (редоксиметрія). Дана група методів базується на реакціях окиснення-відновлення, які протікають між робочим розчином і речовиною, що визначається. До цієї групи відносяться:

- перманганатометрія – робочий розчин KMnO_4 – окисник, за допомогою якого визначають Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- тощо;

- йодометрія, де як окисник використовують I_2 , а як відновник I^- . Цим методом визначають калій перманганат, манган(IV) оксид, хлор, натрій сульфід тощо;

- хроматометрія – як окисник застосовують робочий розчин калій дихромату;

- а також броматометрія, ванадометрія, цериметрія.

3) методи осадження, які ґрунтуються на реакціях обміну, при яких елемент (іон), що визначають, переходить в осад. Точку еквівалентності встановлюють різними способами. В залежності від того, який реагент використовують як робочий розчин, існують: аргентометрія, роданометрія, меркурометрія тощо.

4) методи комплексонометрії дають можливість визначати цілий ряд катіонів та аніонів, що мають здатність утворювати малодисоційовані комплексні іони. Особливий інтерес являють комплексонометрії, які широко використовуються в якісному аналізі, – комплексон III (трилон Б).

Хімічні реакції в об'ємному аналізі мають відповідати певним вимогам:

- реакції повинні відбуватися стехіометрично, тобто згідно з рівнянням;
- робочий розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, яку визначають, тобто не повинно відбуватися побічних реакцій;
- реакції між робочим розчином і розчином речовини, яку визначають, мають відбуватися швидко.

Способи приготування розчинів

Титровані розчини можна приготувати такими способами:

1) метод взяття наважки. Якщо взяти точну наважку потрібної речовини (m , г), кількісно перенести її до мірної колби, розчинити і долити дистильованої води до мітки, а потім закрити пробкою і перемішати, то одержимо розчин необхідної концентрації, титр якого можна визначити за формулою

Титровані розчини, що приготовлені таким способом, називають

$$T = \frac{m}{V}$$

стандартними розчинами або розчинами з приготовленим титром. Однак далеко не всі речовини можуть бути використані для приготування таких розчинів. Наприклад, гідроксид калію, хлороводень та ін. не придатні для приготування таких розчинів, тому що в процесі взяття наважки їхня концентрація буде мінятися – гідроксид калію буде вступати в реакцію з оксидом карбону (IV) і парами води, що знаходяться у повітрі, хлороводень є літким тощо.

Речовини, які можуть бути використані для отримання розчинів з приготовленим титром, називають **вихідними (стандартними) речовинами**. Вони повинні задовольняти таким вимогам:

- речовини повинні бути хімічно чистими, їхній склад повинен строго відповідати хімічній формулі;
- вони повинні бути стійкими в розчині і при зберіганні в твердому стані;
- для підвищення точності концентрації розчину величина їх молярної маси еквівалента повинна бути як можна найбільшою.

Приготування титрованих розчинів з вихідних речовин проводять таким же чином. Наважку m речовини А, необхідну для отримання певного об'єму розчину V потрібної концентрації $C(1/zA)$, розраховують за формулою:

$$m = \frac{C(1/zA) \cdot M(1/zA) \cdot V}{1000},$$

де $M(1/zA)$ молярна маса еквіваленту речовини А.

2) метод приготування розчину з концентрованого. Багато розчинів, що використовуються як робочі, приготувати цим способом неможливо з-за

нестійкості реактиву або розчину в процесі приготування. Тоді готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють титруванням ним розчину наважки стандартної речовини (або навпаки). Такі стандартні розчини називають **встановленими**. Так готують, наприклад, робочі розчини лугів, хлоридної, сульфатної кислот.

3) метод приготування з фіксаналів (стандарт-розчинів). Стандарт-титр – це точна наважка сухої речовини (або точно відміряна кількість розчину речовини відомої концентрації), яка вміщена в запаяну скляну ампулу і розрахована для виготовлення 1 літру (частіше за все) 0,1 н розчину. Існують фіксанали не тільки вихідних речовин, а й інших. Для виготовлення робочого розчину ампулу розбивають і кількісно переносять речовину у мірну колбу місткістю 1 літр.

За своїм призначенням титровані розчини поділяють на **робочі і вихідні**. За допомогою робочих розчинів проводять титриметричні визначення, встановлюють кількість речовин, що визначають в розчинах. За допомогою цих же вихідних розчинів визначають титр і молярну концентрацію еквіваленту робочих розчинів.

Точну концентрацію розчинів встановлюють титруванням. Титрування при виконанні титриметричних визначень проводять двома способами:

1) спосіб окремих наважок, при якому беруть декілька (2-3) близьких за величиною наважок вихідної речовини, поміщають кожену в окрему колбу для титрування, розчиняють в невеликій кількості дистильованої води і отримані розчини титрують. Розрахунки ведуть за наступною формулою:

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{Z}A\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{Z}B\right) \cdot V(B)}{1000},$$

2) спосіб піпетування – в цьому способі наважку речовини, що аналізується, переносять до мірної колби, розчиняють в дистильованій воді, доводять розчин до мітки і ретельно перемішують. Потім піпеткою беруть певну (аліквотну) частину розчину і титрують її. Титрування повторюють 3-4 рази. Розрахунки ведуть за наступною формулою:

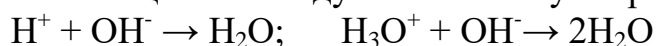
$$C\left(\frac{1}{Z}A\right) \cdot V(A) = C\left(\frac{1}{Z}B\right) \cdot V(B)$$

Спосіб окремих наважок дає більш точні результати, тому що вимірювання об'єму буде виконуватися тільки один раз за бюреткою. Але спосіб піпетування характеризується зручністю і швидкістю визначень.

Титриметричний аналіз застосовується, наприклад, для визначення кислотності та лужності харчових продуктів, кислотного та йодного чисел жирів тощо.

МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

В основі цього методу лежать наступні реакції:



Як стандартний розчин зазвичай використовують 0,1 н розчини NaOH, KOH та HCl, H₂SO₄.

Якщо стандартним розчином є луг, то метод називається *алкаліметрією* (алкалі - луг). За допомогою методу алкаліметрії можна визначити кількість кислот та солей, розчини яких мають кисле середовище.

В методі ацидіметрії (ацидум - кислота) стандартним розчином є кислота. Методом ацидіметрії визначають кількість лугів та солей, розчини яких мають лужне середовище.

Як первинний стандарт в методі алкаліметрії для встановлення титру лугів використовують титрований розчин дигидрату щавлевої кислоти H₂C₂O₄·2H₂O, бурштинової кислоти H₆C₄O₄. А в методі ацидіметрії – розчин соди або натрій тетраборату Na₂B₄O₇ (бури).

При використанні методів кислотно-основного титрування точка еквівалентності визначається за допомогою індикаторів, які змінюють свій колір в залежності від реакції середовища (величини pH).

МЕТОДИ ОВР. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ. ЙОДОМЕТРІЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ.

Метод перманганатометрії

В перманганатометрії використовується окиснювальна здатність KMnO₄ в кислому середовищі. Робочим розчином в даному методі є розчин калій перманганату. Даним методом при безпосередньому титруванні робочим титрованим розчином KMnO₄ можна визначати кількість відновників.

Перманганатометрія - безіндикаторний метод, тому що точку еквівалентності можна зафіксувати на основі перетворення іонів MnO₄⁻ рожевого кольору в безкольорові іони Mn²⁺.

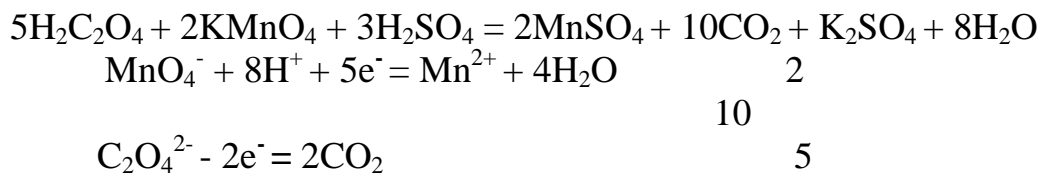
Метод перманганатометрії застосовують для кількісного визначення феруму (II), пероксиду водню, нітратів, хрому, кальцію, марганцю.

В кондитерських виробках методом перманганатометрії можна визначити кількість цукру, азотистих речовин тощо.

Встановити титр калій перманганату за точною його наважкою неможливо, тому що він легко змінюється під впливом відновників, наприклад, аміаку, органічних речовин, що попадають в воду з пилом, тощо. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO₄ в перший час після приготування декілька зменшується. Титр його встановлюють через 7-10 днів після приготування розчину. За цей час окиснення присутніх в розчині домішок відновників встигає закінчитися і концентрація KMnO₄ перестає змінюватися.

Звідси виходить, що брати точну наважку KMnO₄ не має сенсу, а титр його слід встановлювати за якимось первинним стандартом, що має відновні властивості. Титр і концентрацію розчину калій перманганату встановлюють за безводним оксалатом натрію Na₂C₂O₄ або дигідратом щавлевої кислоти H₂C₂O₄·2H₂O. В основі процесу стандартизації розчину KMnO₄ за щавлевою кислотою лежить реакція окиснення іону C₂O₄²⁻ іонами MnO₄⁻ в сильно

кислому середовищі (до розчину, що титрують додають сульфатну кислоту). Реакція каталізується іонами Mn^{2+} .



За даною реакцією молярна маса еквівалента калій перманганату дорівнює $1/5 M(KMnO_4)$:

$$M(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

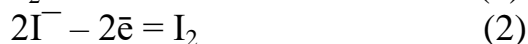
Фактор еквівалентності щавлевої кислоти дорівнює $-1/2$, тому молярна маса еквіваленту дигідрату щавлевої кислоти дорівнює:

$$M(1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$$

Всі продукти безкольорові, тому точку еквівалентності можна зафіксувати за появою рожевого кольору від надлишку, що дає крапля $KMnO_4$. Взаємодія іонів MnO_4^- з іонами $C_2O_4^{2-}$ протікає дуже повільно, тому пропонують титрувати гарячий розчин щавлевої кислоти.

Метод йодометрії

Йодометрія є одним з титриметричних методів окиснення-відновлення. В основі цього методу лежать наступні окисно-відновні реакції :



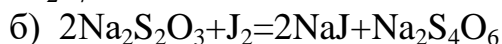
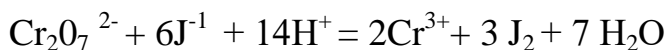
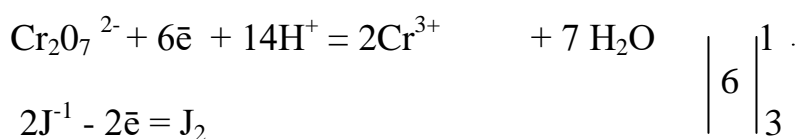
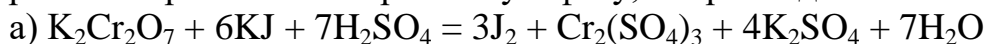
Реакція (1) протікає в присутності таких відновників, які можуть бути окиснені вільним йодом, тобто мають окисно-відновний потенціал менший, ніж у системи $I_2 / 2I^-$ (+ 0,54 В), наприклад, $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ (натрій тіосульфат), H_2SO_3 , H_2S тощо.

Реакція (2) протікає в присутності окисників, що віднімають електрони від іонів йоду, тобто ті, у яких окисно-відновний потенціал більше +0,54 В, наприклад: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2 , Br_2 та ін. Отже, методом йодометрії можуть бути визначені як окисники, так і відновники.

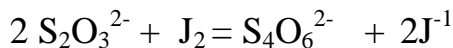
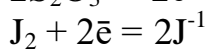
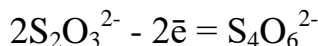
Як робочі титровані розчини у цьому методі застосовуються такі: титрований розчин йоду (окисник) і титрований розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ (відновник).

Визначення відновників здійснюють або безпосереднім титруванням розчином йоду, або способом зворотнього титрування. Для цієї мети до визначеного об'єму відновника додають у надлишку визначений об'єм титрованого розчину йоду, а потім надлишок відтитровують другим робочим розчином — натрій тіосульфатом.

Визначення окисників не проводять безпосереднім титруванням робочим розчином натрій тіосульфату, тому що реакція між окисником і натрій тіосульфатом проходить складно і важко визначити точку еквівалентності. Визначення окисників здійснюють методом заміщення. Для цього до розчину окисника додають надлишок KJ і H₂SO₄. При цьому окисник виділяє еквівалентну кількість йоду з калій йодиду, який потім відтитровують робочим розчином натрій тіосульфату, наприклад:



натрій тетратіонат

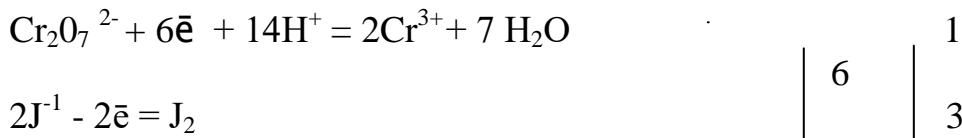
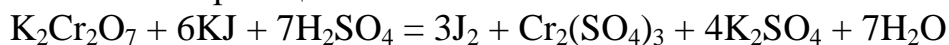


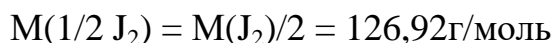
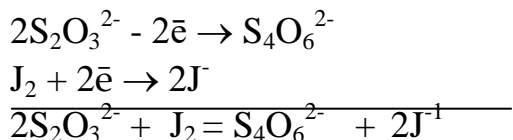
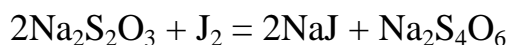
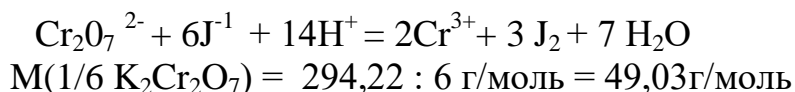
Знаючи об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що витрачений на титрування йоду, який виділений в еквівалентній кількості визначеним об'ємом окисника, обчислюють молярну концентрацію еквівалента розчину окисника.

Еквівалентна точка в йодометрії визначається за допомогою індикатора — розчину крохмалю.

Кристали натрій тіосульфату або гіпосульфіту Na₂S₂O₃ × 5H₂O, що містять 5 молекул кристалізаційної води, на повітрі легко вивітрюються, тобто втрачають частину води, тому їхній склад не завжди відповідає формулі Na₂S₂O₃ × 5H₂O. Тому готують розчин натрій тіосульфату лише приблизної концентрації, при цьому наважку натрій тіосульфату беруть на технічних терезах, а потім визначають титр шляхом титрування за вихідною речовиною, наприклад, калій дихромату K₂Cr₂O₇.

В основі процесу стандартизації розчину Na₂S₂O₃ × 5H₂O за калій дихроматом лежать реакції:



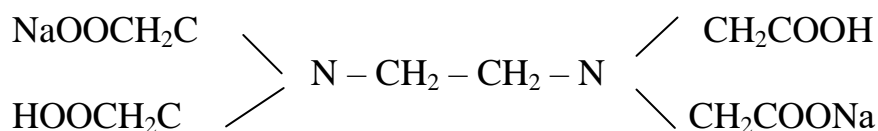


При встановленні титру натрій тіосульфату за калій дихроматом застосовують метод заміщення. Для цього використовують допоміжний розчин калій йодиду. Калій дихромат як окисник виділяє з калій йодиду вільний йод у кількості, еквівалентній взятій наважці калій дихромату. Йод, що виділився, титрують натрій тіосульфатом. Індикатор — розчин крохмалю.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ (ТРИЛОНОМЕТРІЯ).

МЕТОД ОСАДЖЕННЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ОСАДЖЕННЯ.

Трилонометрія - один з комплексонометричних методів, в якому використовують як стандартний 0,05 н розчин трилону Б (комплексону III). Трилон Б - це дивонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Трилон Б ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) з катіонами багатьох металів утворює міцні внутрішньокмлексні сполуки за рахунок заміщення металом атомів гідрогену карбоксильних груп і одночасним зв'язуванням його координаційними зв'язками з атомами нітрогену аміногруп ($-\text{NH}_2$).

Оскільки незалежно від ступеня окиснення металів, що визначаються (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} тощо), кожний катіон витискує два іони гідрогену з молекули трилону Б, молярна маса еквіваленту останнього розраховується поділом його молекулярної маси на два.

Як індикатори використовуються так звані метал-індикатори, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплекси (хром темносиній, хромоген чорний та ін.). Для стандартизації розчину трилону Б можна використовувати солі CaCO_3 , MgSO_4 .

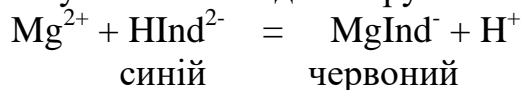
Основним робочим розчином комплексонометрії є розчин дигідрату двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, що відома під назвою трилону Б. Скорочено цю сіль можна представити у вигляді $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]$.

Титровані розчини трилону Б можна готувати за точною наважкою, однак, частіше його титр установлюють за розчинами солей цинку, кальцію або

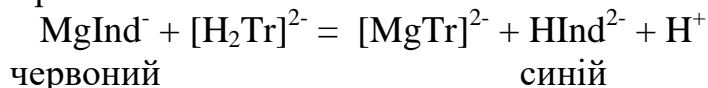
магнію в амонійному буферному розчині в присутності метал-індикаторів.

В основі процесу стандартизації лежать такі реакції, що проходять в амонійному буферному розчині:

а) реакція між іоном металу і аніоном індикатору в аміачному середовищі:



б) при титруванні з амонійним буферним розчином біля точки еквівалентності процес протікає за рівнянням:



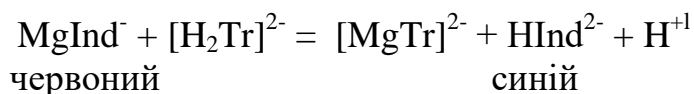
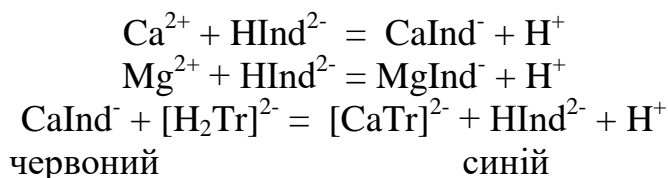
В точці еквівалентності забарвлення розчину змінюється від червоно-фіолетового до синє-фіолетового. З наведених вище рівнянь реакцій можна бачити, що фактор еквівалентності трилону Б дорівнює 1/2, а молярна маса його еквівалента розраховується за формулою:

$$M(1/2\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2}, \text{ г/моль}$$

Методом комплексометрії можна визначити загальну твердість води.

Твердість води характеризують молярною концентрацією еквівалентів кальцію і магнію ($f_{\text{екв}} = 1/2$) і виражають в ммоль/дм³. Вміст цих елементів визначають титруванням проби води (100 см³) в амонійному буферному розчині розчином трилону Б. Індикатором може бути хром темно-синій.

Рівняння реакцій:



Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$C(1/2\text{Mg}^{2+} + 1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/дм}^3$$

4. Фізико-хімічні методи дослідження.

В *інструментальних* методах аналізу передбачається застосування спеціальних інструментів. *Інструмент* – пристрій, який використовується для спостереження, вимірювання або повідомлення відомостей про якісний стан, що замінює, збільшує або облагороджує дії людини, або доповнює їх.

Як інструменти використовують різного типу аналітичні прилади, які призначені для проведення головних процедур аналізу та реєстрації його результатів. В інструментальних методах використовують фізичні та фізико-хімічні властивості речовин, що фіксуються спеціальною апаратурою. Інструментальні методи аналізу широко використовують як в кількісному аналізі, так і для виявлення речовин.

Інструментальні методи кількісного аналізу поділяють на **фізичні** – визначення речовин за їх фізичними властивостями і **фізико-хімічні** – проведення хімічної реакції з речовинами та їх визначення або за фізичними властивостями продукту реакції, або за допомогою фізичної індикації точки еквівалентності реакції.

Точку еквівалентності фіксують за допомогою індикаторів інструментального типу. Як інструментальні індикатори використовують прилади, що фіксують рН розчинів, окисно-відновний потенціал, електропровідність або інші властивості середовища.

Методи, в яких використовують інструментальні індикатори, називають **інструментальним або фізико-хімічним титруванням** і відносять до групи інструментальних методів аналізу.

Частіше за все використовують потенціометричне, кондуктометричне, фотометричне та амперометричне титрування.

Інструментальні методи класифікують відповідно з властивостями речовин. Розрізняють наступні групи інструментальних методів аналізу:

- 1) **електрохімічні** – вимірюють електричні параметри розчинів речовин;
- 2) **оптичні** – базуються на вимірюванні оптичних властивостей речовин та їх розчинів;
- 3) **термічні** – вимірюють теплові ефекти, які супроводжують нагрівання, титрування, висушування тощо;
- 4) **хроматографічні** – застосовуються для поділу речовин, в основі – розподілення компонентів між двома фазами (рухомій та нерухомій);
- 5) **радіометричні** – кількість речовин вимірюють або за їх радіоактивністю, або за допомогою радіоактивних індикаторів тощо.

Фізико-хімічні методи дослідження використовуються при аналізі білків, ліпідів, вуглеводів, вітамінів тощо.

Питання для самоперевірки:

1. Як класифікуються методи гравіметричного аналізу?
2. Які хімічні процеси відбуваються при прожарюванні?
3. Які існують способи приготування титрованих розчинів в титриметричному аналізі?
4. Яким вимогам повинні відповідати первинні стандарти?
Які існують способи встановлення точної концентрації розчинів?

5. Які закони лежать в основі титриметричного методу аналізу?
6. Охарактеризуйте принцип титриметричного аналізу.
7. Як фіксується точка еквівалентності в методі кислотно-основного титрування?
8. Який метод називається трилонометричним?

**ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ
ТА БІОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ**
ЛЕКЦІЯ 6. КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.
ТЕОРІЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК О.М. БУТЛЕРОВА

План

1. Номенклатура органічних сполук
2. Типи органічних реакцій
3. Класи органічних сполук

Список рекомендованої літератури: 1,9,10,11,12

1. Номенклатура органічних сполук

Органічна хімія – це наука, що займається вивченням органічних речовин. Інакше її можна назвати як хімію сполук Карбону, тому що в сучасній науці органічними речовинами називають такі сполуки або речовини, до складу яких входить елемент Карбон.

Джерелом органічних сполук є тваринні та рослинні організми.

Так, з нафти та природних газів добувають різні вуглеводні, з рослин добувають клітковину та духмяні речовини, з кам'яного вугілля та сланців – ароматичні вуглеводні, феноли тощо. З тваринних організмів добувають жири, білки, лікарські речовини тощо.

У природі органічні речовини, як правило, перебувають у суміші з іншими речовинами. Щоб використати речовину з тією чи іншою метою, треба знати її властивості. Сталі властивості має тільки чиста речовина. Суміші ж речовин, у яких немає сталого складу, мають змінні властивості, і тому їх не можна використовувати.

Органічні сполуки відіграють важливу роль у різних сферах нашого життя. Органічна хімія посідає провідне місце в природознавстві завдяки тому, що людина одержала для своїх потреб паливо, гуму, фарби, клеї, миючі засоби, ліки, одяг, взуття, їжу, речі побуту, праці, відпочинку тощо.

Органічні сполуки містяться в усіх живих організмах. Є багато сучасних продуктів та матеріалів, без яких людина не може обходитися, які також належать до органічних сполук.

Деякі органічні сполуки

№	Природні речовини	Синтетичні речовини
---	-------------------	---------------------

1.	Вуглеводи	Пластмаси
2.	Білки	Багато лікарських препаратів
3.	Жири та масла	Інсектициди
4.	Вітаміни	Багато барвників

Причина такого явища, що атоми Карбону здатні утворювати таку велику кількість різноманітних природних і синтетичних сполук, полягає в унікальній здатності Карбону до утворення зв'язків між атомами, що приводить до виникнення різноманітних розгалужених та циклічних структур. Крім того, атоми Карбону здатні утворювати прості, подвійні і потрійні зв'язки один з одним.

Номенклатура

Існує декілька способів найменування органічних сполук: тривіальні (історичні) назви (т.); раціональна (р.), радикально-функціональна (замісникова) (з.) та систематична (с.) номенклатури.

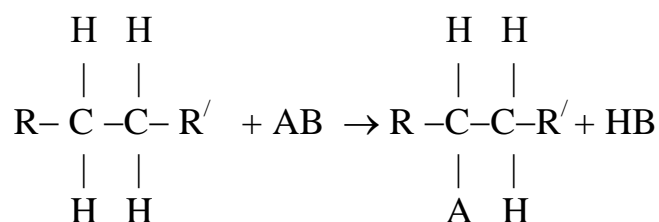
Тривіальні назви звичайно пов'язані з джерелами, першими способами добування речовин, іменами вчених або є випадковими.

Раціональна номенклатура розглядає сполуку як похідну від найбільш простого представника даного гомологічного ряду, що утворений заміною атомів Гідрогену на інші групи. Вона знайшла застосування для найменування відносно простих органічних сполук.

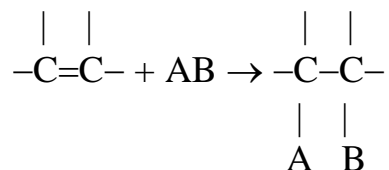
Найбільш зручною номенклатурою, що дає можливість називати любі сполуки, є **систематична** номенклатура органічних сполук. Найчастіше систематичні назви ґрунтуються на принципі заміщення, тобто будь-яка сполука розглядається як нерозгалужений вуглеводень - ациклічний чи циклічний, в молекулі якого один або декілька атомів Гідрогену заміщені іншими атомами і групами, в тому числі вуглеводневими залишками. З розвитком органічної хімії систематична номенклатура постійно вдосконалюється і доповнюється; за цим слідкує комісія з номенклатури Міжнародної спілки теоретичної і прикладної хімії (Internation Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC).

2. Типи органічних реакцій

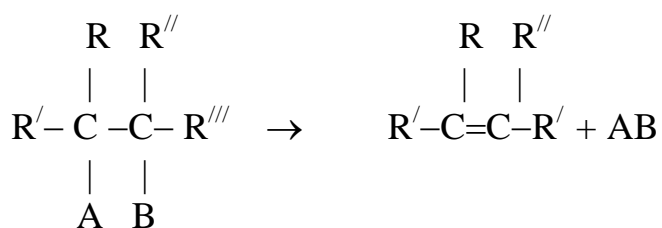
1. Реакції заміщення (Substitution; індекс *S*). В цих реакціях який-небудь атом або група атомів заміщується іншим атомом або групою атомів.



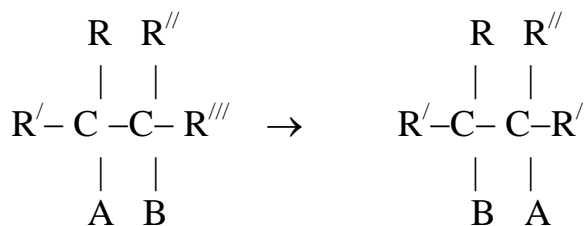
2. Реакції приєднання (Addition; індекс *A* або *Ad*). В цих реакціях відбувається приєднання електрофілу або нуклеофілу до ненасиченого атома Карбону.



3. Реакції відщеплення, або елімінування (Elimination; індекс *E*). Ці реакції є зворотними по відношенню до реакцій приєднання. Вони призводять до видалення яких-небудь атомів або групи атомів від двох атомів Карбону, що зв'язані між собою простим ковалентним зв'язком, в результаті чого між ними виникає кратний зв'язок.



4. Міжмолекулярні перегрупування



Вивчення основ органічної хімії значно полегшується завдяки тому, що органічні сполуки можна звести у великі групи, що налічують сотні і тисячі однорідних сполук – гомологічні ряди. Тому, що сполуки, які входять у той чи інший гомологічний ряд, схожі за хімічною будовою, вони мають схожі хімічні властивості. Тому при вивченні того чи іншого гомологічного ряду сполук достатньо ознайомитися з властивостями декількох представників.

4. Класи органічних сполук

Німецький хімік-органік назвав органічну хімію хімією вуглеводнів та їх похідних.

Заміщуючи атоми Гідрогену у вуглеводнях на різні атоми або групи атомів, можна вивести різні похідні вуглеводнів. Наприклад, з етану можна вивести такий ряд:

Вуглеводень	CH ₃ CH ₃
Галогенпохідні	CH ₃ CH ₂ Cl
Спирти	CH ₃ CH ₂ OH
Тіоспирти	CH ₃ CH ₂ SH

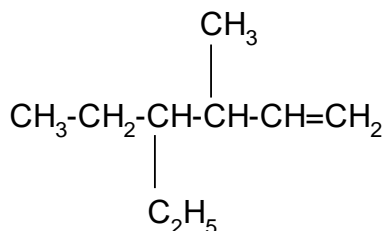
Нітросполуки	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$
Аміни	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
Альдегіди	CH_3CHO
Кислоти	CH_3COOH
Сульфокислоти	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
тощо.	

*Основні функціональні групи, які позначаються префіксами та суфіксами,
в порядку зменшення їх старшинства*

Назва класу сполуки та його загальна формула	Функціональна група	Префікс	Суфікс
Карбонові кислоти $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	Карбоксильна $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	карбокси-	-карбонова кислота
Сульфонові кислоти $R-S \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \\ \downarrow O \end{matrix}$	Сульфоокислотна $-S \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \\ \downarrow O \end{matrix}$	сульфо-	-сульфонова кислота
Солі карбонових кислот $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix}$	Карбоксилат $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix}$	-	-оат
Складні ефіри (естери) $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-R' \end{matrix}$	Алкілкарбоксилатна $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-R' \end{matrix}$	карбоалкокси-	алкіл...оат
Аміди $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$	Амідна $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$	карбомоїл-	-амід
Нітрили $R-C \equiv N$	Нітрильна $-C \equiv N$	ціано-	-нітрил
Альдегіди $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Альдегідна $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	оксо-	-аль
Кетони $R-C \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow O \end{matrix}$	Карбонільна $-C \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow O \end{matrix}$	оксо-	-он
Спирти $R-OH$	Гідрокси $-OH$	(гідр)окси-	-ол
Тіоли $R-SH$	Меркапто $-SH$	меркапто-	-тіол
Аміни $R-NH_2, NHR_2, NR_3$	$-NH_2, -NHR, -NR_2$	аміно-	-амін
Алкіни C_nH_{2n-2}	$-C \equiv C -$	-	-ин (-ін)
Алкени C_nH_{2n}	$-C = C -$	-	-ен
Алкани C_nH_{2n+2}	-	-	-ан

Питання для самоперевірки:

1. В якому з наведених вуглеводнів електрони атому Карбону знаходяться в стані sp -гібридизації?
А) 2-метилпропан; Б) гексен-2; В) 3,4-диметилпентин-1; Г) етилбензен.
2. Наведений вуглеводень за міжнародною номенклатурою має назву:



- А) 4-метил-3-етил-5-гексен; Б) 3-метил-4-етил-1-гексин;
В) 3-метил-4-етил-2-гексен; Г) 3-метил-4-етил-1-гексен.
3. За допомогою якого з наведених реактивів можна довести наявність в сполуці подвійного зв'язку?
А) амоніачний розчин Аргентум(I) оксиду; Б) сульфатна кислота при нагріванні; В) розчин Калій перманганату; Г) хлор при освітленні.

ЛЕКЦІЯ 7 КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

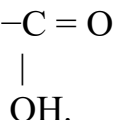
План

1. Визначення. Класифікація.
2. Одноосновні насичені карбонові кислоти: ізомерія, номенклатура, хімічні властивості
3. Окремі представники одноосновних карбонових кислот.
4. Харчові кислоти.
5. Методи визначення кислот в харчових продуктах.

Список використаної літератури: 1,9,10,11,12.

1. Визначення. Класифікація.

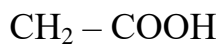
Карбоновими кислотами називають сполуки, що містять у своєму складі карбоксильну групу



Карбоксильна група визначає **основність** кислоти, а тому залежно від кількості карбоксильних груп розрізняють **одноосновні** (I,II,III,IV), **двоосновні** (V) і **багатоосновні** (VI) кислоти. За будовою вуглеводневого залишку розрізняють **аліфатичні (жирні) насичені і ненасичені карбонові кислоти, кислоти ряду циклоалканів та ароматичні кислоти** (I, II, IV,III відповідно).

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Пропіонова кислота (I) (пропанова кислота)	Акрилова кислота (II) (пропенова кислота)	Бензенова кислота (III)

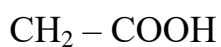
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$	$\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
Циклогексанкарбонова кислота (IV)	Бурштинова кислота (V) (бутандіова кислота)



|



|



1,2,3 –Пропантрикарбонова кислота (VI).

В таблиці 10 наведені основні карбонові кислоти, які входять до складу масел і жирів.

Таблиця 10

Основні карбонові кислоти, які входять до складу масел і жирів

Назва кислоти (тривіальна, систематична)	Формула	Умовне позначення (символ)*
<i>Насичені кислоти</i>		
Масляна (бутанова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_4^{a}
Капронова (гексанова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_6^{a}
Каприлова (октанова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_8^{a}
Капринова (деканова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{10}^{a}
Лауринова (додеканова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{12}^{a}
Міристинова (тетрадеканова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{14}^{a}
Пальмітинова (гексадеканова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{16}^{a}
Стеаринова (октадеканова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{18}^{a}
Арахідова (ейкозанова)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{20}^{a}
Бегенова	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{22}^{a}
Церотинова	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{26}^{a}
Монтанова	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{28}^{a}
Мелісинова	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	C_{30}^{a}

2. Одноосновні насичені карбонові кислоти

Ізомерія

Ізомерія насичених карбонових кислот визначається будовою вуглеводневого залишку; ароматичних – будовою залишку і положенням карбоксильної групи.

Номенклатура

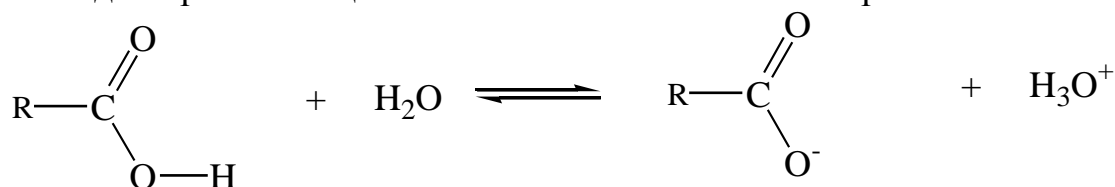
Для найменування карбонових кислот широко вживаються тривіальні назви. Згідно з вимогами IUPAC назви карбонових кислот утворюють від назви родоначальних вуглеводнів з тією самою кількістю атомів Карбону, враховуючи й атом Карбону карбоксильної групи, і закінчення **-ова** і слова **кислота**. Нумерацію (написання локантів) починають від атома Карбону карбоксильної групи.

Хімічні властивості

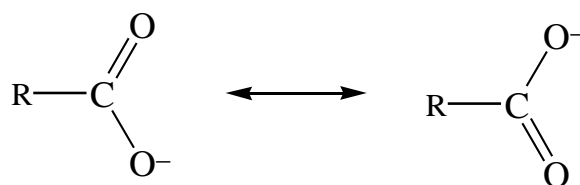
Хімічні властивості кислот визначаються присутністю **карбоксильної групи та будовою радикалу**.

1. Реакції за карбоксильною групою.

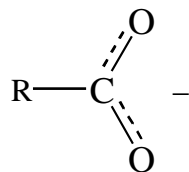
За рахунок поляризації зв'язків в карбоксильній групі, обумовленій відтягуванням електронів від атома Гідрогену в напрямку до карбонільного атома Оксигену, одноосновні карбонові кислоти виявляють кислотний характер. У водних розчинах цих кислот встановлюється така рівновага:



Карбоксилат-іон можна розглядати як гібрид двох резонансних структур:



Інакше його можна представити так:

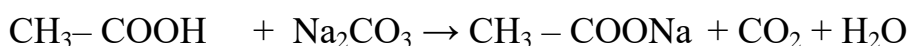
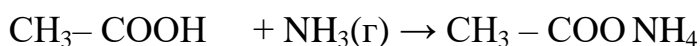
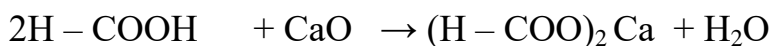
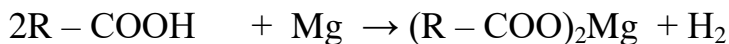


Делокалізація електрону між атомами карбоксилатної групи стабілізує карбоксилат-іон. Тому карбонові кислоти мають значно більшу кислотність, ніж спирти. Але з-за ковалентного характеру молекул карбонових кислот

наведена рівновага сильно зміщена вліво. Таким чином, карбонові кислоти – це слабкі кислоти. Наприклад, оцтова кислота характеризується константою дисоціації $K=1,75 \cdot 10^{-5}$.

1.1. Утворення солей.

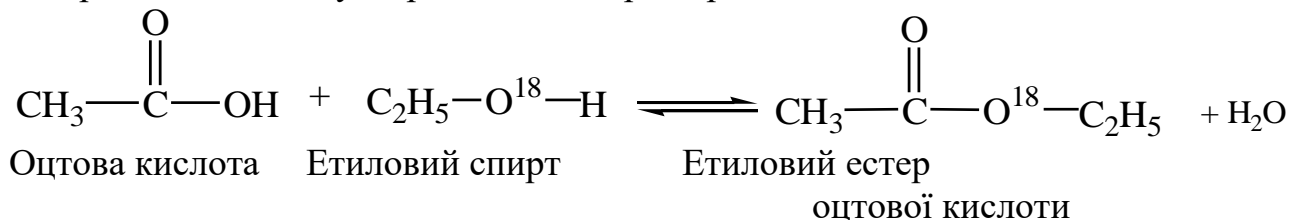
Карбонові кислоти реагують з активними металами, основними оксидами, основами та лугами:



Для карбоксильної групи характерні реакції заміщення групи $-\text{OH}$ на інші атоми або групи атомів із утворенням функціональних похідних: галогенангідридів, амідів, ангідридів та естерів.

1.2. Утворення естерів. Реакція естерифікації.

При взаємодії карбонових кислот зі спиртами в присутності сильних мінеральних кислот утворюються естери карбонових кислот:

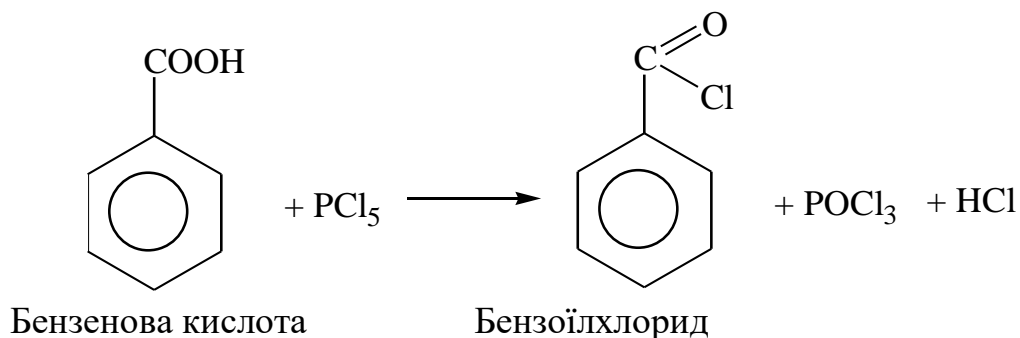


За допомогою мічених атомів (ізопоп) O^{18} було доведено, що в естері залишається атом Оксигену від спирту.

Реакція естерифікації оборотна.

1.3. Утворення галогенангідридів.

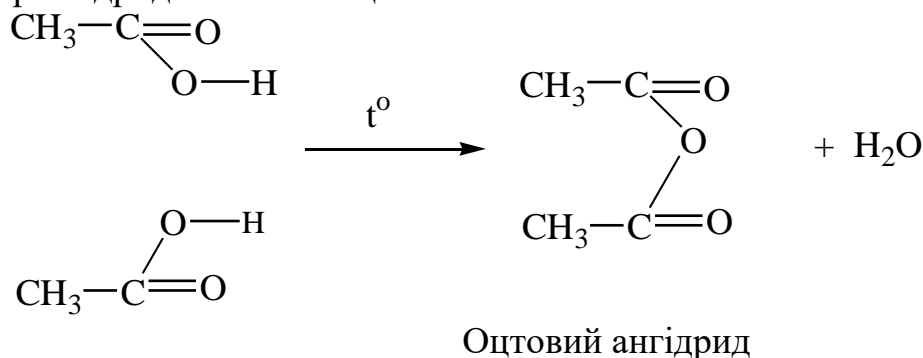
Галогенангідриди кислот одержують взаємодією карбонових кислот із галоїдними сполуками Фосфору:



Галогенангідридам характерна висока реакційна здатність, їх використовують для реакцій ацилювання — введення радикалу кислоти із утворенням кислоти або похідних кислот.

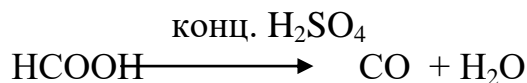
1.4. Утворення ангідридів.

Ангідриди можуть бути одержані пропусканням пари кислоти над каталізатором, нагріванням із водовіднімаючими засобами (P_2O_5) або взаємодією хлорангідридів з солями цих кислот:



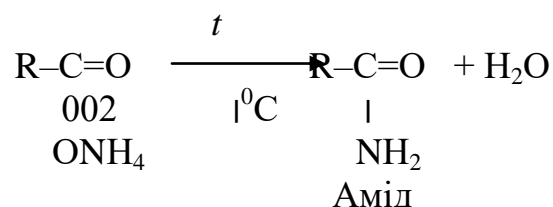
Ангідриди також є добрими ацилюючими агентами.

Мурашина кислота є виключенням в даному випадку. Нагрівання калієвої або натрієвої солі за допомогою концентрованої сульфатної кислоти призводить до утворення Карбон(II) оксиду і води:



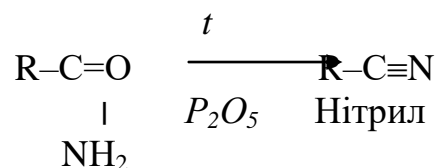
1.5. Утворення амідів та нітрилів.

Аміди кислот у промисловості одержують нагріванням амонійних солей до 200°C :



Крім того, аміди можна добувати взаємодією амоніаку з ацилюючими засобами (галогенангідридами та ангідридами кислот), а також неповним гідролізом нітрилів.

Нагрівання амідів із сильними водовіднімаючими засобами (P_2O_5) відбувається з утворенням нітрилів кислот:



2. Реакції за участю вуглеводневого радикалу.

М'яким окисненням одержують α - і β -оксикислоти. В умовах дії галогенів відбувається заміщення атома Гідрогену на галоген в α -положенні в

радикалі — це результат впливу карбоксильної групи. Для ароматичних кислот характерні реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі в мета-положенні.

3. Окремі представники одноосновних карбонових кислот.

Мурашина кислота (метанова) – безбарвна рідка речовина з гострим запахом. У вільному стані міститься у кропиві, хвої, деяких фруктах. Використовується для добування щавлевої кислоти, диметилформаміду.

Оцтова кислота (етанова). Безводна оцтова кислота – тверда речовина з температурою плавлення $+17^{\circ}\text{C}$, з виду нагадує лід, тому її назвали “льодяною” оцтовою кислотою. Оцтова кислота та її похідні застосовуються як реагенти у промисловості органічного синтезу. Естери оцтової кислот використовуються як розчинники.

Масляна кислота – рідина зі специфічним запахом. Міститься у вигляді гліцеридів у вершковому маслі і деяких інших жирах.

Вищі карбонові кислоти поширені у природі як у вільному стані, так і у вигляді структурних фрагментів різних груп ліпідів.

У класі карбонових кислот розглядають також функціональні похідні, тобто похідні карбоксильної групи, а саме: ацилгалогеніди, ангідриди, амідни, нітрили тощо.

Гідроксикарбоновими, або гідроксикислотами, називають похідні вуглеводнів, які мають у молекулі два види функціональних груп: гідроксильні – OH та карбоксильні – COOH. Тому гідроксикислоти можна розглядати як гідроксильні похідні відповідних карбонових кислот.

4. ХАРЧОВІ КИСЛОТИ.

Визначення харчових кислот.

Харчові кислоти являють собою різноманітну за своїми властивостями групу речовин органічної і неорганічної природи.

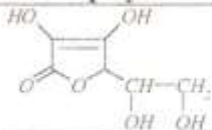
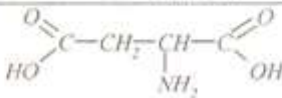
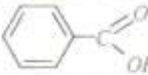
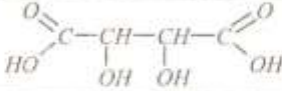
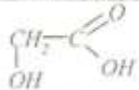
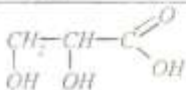
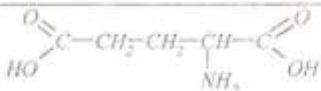
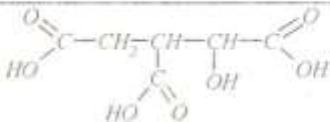
Склад і особливості хімічної будови харчових кислот різноманітні і залежать від специфіки об'єкта харчування, а також від природи кислотоутворення.

В значній кількості рослинних об'єктів виявлені нелеткі моно- та трикарбонові кислоти, насичені і ненасичені, в тому числі гідрокси- та оксокислоти.

В продуктах переробки плодів, наприклад, в заболоні можуть бути виявлені леткі кислоти – мурашина та оцтова.

Назви і формули деяких кислот, тих, що найбільше зустрічаються в продуктах харчування, представлені в таблиці 11.

Назви і формули основних харчових кислот

Назва кислоти	Назва солі	Формула
Аскорбінова	Аскорбат	
Аспарагінова	Аспартат	
Бензойна	Бензоат	
Винна	Тартрат	
Гліколева	Гліколят	
Гліцерінова	Гліцерат	
Глутамінова	Глутамат	
Ізолімонна	Ізоцитрат	

Продовження таблиці 11

Назва кислоти	Назва солі	Формула
α-Кетоглутарова	Кетоглутарат	
Лимонна	Цитрат	
Молочна	Лактат	
Мурашина	Форміат	
Піровиноградна	Піруват	
Піроглутамінова	Піроглутамат	
Соляна	Хлорид	HCl
Сірчана	Сульфат	H_2SO_4
Оцтова	Ацетат	
Фосфорна	Фосфат	H_3PO_4
Фумарова	Фумарат	транс-
Щавлева	Оксалат	
Хінна	Хінат	
Шикимова	Шикимат	
Щавлевооцтова	Оксалоацетат	

Продовження таблиці 11

Назва кислоти	Назва солі	Формула
Яблучна	Малат	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ & & \\ & & \text{OH} \end{array}$
Янтарна	Сукцинат	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ & & \\ & & \text{OH} \end{array}$

До групи органічних харчових кислот відносяться також амінокислоти, що входять до складу білків, вищі жирні кислоти, що є структурними компонентами ліпідів.

Загальна характеристика кислот харчових об'єктів

Основні джерела харчових кислот – рослинна сировина та продукти її переробки. Органічні харчові кислоти містяться в багатьох видах рослинних харчових об'єктів – ягодах, фруктах, овочах, зелених листях. Поруч із вуглеводами і ароматичними сполуками вони формують смак і аромат плодів, і таким чином, продуктів їх переробки. В таблиці 12 наведені деякі кислоти фруктів, ягід, овочів.

Таблиця 12

Деякі кислоти фруктів, ягід, овочів

Рослинний об'єкт	Основні кислоти
	<i>Фрукти, ягоди</i>
Абрикоси	Яблучна, лимонна
Авокадо	Винна
Айва	Яблучна (без лимонної)
Ананаси	Яблучна, лимонна
Апельсини	Яблучна, лимонна, щавлева
Апельсинова цедра	Яблучна, лимонна, щавлева
Банани	Яблучна, лимонна, винна, сліди оцтової та мурашиної
Виноград	Яблучна, винна (3:2), лимонна, щавлева
Вишня	Яблучна, винна (3:2), лимонна, янтарна, хінна, шикимова, гліцеринова, гліколева
Грейпфрут	Яблучна, винна, лимонна, щавлева
Груші	Яблучна, винна, лимонна, щавлева

Продовження таблиці 12

Ожина	Ізолимонна, яблучна, молочно-ізолимонна, шикимова, хінна, сліди цитринової та щавлевої
Полуниця	Лимонна, яблучна, шикимова, янтарна, гліцерина, гліколева, аспарагінова
Клюква	Лимонна, яблучна, бензенова
Агрис	Лимонна, яблучна, шикимова, хінна
Лимони	Лимонна, яблучна, винна, щавлева (без ізолимонної)
Персики	Яблучна, лимонна
Сливи	Яблучна, винна, щавлева
Смородина	Яблучна, лимонна, винна, янтарна
Фініки	Лимонна, яблучна, оцтова
Чорниця	Лимонна, яблучна, гліцерина, лимонно-яблучна, гліколева, янтарна, глюкуронова, галактерона, хінна, глутамінова, аспарагінова
Яблука	Яблучна, хінна, α -кетоглутарова, щавелевооцтова, лимонна, піровиноградна, фумарова, молочна, янтарна
Боби	<i>Овочі</i> Лимонна, яблучна, невелика кількість янтарної і фумарової
Брокколи	Яблучна, лимонна (3:2), щавлева, янтарна
Гриби	Кетостеаринова, фумарова, алантоїнова
Горох	Яблучна
Картопля	Яблучна, лимонна, щавлева, фосфатна, піроглутамінова
Морква	Яблучна, лимонна, ізоцитринова, янтарна, фумарова
Помідори (томати)	Винна, фосфатна, хлоридна, сульфатна, фумарова, галактуринона, цитринова, яблучна, щавлева, гліколева, янтарна,
Ревінь	Яблучна, лимонна, щавлева.

Найбільш типовими у складі різних плодів та ягід є лимонна та яблучна кислоти. З числа інших кислот частіше виявляються хінна, янтарна та щавлева. До поширених також відносяться шикимова, гліколева, фумарова, гліцерина і винна кислоти. Концентрації їх різні.

Цитрусові плоди містять переважно лимонну кислоту і невелику кількість яблучної. Вміст яблучної кислоти в апельсинах становить 10-25%, в мандаринах – до 20%, в грейпфрутах і лимонах – до 5% по відношенню до загальної кислотності. На відміну від плодів, в шкуринці апельсинів міститься значна (приблизно 0,1%) кількість щавлевої кислоти.

Лимонна кислота міститься в ананасах (до 85%), на долю яблучної кислоти в цих плодах приходиться близько 10%. Кісточкові плоди містять яблучну кислоту, вміст якої в кислотному спектрі коливається від 50 до 90%.

У кислих сортах яблук яблучна кислота становить більше ніж 90% загальної кислотності, у черешні й вишні її концентрація досягає 85 – 90%, у сливах (в залежності від сорту) – від 35 до 90%. У числі інших кислот в цих плодах – лимонна та хінна.

Більше 90% кислотності приходиться на яблучну, лимонну та хінну кислоти в персиках, абрикосах, при цьому співвідношення яблучної та лимонної кислот може коливатися у широкому діапазоні, що в деяких випадках пов'язують із зміною вмісту цих кислот в плодах у процесі дозрівання. Встановлено, наприклад, що при дозріванні персиків кількість яблучної кислоти в них значно збільшується, а лимонна зменшується.

У винограді основною кислотою є винна кислота, (50-65% загальної кислотності), залишок приходиться на яблучну (25 – 30%) та лимонну кислоти (до 10%). При дозріванні винограду вміст яблучної кислоти знижується швидше ніж винної.

В більшості плодів ягід, за виключенням винограду, агрусу, чорниці та ожини, переважає лимонна кислота (виняток – виноград, агрус, чорниця та ожина). Наприклад, у суниці на її частку приходиться 70 – 90%, в смородині – 85 – 90%. Вміст яблучної кислоти в цих ягодах – 10 – 15%. В ожині 65 – 85% складає ізолимонна кислота, до складу агрусу входить 45% яблучної та лимонної й 5 – 10% шикимової кислоти.

Деяка кількість кислот в плодах знаходиться у вигляді солей. Їх вміст, наприклад, в лимонах до 3%, в деяких сортах груш – 20 – 30%.

На відміну від більшості органічних кислот у складі плодів та ягід, молочна кислота утворюється, ймовірно, тільки мікробіологічним шляхом.

Кислотний спектр овочів представлено, переважно, тими ж органічними кислотами, співвідношення яких коливається в значних межах.

Відмінною ознакою томатів є присутність в них неорганічних кислот – фосфатної, сульфатної, хлоридної.

У складі молока і молочних продуктів основною органічною кислотою є молочна кислота, утворення якої пов'язано з біохімічним перетворенням лактози під дією молочнокислих бактерій, що відбувається у відповідності до схеми реакції:



Харчові кислоти і кислотність продуктів

Кислий смак продукту харчування обумовлюють іони Гідрогену, що утворюються в результаті електролітичної дисоціації кислот і солей, що містяться в них. Активність іонів Гідрогену (активна кислотність) характеризується показником рН. Значення рН для деяких рідких продуктів харчування представлені в таблиці 13.

Таблиця 13.

Значення рН для деяких рідких продуктів харчування

Продукт харчування	Значення рН
Апельсиновий сік	3,2 – 3,5
Ананасовий сік	3,6
Виноградний сік	3,2
Грейпфрутовий сік	3,1
Банановий нектар	3,66
Пиво	4,2 – 4,6
Незбиране молоко	6,6 – 6,8
Згущене молоко	6,1 – 6,4
Йогурт	4,0 – 4,3
Какао напій	6,3 – 6,4

Практично всі харчові кислоти є слабкими і у водних розчинах дисоціюють незначною мірою. Крім того, в харчовій системі можуть знаходитися буферні речовини, в присутності яких активність іонів Гідрогену буде зберігатися приблизно постійною за рахунок її зв'язку з рівноважною дисоціацією слабких електролітів. Прикладом такої системи є молоко.

В зв'язку з цим, сумарна концентрація в харчовому продукті речовин, що мають кислотний характер, визначається показником потенційної, загальної або кислотності, що титрується (лугом). Для різних продуктів ця величина визначається через різні показники. Наприклад, в соках визначають загальну кислотність в г/дм³, в молоці – в градусах Тернера тощо.

Харчові кислоти та їх вплив на якість продуктів

Харчові кислоти, що входять до складу сировини та продуктів харчування, виконують різні функції, які пов'язані з якістю об'єктів харчування.

Харчові кислоти приймають участь у формуванні смаку та аромату, які належать до основних показників якості продукту харчування. Саме смак, поруч із запахом та зовнішнім виглядом, найбільш суттєво впливають на вибір споживачем того чи іншого продукту у порівнянні з такими показниками, як склад та харчова цінність. Змінення смаку і аромату часто є ознакою того, що продукт починає псуватися, або в ньому є якісь зайві речовини. Харчові кислоти можуть утворюватися в продуктах при неправильному їх зберіганні (вина, пиво, сири, сметана тощо), що призводить до зниження їх якості і псування. Тому кислотність для багатьох продуктів є показником їх якості.

Головне відчуття смаку, що визначено присутністю кислот в складі продукту, – кислий смак, який в загальному випадку пропорціональний концентрації іонів Н⁺. Наприклад, порогова концентрація (мінімальна

концентрація смакової речовини, що сприймається органами відчуття) і дозволяє сприйняти кислий смак, становить для цитринової кислоти 0,017%, для оцтової – 0,03%. У випадку органічних кислот має значення і аніон кислоти. В залежності від його природи виникають комбіновані відчуття смаку, наприклад, цитринова кислота має кисло-солодкий смак, а пікринова – кисло-гіркий. Заміна смакових відчуттів відбувається і в присутності солей органічних кислот. Так, солі амонію надають продукту солений смак.

Формування якості продукта здійснюється на всіх етапах технологічного процесу його одержання. При цьому багато технологічних показників, що створюють високоякісний продукт, залежить від активної кислотності (рН) харчової системи.

Величина рН впливає на такі технологічні параметри:

- утворення компонентів смаку і аромату, характерних для конкретного виду продукта;
- колоїдну стабільність полідисперсної харчової системи (стан білків молока або комплекс білково-дубильних сполук у пиві);
- термічну стабільність харчової системи (білкові речовини в молоці)
- біологічну стійкість (пива, соків);
- активність ферментів;
- умови зростання корисної мікрофлори та її вплив на процеси дозрівання (пива, сирів).

Регулятори кислотності харчових систем

Наявність харчових кислот в продукті може бути наслідком навмисного введення кислоти до харчової системи в технологічному процесі для регулювання її рН.

В цьому випадку харчові кислоти використовуються як технологічні харчові добавки.

Узагальнено можна виділити три основні мети додавання кислот до харчової системи:

- надання певних органолептичних властивостей (смаку, кольору, аромату), характерних для конкретного продукту;
- вплив на колоїдні властивості, що обумовлені формуванням консистенції конкретного продукту;
- підвищення стабільності, що забезпечує зберігання якості продукту протягом певного часу.

В таблиці 14 наведено властивості найважливіших харчових кислот, що застосовуються для регулювання рН в харчових системах і здатних забезпечувати їм фізичну стабільність. До них відноситься: вплив на стабільність дисперсних систем (емульсій та суспензій), змінення в'язкості в присутності загусника, формування гелевої структури в присутності гелеутворювача, вплив на мікрофлору, що забезпечує біологічну стійкість продукту.

Оцтова кислота (льодяна) Є460 є найбільш відомою харчовою кислотою і випускається у вигляді есенції, що містить 70 – 80% власне кислоти. В побуті використовують розведену водою оцтову есенцію, що має назву столовий оцет. Використання оцту для консервування продуктів харчування – один з найстаріших способів консервування. В залежності від сировини, з якої добувають оцтову кислоту, розрізняють винний, фруктовий, яблучний, спиртовий оцет і синтетичну оцтову кислоту. Як харчові добавки використовують солі цієї кислоти – Калій та Натрій ацетати.

Дія оцтової кислоти полягає у зниженні рН продукту, що консервується, що проявляється за вмістом 0,5% і направлено, головним чином, проти бактерій. Основна галузь застосування оцтової кислоти – овочеві консерви та мариновані продукти. Застосовується в майонезах, соусах, при маринуванні рибної продукції та овочів, ягід та фруктів. Оцтова кислота використовується і як смакова добавка.

Молочна кислота випускається в двох формах, що відрізняються концентрацією: розчин ($\omega = 40\%$) та концентрат, що містить не менш, ніж 70% кислоти. Добувають молочнокислим бродінням сахарів. Солі та естери цієї кислоти використовуються у виробництві безалкогольних напоїв, карамельних мас, кисломолочних продуктів. Має обмеження в застосуванні в продуктах дитячого харчування.

Лимонна (цитринова) кислота – продукт лимоннокислого бродіння вуглеводів. Вона має найбільш м'який смак у порівнянні з іншими харчовими кислотами і не викликає подразнюючої дії на слизові оболонки травного тракту. Солі – цитрати – застосовуються в кондитерській промисловості, при виробництві безалкогольних напоїв та деяких видів рибних консервів.

Яблучна кислота має менш кислий смак, ніж лимонна й винна. Для промислового використання цю кислоту добувають синтетичним шляхом з малеїнової кислоти. Застосовується в кондитерському виробництві і при добуванні безалкогольних напоїв.

Винна кислота є продуктом переробки відходів у процесі виробництва вина. Вона не має будь-якої подразнюючої дії на слизові оболонки травного тракту і не піддається обмінним перетворенням в кишечнику під впливом бактерій. Винна кислота застосовується у кондитерських виробках.

Янтарна кислота використовується в харчовій промисловості для регулювання рН харчових систем.

Адипінова кислота є харчовою добавкою, що запезпечує кислий смак продуктів, наприклад, безалкогольних напоїв.

Фумарова кислота в харчовій промисловості використовується як замінник лимонної та винної кислот. Має токсичну дію, тому добова потреба з продуктами харчування лімітовано рівнем 6 мг на 1 кг маси тіла.

Фосфатна кислота та її солі – (Калій, Натрій, Кальцій фосфати) широко поширені у харчовій сировині та продуктах її переробки. У високих концентраціях фосфати містяться в молочних, м'ясних та рибних продуктах, в деяких злаках та горіхах. Фосфати вводяться в безалкогольні напої та

кондитерські вироби. Добова доза, що допускається, в перерахунку на фосфатну кислоту, відповідає 5 – 15 мг на 1 кг маси тіла (у зв'язку з тим, що надлишок цієї кислоти в організмі може стати причиною дисбалансу атомів Кальцію та Фосфору. Властивості основних харчових кислот представлені в таблиці 14.

Таблиця 14

Властивості основних харчових кислот

Кислота	Емпірична формула	Молекулярна маса	Температура плавлення, °С	Розчинність г/100млН ₂ О при 25 ⁰ С	Константа дисоціації К _q	Показник константи кислотності рК _q , 25 ⁰ С
Оцтова	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	-8,5	Змішується	1,76·10 ⁻⁵	4,75
Молочна	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	16,8	Добре розчинна	1,37·10 ⁻⁴	3,86
Лимонна	C ₆ H ₈ O ₆	192,12	153(безв.)	181,0	K ₁ =7,1·10 ⁻⁴ K ₂ =1,68·10 ⁻⁵ K ₃ =6,4·10 ⁻⁷	3,14(+20 ⁰ С) 4,77(+20 ⁰ С) 6,39(+20 ⁰ С)
Яблучна	C ₄ H ₆ O ₅	134,09	132	62,0	K ₁ =3,9·10 ⁻⁴ K ₂ =7,8·10 ⁻⁶	3,40 5,11
Винна	C ₄ H ₆ O ₆	150,091	168-170	147,0	K ₁ =1,04·10 ⁻³ K ₂ =4,55·10 ⁻⁵	2,98 4,34
Бурштинова	C ₄ H ₆ O ₄	118,09	188	6,8	K ₁ =6,5·10 ⁻⁵ K ₂ =2,3·10 ⁻⁶	4,21 5,64
Бурштиновий ангідрид	C ₄ H ₄ O ₃	100,07	118,3	Малорозчинний	K ₁ =6,5·10 ⁻⁵ K ₂ =2,3·10 ⁻⁶	
Адипінова	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14	152,0	1,9 (+20 ⁰ С)	K ₁ =3,71·10 ⁻⁵ K ₂ =3,87·10 ⁻⁶	4,43 5,41
Фумарова	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	286,0	0,5 (+20 ⁰ С)	K ₁ =9,3·10 ⁻⁴ (+18 ⁰ С) K ₂ =3,62·10 ⁻³ (+18 ⁰ С)	3,03(+18 ⁰ С) 4,44(+18 ⁰ С)
Фосфатна	H ₃ PO ₄	98,00	42,35	Добре розчинна у гарячій	K ₁ =7,52·10 ⁻³ K ₂ =6,23·10 ⁻⁸	2,12 7,21

				воді	$K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$ (+18 ⁰ C)	12,67
--	--	--	--	------	--	-------

Харчові кислоти в харчуванні

Значення харчових кислот в харчуванні людини визначається їх енергетичною цінністю та участю в обміні речовин. Коефіцієнти енергетичної цінності основних харчових кислот представлені в таблиці 15.

Таблиця 15

Коефіцієнти енергетичної цінності основних харчових кислот

Харчова кислота	Коефіцієнт енергетичної цінності, ккал/г
Цитринова кислота	2,5
Яблучна кислота	2,4
Молочна кислота	3,6

Звичайно вони не викликають додаткового навантаження в організмі, окиснюючись при обміні речовин з великою швидкістю. Основна функція органічних кислот, що входять до складу їжі, пов'язана з участю в процесах травлення.

До таких функцій органічних кислот відносяться:

- активація перистальтики кишечника;
- стимуляція секреції травних соків;
- вплив на формування певного складу мікрофлори шляхом зниження рН середовища;
- гальмування розвитку гнильних процесів в товстому кишечнику.

Для різних органічних кислот виявлені деякі інші ефекти дії.

Показано, що окремі харчові кислоти, наприклад цитринова, перешкоджають утворенню в організмі канцерогенних нітрозамінів, сприяють зниженню ризику виникнення і розвитку онкологічних патологій. Цитринова кислота (відповідно, цитрат) сприяє також засвоєнню організмом йонів Кальцію (її вміст в кістках та зубах складає 0,5 – 1,5%), показує активуючу та інгібуючу дію на деякі ферменти. Бензенова кислота має антисептичну дію.

Однак, з іншого боку, відомо, наприклад, що щавлева кислота у вигляді кальцієвої солі здатна відкладатися в суглобах або у вигляді каменів.

Основними харчовими джерелами цієї кислоти є зелений агрус, листя шпинату, щавля та кропиви. В протилежність цьому, в процесах, що попереджують випадіння солей Кальцію в сечоводі, важливу роль відіграє цитрат сечовини. Утворення комплексів з кальцієм та магнієм лежить також в

основі процесу гальмування кровотечії. Винна кислота організмом людини не засвоюється.

5. Методи визначення кислот в харчових продуктах

В основі визначення рН різних харчових систем лежать стандартні методи, до яких відносяться колориметричний та електрохімічний методи.

Визначення потенціальної кислотності, що характеризує загальний вміст речовин, що мають кислотний характер, базується на титруванні цих речовин сильними основами (лугами). Для різних харчових продуктів характерні свої особливі умови титрування, результати яких представляють у відповідних кислотних числах.

Аналіз кислотного складу продуктів харчування дає можливість виявляти фальсифікацію або підтвердження його натуральності. Для визначення вмісту органічних кислот використовують як стандартні, так і альтернативні методи контролю.

Офіційний метод аналізу молочної кислоти базується на окисненні її Калій перманганатом до оцтового альдегіду, який визначають йодометрично. Найбільш відомі методи визначення винної кислоти базуються на лужному титруванні виннокислого каменю, що випадає в осад. Більшість органічних кислот можна визначити хроматографічними методами.

До альтернативних відносяться методи, що ґрунтуються на використанні ферментативних систем. Характерними особливостями ферментативного аналізу є специфічність, що забезпечує достовірність результатів, високу точність та чутливість.

Використання ферментативних методів в аналітичній хімії органічних кислот, в залежності від групи продуктів, що аналізуються, може мати різні цілі, до яких відносяться:

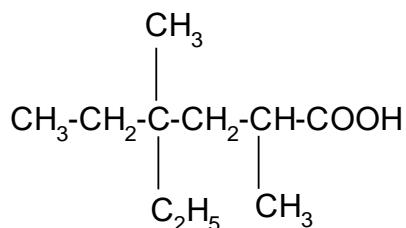
- виробничий контроль;
- системи забезпечення якості;
- контроль якості готової продукції;
- оцінка якості;
- аналіз складу з метою встановлення харчових властивостей та їх відповідності нормативній документації;
- оцінка гігієнічного статусу;
- моніторинг якості;
- виявлення небажаних компонентів;
- встановлення фальсифікації;
- визначення частки натуральної сировини;
- визначення аутентичності (справжності).

Питання для самоперевірки:

1. Яка з наведених карбонових кислот найчастіше зустрічається у складі різних плодів та ягід?

- А) масляна кислота; Б) олеїнова кислота; В) лимонна кислота;
- Г) оцтова кислота.

2. Назвіть сполуку за міжнародною номенклатурою:



А) 3,4-диметил-3-етилгексанова кислота; Б) 2,4 диметил-4-етилгексанова кислота; В) 3,4-диметил-4-етилгептанова кислота; Г) 3,4 диметил-4-етилгексанова кислота.

3. За допомогою якого з наведених реактивів можна довести наявність ненасиченої карбонової кислоти?

А) розчин Купрум(II) сульфату; Б) бромна вода;
В) розчин Натрій гідрогенсульфіту; Г) амоніачний розчин Аргентум(I) оксиду.

ЛЕКЦІЯ 8 ЛІПІДИ. ЖИРИ План

1. Визначення ліпідів.
2. Класифікація ліпідів
3. Жири:
 - 3.1. Ізомерія
 - 3.2. Фізичні властивості
 - 3.3. Хімічні властивості

Список рекомендованої літератури: 1,9-12, 14-17.

1. Визначення ліпідів.

Ліпіди – складні органічні речовини рослинного та тваринного походження. Ліпіди об'єднують велику групу різних за хімічною природою речовин, які мають деякі спільні фізико-хімічні властивості. Ліпіди поширені у природі, оскільки є обов'язковою складовою частиною кожної клітини. Вони разом з вуглеводами, білками утворюють основну масу органічних речовин усіх живих організмів. Ліпіди є структурними компонентами клітин, запасних та захисних речовин.

Різні ліпіди мають подібні фізико-хімічні властивості, зокрема вони нерозчинні у воді і добре розчинні у багатьох органічних розчинниках (діетиловому етері, бензині, бензені, хлороформі тощо).

Склад ліпідів надзвичайно складний і залежить від джерела добування, його стану, методів виділення та інших чинників.

2. Класифікація ліпідів.

За хімічним складом ліпіди поділяють на дві групи: прості й складні. Прості ліпіди не містять атомів Нітрогену, Фосфору й Сульфуру. До них належать переважно ліпіди, що є похідними вищих жирних кислот, одно-, дво- і багатоатомних спиртів, альдегідів (ацилгліцерини, естери діолів, воски, алкільні ліпіди), а також їх структурні компоненти (спирти, карбонові кислоти).

До складу складних ліпідів належать фосфо- та сфінголіпіди. Фосфоліпіди – сполуки, під час гідролізу яких разом зі спиртами і високомолекулярними жирними кислотами утворюються фосфатна кислота, нітрогеновмісні основи, амінокислоти та інші сполуки.

Більшість дослідників вважають ліпіди природними похідними вищих жирних кислот, спиртів та альдегідів, сполучених естерним, простим етерним, амідним і глікозидним зв'язками.

До ліпідів належать естери триатомного спирту гліцерину і високомолекулярних жирних кислот – гліцериди, воски, фосфо- і гліколіпіди. Гліцеридами називають естери карбонових кислот і триатомного спирту гліцерину. Вони входять до складу важливої групи речовин – жирів, які, у свою чергу, є основною складовою частиною природних речовин, названих ліпідами.

Ліпіди мають велике значення в житті людини. Так, жири є однією з важливих складових їжі людини та тварин.

3. Жири

За походженням жири поділяють на тваринні і рослинні (олії). Тваринні жири добувають із жирових тканин різних тварин, із молока. В основному це тверді жири (яловичий, баранячий, свиняче сало), але зустрічаються й рідкі (риб'ячий жир). Рідкі рослинні жири (олії) добувають із насіння, деяких плодів різних рослин (соняшникова, оливкова, конопляна тощо). Олії переважно мають в своєму складі одну кислоту. Наприклад, оливкова – олеїнову, касторова (з насіння рицини) – ріцинолеву, однак у більшості жирів рослин і наземних тварин їх від п'яти до восьми, а в жирах морських тварин і риби – по декілька десятків різних жирних кислот. Відомо, що до складу жирів входять понад 400 різних кислот. Проте більшість з них наявна в дуже невеликій кількості. Переважають кислоти, що містять від 12 до 18 атомів Карбону (жирні кислоти), зустрічаються низькомолекулярні кислоти з C_2 – C_{10} . У природних жирах залишки кислот мають переважно нерозгалужений карбоновий ланцюг і містять парну кількість карбонових атомів. Є також тверді рослинні жири, наприклад, кокосове масло, масло какао. Жири, що містять залишки однакових кислот ($R = R^1 = R^2$), називають *простими*. Якщо залишки R , R^1 і R^2 різні, то такі гліцериди називають *змішаними*. Більшість природних жирів відрізняються відносно невеликим набором жирних кислот.

Вміст жирів у деяких продуктах харчування наведений у таблиці 16.

Таблиця 16

Вміст жирів у продуктах харчування

Найменування продукту	Вміст жирів, % до сиріої маси	Найменування продукту	Вміст жирів, % до сиріої маси
Яловичина	3,8 – 25	Насіння соняшника	15 – 35
Свинина	6,3 – 41,3	Насіння маку	40
Баранина	5,8 – 33,6	Горіхи арахісу	40 – 55
Риба	0,4 – 20	Грецькі горіхи	58 – 74
Молоко коров'яче	3,2 – 4,5	Хліб житний	1,2
Масло вершкове		Олія	98
Яйця	61 – 83,5		
	12,1		

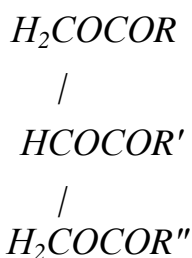
Добова потреба людини в жирах становить від 40 до 100 г.

Жири відіграють важливу роль у людському організмі, вони є ефективним засобом запасання енергії (дають 30 – 40% добової калорійності раціону), виконують пластичну, резервну, захисну, регуляторну функції. Жири виконують у нашому харчуванні і ряд інших важливих функцій. По-перше, жири значно впливають на текстуру і зовнішній вигляд їжі. Крім того, вони сприяють травленню, виконуючи мастильну дію (наприклад, допомагають проковтуванню хліба й інших видів їжі). Нарешті, жири служать важливим джерелом живильних речовин, особливо певних вітамінів.

Жири, що виділені з різних органів одного й того ж організму, можуть значно відрізнятися за складом. Так, в жирах, що містяться під шкірою, більше насичених, а в жирах печінки – ненасичених кислот.

Тривале обмеження споживання жирів призводить до послаблення імунітету, порушення діяльності нервової системи, скорочення тривалості життя. Надмірне їх споживання, у свою чергу, сприяє розвитку атеросклерозу, ожирінню, порушенню обміну речовин.

До складу жирів входять переважно тригліцериди, хоча можуть бути наявні й ди- та моногліцериди:



Більшість ненасичених кислот, що входять до складу природних гліцеридів, мають *цис*-(*Z*)-конфігурацію. Причому у рослинних тригліцеридих перше і третє положення переважно зайнято залишками насичених кислот, а друге – ненасичених.

В таблиці 17 наведено вміст вищих карбонових кислот, що входять до складу тригліцеридів.

Таблиця 17.

Приблизний склад основних тригліцеридів

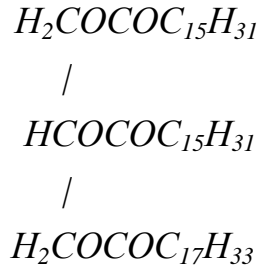
Жир, олія	Вищі карбонові кислоти, ваг %							Температу- ра засти- гання, °C
	<C ₁₃	мірис- тинова	паль- міти- нова	стеа- ри- нова	олеї- нова	ліно- лева	ліно- лено- ва	
Вершкове має- ло	13	11	24	9,5	32	5	-	19 – 20
Соняшникова олія	-	-	11	4	38	46	-	16 – 18
Льняна олія	-	-	5	3	5	62	25	18 – 27
Оливкова олія	-	-	10	2	82	4	-	0 – 6
Кукурудзяна олія	-	2	10	3	34	51	-	-
Жир печінки тріски	6	4	10	1	26	-	-	-
Баранячий жир	-	-	28	30	35	3	-	34 – 35
Яловичий жир	-	2	31	15	48	3	-	30 – 38
Свинячий жир (сало)	1	2	30	14	45	7	-	22 – 32
Жир людини	8	3	25	8	46	10	-	16

Більшість природних жирів відрізняються відносно невеликим набором жирних кислот. Враховуючи, що одним із структурних компонентів жирів є гліцерин, властивості їх значною мірою зумовлені як складом, так і положенням ацилів кислот. Тому, незважаючи на невеликий набір кислот (5 – 8), що беруть участь в утворенні гліцеридів, кількість можливих тригліцеридів може бути значною.

3.1.Ізомерія і номенклатура жирів.

Ізомерія жирів пов'язана з різним положенням 1,2,3-ацилів у молекулі тригліцериду, їх будовою, положенням подвійного зв'язку, можлива також *цис*- та *транс*-ізомерія. У жирах також має місце оптична ізомерія, зумовлена наявністю у молекулі гліцериду різних ацилів у першого і третього атомів Карбону гліцерину.

Естери гліцерину зазвичай називають гліцеридами або ж нумерують атоми Карбону гліцерину 1,2,3 і зазначають положення замісників, додаючи при цьому слово *гліцерин*, наприклад 1,2,3- тристеарат гліцерину, або 1,2-дистеарат-3-олеїноат гліцерину. Оскільки жири – це естери вищих жирних кислот і пропантриолу-1,2,3, то систематичну назву тригліцериду можна побудувати за принципом назв інших естерів: пропантрііл-1,2-дигексадеканоат-3-октадецен-9-оат:



3.2. Фізичні властивості.

Жири – рідини або тверді речовини без смаку, запаху і кольору. Температура плавлення жирів залежить від того, які жирні кислоти входять до їх складу. Жири, у молекулах яких переважають залишки насичених кислот, - тверді, наприклад, баранячий, яловичий жир; жири, у молекулах яких переважають залишки ненасичених кислот, - рідини, їх заведено називати оліями.

Жири майже нерозчинні у воді та добре розчиняються в органічних розчинниках, зокрема в етиловому і петролейному етерах. Жири легші за воду.

Для характеристики різних жирів, крім визначення температури їх плавлення, має значення визначення ще трьох характеристик, так званих чисел: кислотного, йодного та омилення.

Кислотне число – це кількість міліграмів Калій гідроксиду, яка витрачається для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру.

Йодне число – це кількість грамів йоду, що може приєднатися (за місцем подвійних зв'язків) до 100 г жиру. Йодне число є мірою ненасиченості жирних кислот. Значення йодного числа використовують для оцінки якості висихаючих олій.

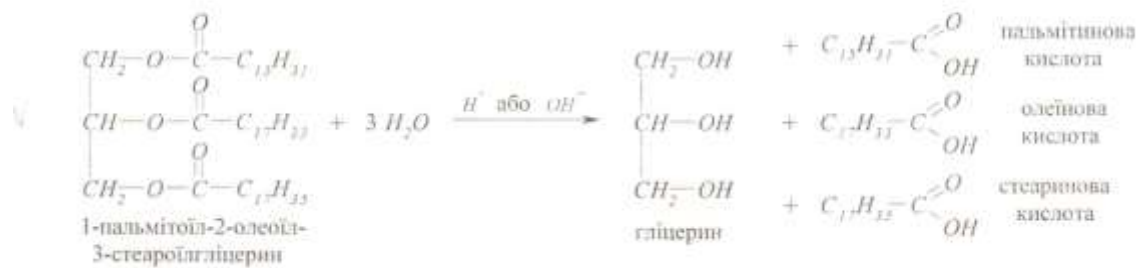
Число омилення – це кількість міліграмів Калій гідроксиду, яка потрібна для омилення 1 г жиру. Значенням числа омилення характеризують якість жиру: чим вище число омилення, тим нижча його якість.

3.3. Хімічні властивості

Хімічно жири поведуть себе подібно до естерів. Проте вони мають свої певні особливості.

1. Гідроліз жирів.

У процесі **гідролізу** за наявності води, кислот, лугів, ферментів та за дії високої температури або сонячного світла жири розщеплюються на гліцерин і вільні жирні кислоти.



Якщо гідролізуються тригліцериди високомолекулярних кислот (лауринової, пальмітинової, стеаринової), то накопичення цих кислот не впливає на смакові властивості жиру і жировмісних продуктів. Проте якщо в процесі гідролізу накопичуються низькомолекулярні жирні кислоти, то продукт набуває гіркого смаку і неприємного різкого запаху. Процес накопичення вільних низькомолекулярних жирних кислот, що утворюються при гідролізі тригліцеридів, які додають жиру сторонніх смаку і запаху, називається **гідролітичним згіркненням**. Наприклад, гідролітичне розкладання жирів і олій, ліпідів зерна і продуктів його переробки (круп, борошно) є однією з причин погіршення їх якості і, зрештою, псування. Цей процес прискорюється з підвищенням вологості продуктів, які зберігаються, температури, активності ліпази. За тривалого кип'ятіння під час кулінарної обробки тригліцериди можуть гідролізуватися; одержані жирні кислоти при цьому утворюють емульсію і додають бульйонам каламутність. Щоб попередити неприємний смак і запах бульйону, необхідно своєчасно видаляти жир з його поверхні.

Процес гідролізу відбувається і в організмі людини при засвоєнні жиру. Дисиміляція жирів в організмі починається з гідроліза за участю ферментів ліпаз. Наступне окиснення жирних кислот, що утворюються при цьому, і гліцерина, призводить до утворення CO_2 та H_2O . Однак процес окиснення жирів протікає більш глибоко, в зв'язку з чим калорійність більше ніж в два рази перевищує таку ж у вуглеводів: 37,7 – 39,8 кДж/г (9,0 – 9,5 ккал/г).

За нормальною трудовою діяльністю енергетичні витрати людини перекриваються за рахунок жирів на 20 – 25%.

Якщо гідролізуючим агентом є луг, то крім гліцерину утворюються солі вищих карбонових кислот – мила. Це й зумовило назву реакції – **реакція омилення**.

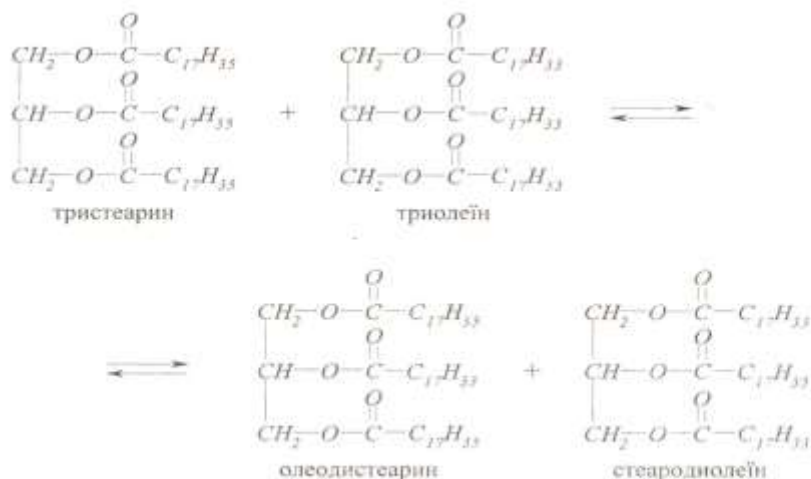
Милами називають солі вищих карбонових кислот, особливо пальмітинової і стеаринової. Натрієві солі – тверді, калієві – рідкі.

У виробництві мила головним процесом є лужний гідроліз жиру. Потім до гідролізату додають кухонну сіль, у результаті чого мило спливає на поверхню реактора – процес висалювання мила. Цей процес дає змогу сепарувати мило від інших продуктів гідролізу – гліцерину, лугу, інших домішок і води. У разі повторення розчинення мила у свіжій воді під час кипіння і висалювання утворюється очищене ядрове мило, яке містить 69 – 70% сухих речовин і 30% води. При виготовленні туалетного мила додають парфумерні домішки і барвники, а при виготовленні медичного – крезол та інші антисептики.

2. Переестерифікація.

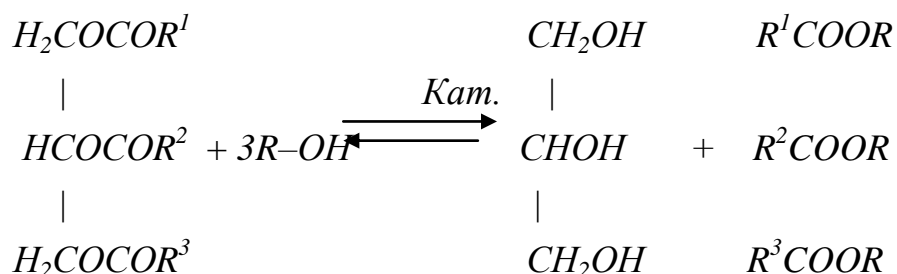
Переестерифікація викликає зміну властивостей жирів і олій, тому вона широко використовується у харчовій промисловості для синтезу тригліцеридів з потрібними властивостями.

Переестерифікація відбувається за наявності каталізаторів (Натрій, Калій, луги, Натрій метилат і етилат), в присутності яких жири здатні обмінюватися ацилами як між- так і внутрішньомолекулярно:



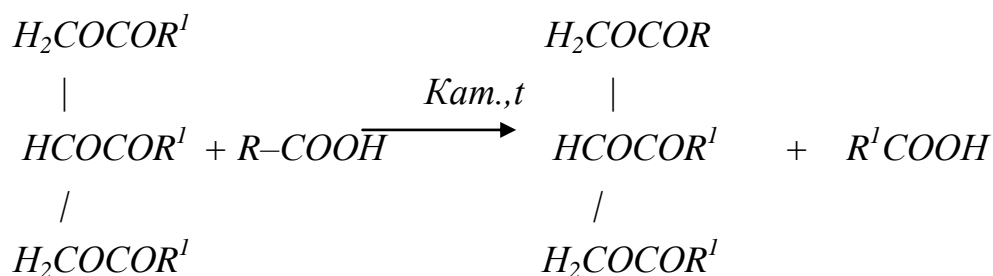
3. Алкоголіз.

Гліцериди під час нагрівання зі спиртами за наявності каталізаторів (луги, алкоголяти лужних металів, кислоти) утворюють естери відповідної кислоти і спирту, вивільнюючи гліцерин:



4. Ацидоліз

Під час нагрівання до 250 – 300⁰С тригліцеридів з жирними кислотами за наявності каталізаторів (сульфатна кислота, бор трифлуорид) відбувається обмін ацилів:



Були розглянуті реакції жирів, зумовлені наявністю в молекулах гліцеридів естерних груп.

Не менш важливі для практики реакції, що відбуваються з перетворенням вуглеводневих залишків. До таких реакцій належать реакції гідрування жирів та їх окиснення.

5. Гідрування гліцеридів.

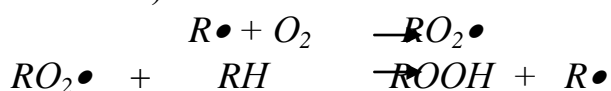
Гідрування гліцеридів здійснюють воднем під час нагрівання до 180 – 240⁰С за наявності каталізаторів (подрібнений нікель). Змінюючи відповідно умови реакції, можливо здійснювати гідрування селективно, тобто гідрувати спочатку залишки ліноленової кислоти, потім ліолевої і, якщо треба, - олеїнової. В результаті гідрування утворюється продукт, який називається саломас. Гідрування жирів широко застосовується в харчовій промисловості та миловаренні.

До продуктів гідрування гліцеридів належить і маргарин. Маргарин – це суміш гідрогенованого жиру з молоком, жовтком яєць, вітамінними добавками тощо, які надають маргарину відповідного кольору, смаку і запаху.

У разі глибокого гідрування жирів жирні кислоти перетворюються на високомолекулярні спирти, які використовуються у виробництві синтетичних замінників мила.

6. Окиснення жирів.

Жири і олії, особливо які містять ненасичені жирні кислоти, окиснюються киснем повітря. Протікає процес з великою швидкістю за звичних температур зберігання. Це пов'язано зі здатністю жирів, і особливо їх високоненасичених жирних кислот до радикальних реакцій. Окиснення жирів починається з утворення вільних радикалів (R•) – часток, що мають вільні валентності. Радикали можуть утворюватися під дією світла або іонізуючої радіації в результаті розриву ковалентного зв'язку між С-С або С-Н. Радикали утворюють з атомами Оксигену гідропероксиди (вони одержали назву **первинних продуктів** окиснення):



На цій стадії окиснення смак і запах жирів і жировмісних продуктів не змінюється. Вміст гідропероксидів визначається пероксидним числом. Гідропероксиди, що утворилися, є нестійкими сполуками. В результаті їхніх складних перетворень утворюються **вторинні продукти** окиснення: альдегіди, кетони, гідрокси кислоти, низькомолекулярні жирні кислоти (мурашина, масляна, оцтова й інші) і їх похідні з ланцюжком атомів Карбону різної довжини, що обумовлює погіршення смаку і запаху жирів.

Утворені продукти здатні до полімеризації і поліконденсації, внаслідок чого в таких жирах і жировмісних продуктах відбувається накопичення високомолекулярних полімерних сполук. Цей процес прискорює температура, наявність кисню в навколишньому середовищі, світло, особливо ультрафіолетове, а також іонізуюче випромінювання. В результаті змінюється якість продукту, жири набувають неприємного смаку і запаху, знижується їхня

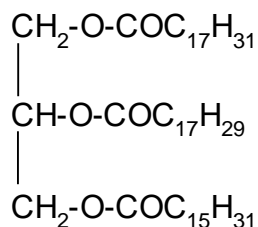
біологічна цінність через окиснення поліненасичених жирних кислот, зменшується вміст жиророзчинних вітамінів А і Е. Процес окиснення можна загальмувати за допомогою хімічних речовин, які вступають в реакцію з гідропероксидами без утворення вільних радикалів. Речовини, які здатні обривати ланцюгову реакцію окиснення жирів, називаються **антиоксидантами**. Природними антиоксидантами в оліях є токофероли (вітамін Е), каротиноїди, фосфатиди, фенольні сполуки, меланоїдини тощо. Окрім природних антиоксидантів, до жирів можуть додаватися штучні речовини, які перешкоджають процесу їх окиснення. Існують речовини, які самі або не мають антиоксидантної дії, або є слабкими антиоксидантами, але здатні підсилювати антиоксидантну дію інших компонентів. Такі речовини називаються **синергістами**. До них відносять фосфатну, аскорбінову, цитринову кислоти, а також сорбіт, цукор та їхні похідні.

При зберіганні рослинні та тваринні жири, жировмісні продукти під впливом кисню повітря, вологи, ферментів поступово набувають неприємного смаку та запаху. Деякі з них знебарвлюються. В них накопичуються шкідливі для організму людини продукти окиснення. В наслідок знижується їх харчова і фізіологічна цінність, при цьому вони можуть стати непридатними для вживання (харчове псування жирів). Органолептична оцінка харчового псування жирів та масел дуже суб'єктивна. На початковому етапі псування з'являється неприємний смак. Пізніше з'являється неприємний запах. Сукупність процесів, які протікають при харчовому псуванні жирів, називається **згіркненням**.

Жири володіють неоднаковою стійкістю при зберіганні. Вона залежить від їх жирно-кислотного складу, характеру домішок, наявності і активності ферментів. Найменш стійкі при зберіганні вершкове масло, маргарин, курячий жир.

Питання для самоперевірки:

1. Яка з наведених сполук відноситься до класу естерів?
А) діетиловий ефір; Б) ацетилсаліцилова кислота; В) етилпропіловий ефір;
Г) оцтовий ангідрид.
2. Назвіть тригліцерид:



- А) дистеаропальміат; Б) лінолеоліноленопальміат;
В) олеолінолеостеарат; Г) діолеопальміат.
3. Які продукти утворюються внаслідок реакції гідролізу бутилформіату?
А) метанол та бутанол; Б) формальдегід та бутиловий спирт;
В) метанол та масляна кислота; Г) бутанол та мурашина кислота.
4. Наведіть формулу тригліцериду пальмітоолеостеарату.

ЛЕКЦІЯ 9. ПРОСТІ ВУГЛЕВОДИ

План

1. Визначення.
2. Класифікація.
3. Ізомерія і номенклатура.
4. Фізичні властивості.
5. Хімічні властивості.
6. Фізіологічне значення вуглеводів.
7. Окремі представники простих вуглеводів.

Рекомендована література: 1, 2, 9-17

Під загальною назвою *вуглеводи* об'єднують поширені в природі сполуки, до яких відносяться і солодкі на смак, розчинні у воді речовини, що називають *сахарами*, і близькі до них за хімічною природою, але більш складні за складом, нерозчинні у воді і не солодкі на смак сполуки, наприклад, крохмаль і клітковина.

Вуглеводи є складовою частиною живих організмів. Вміст вуглеводів у рослинних тканинах становить близько 80%. В організмі тварин вміст вуглеводів не перевищує 2% сухої маси. Синтез вуглеводів з CO_2 і H_2O під дією світла і природного каталізатора хлорофілу (фотосинтез) є основою життєдіяльності рослинних організмів.

Назва “вуглеводи” виникла на основі аналізу перших відомих представників цієї групи сполук. Виявилось, що ці сполуки складаються з атомів Карбону, Гідрогену і Оксигену, при цьому співвідношення числа атомів Гідрогену і Оксигену у них таке, як у воді: на два атоми Гідрогену – один атом Оксигену. Таким чином, ці сполуки розглядали як сполуки Карбону з водою і емпірична формула вуглеводів може бути представлена у вигляді $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ (n в цій формулі дорівнює більше трьох).

В подальшому були відомі вуглеводи, що не відповідали цим умовам, однак назва “вуглеводи” залишилася загальноприйнятною.

В 1927 р. Міжнародна комісія з реформи хімічної номенклатури запропонувала замінити термін “вуглеводи”, що не відображає ні хімічної природи, ні складу цього класу сполук, терміном “гліциди”, однак цей термін не одержав широкого розповсюдження.

Разом з жирами і білковими речовинами вуглеводи є основними компонентами їжі людини і тварин. Людина і тварини не здатні синтезувати вуглеводи і одержують їх з різними харчовими продуктами рослинного походження. З погляду харчової цінності вуглеводи підрозділяють на засвоювані (глюкоза, фруктоза, сахароза, крохмаль, декстрини, глікоген) і незасвоювані (інулін, пектин, целюлоза, гуммі і слиз).

В організмі людини і тварин вуглеводи виконують численні життєво-важливі функції. Одна з них – енергетична. При розкладанні 500 г вуглеводів до Карбон(IV) оксиду і води виділяється 9210,9 кДж.

На вуглеводи багаті хліб, крупи, бобові, борошняні та макаронні вироби, мед, варення, сиропи, кондитерські вироби, сушені овочі і фрукти, картопля тощо.

Дані про вміст вуглеводів у деяких харчових продуктах наведено в таблиці 18.

Таблиця 18.

Вміст вуглеводів у деяких харчових продуктах.

Найменування продукту	Моно-і дисахариди, %	Крохмаль, %	Клітковина, %
Крупа манна	1,3	70,3	0,2
Крупа рисова	1,1	73,7	0,4
Крупа гречана	2,0	63,7	1,1
Макарони	1,8	68,5	0,1
Хліб житній	3,9	40,1	0,1
Картопля	1,5	18,2	1,0
Цибуля ріпчаста	9,0	-	0,7
Яблука	9,0	8,0	0,6
Дині	9,0	-	0,6
Кавуни	8,7	-	0,5
Морква	6,0	0,2	1,2
Баклажани	4,2	0,9	1,3
Кабачки	4,9	-	0,3
Горошок зелений	6,0	6,8	1,0
Капуста білокачанна			
Сметана	4,6	0,3	0,7
Сир	2,4	0	0
Карамель леденцова	2,4	0	0
Шоколад			
	83,3	12,4	1,1
	49,8	3,3	2,1

Вуглеводи витрачаються в організмі в першу чергу. Тільки при різному дефіциті їх у раціоні енергетичні витрати покриваються за рахунок жирів, а далі і білків.

Вуглеводи становлять близько 1% від загальної ваги тіла людини.

Полісахариди у рослинах (целюлоза) і у деяких тварин (хітин) є конструктивним матеріалом.

Вуглеводам також характерна певна пластична роль. У вигляді тваринного крохмалю – глікогену – вони часто відкладаються в печінці, м'язах,

нервовій тканині. Глікоген в разі потреби розщеплюється до глюкози, яка надходить у кров і утилізується тканинами.

Деякі вуглеводи (сахароза, крохмаль) є запасними речовинами.

Вуглеводи відіграють певну сенсibiliзуючу роль. Їх надмір у їжі посилює алергічні реакції організму.

Вуглеводи входять до складу нуклеїнових кислот, багатьох ферментів і складних білків. Рибоза, наприклад, міститься в аденозинтрифосфатній (АТФ), гуанозинтрифосфатній (ГТФ) кислотах і інших сполуках, завдяки яким в організмі накопичується, зберігається, трансформується і використовується енергія для різних процесів біосинтезу.

Важливу роль у живих організмах відіграють вуглеводи групи мукополісахаридів, що є складовими компонентами різних слизів, шлункового соку, слини, міжклітинної речовини тощо. Зараз приділяється велика увага глікопротеїнам оболонки клітин людини і вищих тварин. Можливо, ці речовини грають важливу роль у механізмі виникнення злоякісних пухлин, їх правильна структура і функції необхідні для забезпечення людини від захворювань злоякісними пухлинами. Вуглеводи входять до складу групових речовин крові, деяких гормонів, приймають участь у процесах згортання крові (гепарин).

Більшість органічних речовин синтезується з вуглеводів, що утворюються в процесі фотосинтезу.

Проміжні продукти окиснення вуглеводів є вихідними речовинами для синтезу багатьох органічних сполук.

Вуглеводи широко використовують в харчовій промисловості.

Потрібні організму людини щодня 400 - 500 г вуглеводів (зокрема 50 — 100 г моно- і дисахаридів) є важливим джерелом енергії (1 г дає 15,7 кДж).

Надлишок вуглеводів перетворюється на жир, що відкладається в організмі, а також збільшує рівень холестерину в крові, що сприяє розвитку атеросклерозу. Надлишок цукру знижує травну, захисну і синтетичну функції корисної кишкової мікрофлори.

Щоб забезпечити збалансованість окремих вуглеводів і близьких до них речовин, необхідний достатньо високий рівень пектинових речовин і клітковини (25 г на добу). Пектинові речовини, які є в плодах і овочах, пригнічують розмноження гнильних мікроорганізмів, забезпечуючи кращі умови для життєдіяльності корисної кишкової мікрофлори. Клітковина стимулює перистальтику кишечника, нормалізує життєдіяльність корисної кишкової мікрофлори, сприяє виведенню з організму холестерину. Щоденне включення в раціон харчування овочів і фруктів дозволяє збалансувати окремі вуглеводи (крохмаль - 75, цукор - 20, пектинові речовини - 3, клітковина - 2% від загальної їх кількості), що має значення для профілактики атеросклерозу.

За змішаної їжі засвоюваність вуглеводів картоплі становить 95, овочів - 85, фруктів - 90, молока і молочних продуктів - 98, цукру - 99%.

8. Класифікація вуглеводів. Прості вуглеводи.

В основі класифікації вуглеводів лежить відношення речовин цього класу органічних сполук до реакції гідролізу. В залежності від цього вуглеводи

поділяють на прості і складні. Прості вуглеводи – це речовини, що не здатні вступати в реакцію гідролізу. Більшість цих речовин мають склад, що відповідає формулі $C_nH_{2n}O_n$, тобто число атомів Карбону у них дорівнює числу атомів Оксигену. Їх називають моносахаридами, або монозами.

Моносахариди поділяють на групи в залежності від вмісту в їх молекулах загального числа атомів Карбону. Назва моносахаридів, що вміщують те чи інше число атомів Карбону, складається з назви числівника, що відповідає загальній кількості атомів Карбону (три-, тетра-, пента-, гекса- тощо), і закінчення – *оза*. Так, моносахариди, що містять у молекулі п'ять атомів Карбону, називають пентозами; моносахариди, що містять шість атомів Карбону, називають гексозами тощо. У молекулах моносахаридів буває від 3 до 10 атомів Карбону. Найбільше практичне значення мають моносахариди, що містять п'ять або шість атомів Карбону, тобто пентози і гексози. Моносахариди є полігетерофункціональними сполуками, у молекулах яких одночасно міститься одна оксогрупа (альдегідна або кетонна) і декілька гідроксильних груп. Такі форми моносахаридів називають гідроксикарбонільними (відкритими, ланцюговими). Для них характерна наявність нерозгалуженого карбонового ланцюга.

Складні вуглеводи – це речовини, що здатні вступати до реакції гідролізу з утворенням простих вуглеводів. Їх називають полісахаридами, або поліозами. Загальна формула цих речовин $C_mH_{2n}O_n$, тобто число атомів Карбону у них не дорівнює числу атомів Оксигену.

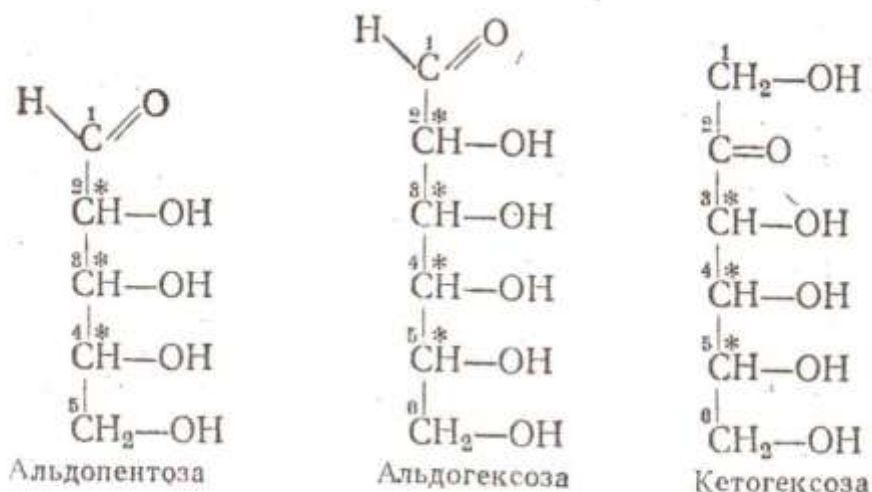
3. Ізомерія і номенклатура простих вуглеводів

Моносахариди поділяють на групи в залежності від вмісту в їх молекулах загального числа атомів Карбону. Назва моносахаридів, що містять те чи інше число атомів Карбону, складається з назви числівника, що відповідає загальній кількості атомів Карбону (три-, тетра-, пента-, гекса- тощо), і закінчення – *оза*. Так, моносахариди, що містять в молекулі п'ять атомів Карбону, називають пентозами; моносахариди, що містять шість атомів Карбону, називають гексозами тощо.

Ізомерія, що обумовлена наявністю альдегідної або кетонної групи.

Прості вуглеводи, що мають однакове число атомів Карбону, відрізняються між собою будовою, тому що можуть містити альдегідні або кетонні групи. Моносахариди, що містять у гідроксикарбонільній формі альдегідну групу, називають альдозами, а кетонну – кетозами. В залежності від загального числа атомів Карбону серед простих вуглеводів бувають альдогексози, кетогексози, альдопентози тощо.

Міжнародна номенклатура в хімії вуглеводів практично не застосовується, звичайно використовують тривіальні назви. Такі назви для найпростіших вуглеводів закінчуються на – *оза* – рибоза, глюкоза, фруктоза.



Нумерацію атомів Карбону в молекулах моносахаридів починають з того кінця ланцюга, ближче до якого знаходиться оксогрупа. Застосовують також позначення (α -, β - тощо по відношенню до оксогрупи).

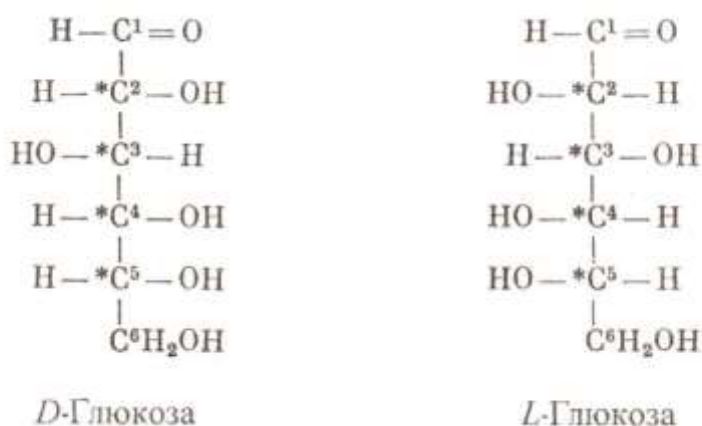


Ізомерія, що обумовлена наявністю в простих вуглеводах асиметричного атома Карбону.

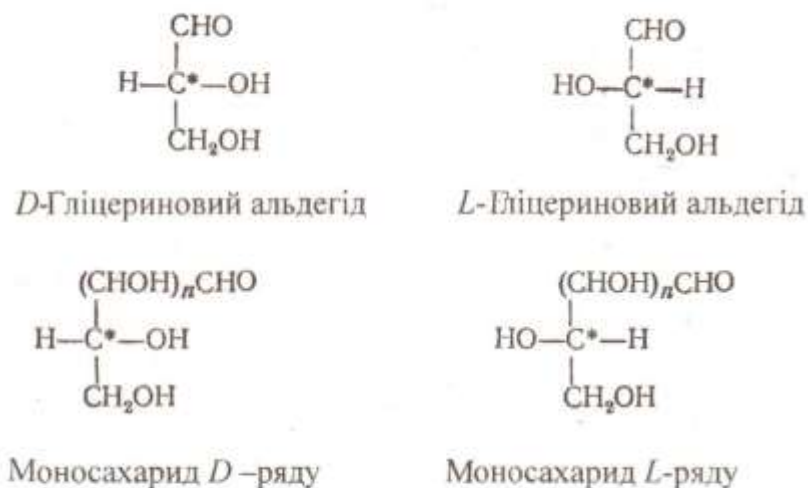
Моносахариди містять у своєму складі асиметричні (хіральні) атоми Карбону. Завдяки чому для моносахаридів характерна оптична ізомерія. Альдотетрози, наприклад, мають два асиметричних атоми Карбону, альдопентози – три, альдогексози – чотири. У результаті цього серед моносахаридів є велика кількість стереоізомерів. Між числом асиметричних атомів Карбону та числом можливих просторових ізомерів існує математична залежність: $N=2^n$, де n – число асиметричних (хіральних) атомів Карбону, N – число можливих просторових ізомерів. Для альдогексози, що має чотири асиметричних атоми Карбону, число стереоізомерів, відповідно до формули, дорівнюватиме $2^4 = 16$. Усі 16 просторових ізомерів альдогексози відомі: вони або виявлені в природі, або одержані синтетично, і кожна альдогексоза має свою індивідуальну назву. Одним з них є природна глюкоза. Кожному ізомерові відповідає один антипод, останні 14 стереоізомерів є по відношенню до нього діастереоізомерами. Чим більше асиметричних атомів Карбону містять

діастереоізомери, тим більше вони відрізняються за властивостями. Тому стереоізомери альдогексоз мають зовсім різні назви (як різні речовини), наприклад, глюкоза, галактоза, маноза тощо.

У альдогексоз (також як і у кетогексоз) половина оптично діяльних стереомерів є антиподами другої половини. Таким чином, 16 стереоізомерів альдогексоз утворюють 8 пар антиподів. Наприклад, природньому моносахариду *D*-глюкозі відповідає синтетичний антипод *L*-глюкоза:

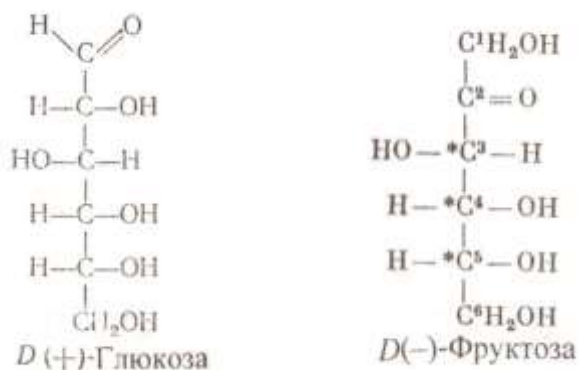


У 1906 році О.М.Розанов запропонував судити про належність того чи іншого моносахариду до *D*- чи *L*-ряду по розташуванню в просторі атомних груп біля останнього асиметричного атома Карбону (він є передостаннім атомом у ланцюзі): якщо конфігурація співпадає з конфігурацією *D*-ліцеринового альдегіду, то моносахарид відносять до *D*-ряду, якщо конфігурація співпадає з конфігурацією *L*-гліцеринового альдегіду, то моносахарид належить до *L*-ряду:



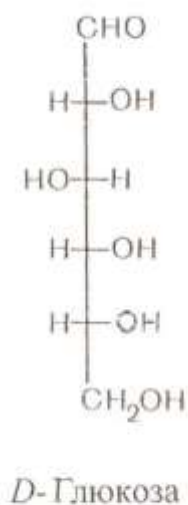
Якщо оптична активність залежить від конфігурації атомних груп у всіх асиметричних атомів, що є в молекулі, то належність моносахариду до *D*- чи *L*-

ряду нічого не говорить про знак його обертання. Якщо хочуть означити крім конфігурації і знак обертання, то останній означають у дужках після означення конфігурації. Так, природну *D*-глюкозу називають *D*(+)-глюкозою (тобто вона відноситься до *D*-ряду і має праве обертання); природна фруктоза – це *D*(-)-фруктоза (тобто вона відноситься до *D*-ряду, але має ліве обертання).

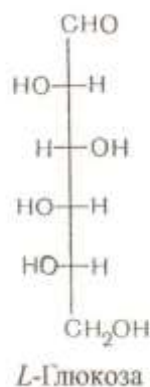


Сtereoізомери моносахаридів, що відрізняються просторовим розташуванням атомів Гідрогену і гідроксильної групи біля атома Карбону, що знаходиться в α -положенні відносно альдегідної групи, отримали назву **епімери**. Епімерами серед найбільш поширених альдоз є *D*-маноза і *D*-глюкоза, *D*-рибоза і *D*-арабіноза.

Для більш швидкого і зручного написання численних просторових ізомерів моносахаридів користуються проекційними формулами, які запропонував Е.Фішер. Карбоновий ланцюг зображають вертикальною лінією, на кінцях якої пишуть першу і останню функціональні групи (альдегідну завжди пишуть зверху). Групи Н і ОН пишуть з правої або з лівої сторони від ланцюга, відповідно до їх просторового розташування в молекулі. Наприклад, *D*-глюкоза за Фішером пишеться таким чином:



Для порівняння наведена конфігураційна формула антиподу природної глюкози – синтетично отримана L-глюкоза

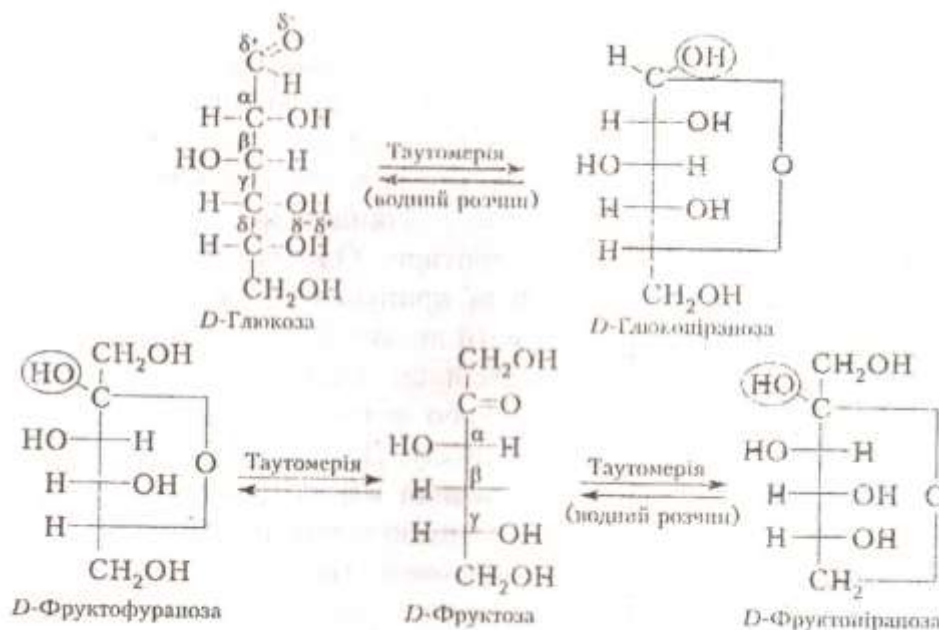


Ізомерія, що обумовлена наявністю серед моносахаридів цикло-ланцюгової таутомерії.

Вже давно були відомі властивості моносахаридів, які не були пояснені запропонованими для них формулами гідроксиальдегідів і гідроксикетонів.

Дослідження показали, що в кристалічному стані моносахариди мають циклічну будову, а в розчинах представлені циклічними і відкритими формами, що знаходяться в динамічній рівновазі. Цей взаємоперехід різних форм моносахаридів одержав назву ***цикло-ланцюгової таутомерії***. Тому в залежності від умов ці моносахариди можуть реагувати і як полігідроксиальдегіди або полігідроксикетони, і як напівацеталі. Рівновага зміщується в бік тієї чи іншої форми, яка приймає участь в реакції, і кінець кінцем весь моносахарид реагує в одній формі.

Утворення циклічних форм обумовлено взаємодією альдегідної групи з гідроксилом п'ятого (C₅) або четвертого (C₄) атома Карбону. Ці атоми з-за конфігурації карбонового ланцюга можуть зближуватися один до одного у просторі без виникнення кутової напруги. Циклізація моносахаридів відбувається так, що атом Гідрогену гідроксильної групи (C₅) приєднується до атома Оксигену альдегідної групи за рахунок розриву π-зв'язку, при цьому утворюється так званий напівацетальний, або глікозидний, гідроксил (у формулах обведений колом).



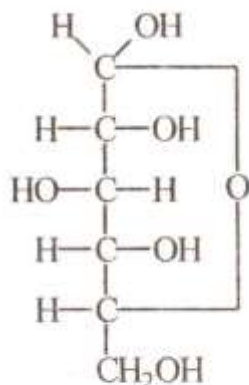
Атом Оксигену гідроксильної групи біля C_5 після відщеплення від нього атома Гідрогену з'єднується з атомом альдегідної групи C_1 . Таким чином, виникає оксигеновий місток, що зв'язує атоми C_1 і C_5 і замикає шестичленний цикл.

Сполуки, що утворюються, відносяться за своєю структурою до внутрішніх циклічних напівацеталей. Тому форми моноз, що мають таку будову, називають циклічними або напівацетальними. Кільце циклічної форми може бути шестичленним і п'ятичленним. Моносахариди, що мають шестичленний цикл, називають **піранозами** (від назви гетероциклу пірану); моносахариди, що мають п'ятичленний цикл, називають **фуранозами** (від назви гетероциклу фурану). Перед назвою типу циклу пишуть початковий склад найменування вуглеводу, наприклад **глюкопіраноза**, **рибофураноза**. В напівацетальних формах вуглеводів відсутня вільна карбонільна група. Атом Карбону карбонільної групи перетворився в асиметричний (хіральний). В молекулі з'являється новий асиметричний центр. В результаті при замиканні циклу з однієї оксоформи одержують дві циклічні напівацетальні форми. Вони відрізняються одна від одної просторовим розташуванням напівацетального гідроксилу.

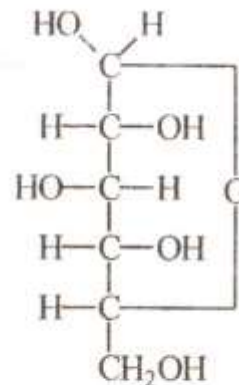
Та циклічна форма, в якій напівацетальний гідроксил розташований по один бік з гідроксилом, що визначає конфігурацію монози (належність до *D*- чи *L*-ряду), називають α -формою. Іншими словами, у α -форми напівацетальний гідроксил знаходиться в **цис**-положенні до гідроксилу останнього (від карбонільної групи) асиметричного атома Карбону незалежно від того, вільний він чи входить до складу циклу.

Циклічна форма, в якій напівацетальний гідроксил знаходиться в **транс**-положенні з гідроксилом, що визначає конфігурацію, називають β -формою.

α - і β -Форми не є антиподами, вони є діастереомерами. Діастереомерні альдози, що відрізняються конфігурацією при першому атомі Карбону, називають **аномерами** (поодинокий випадок)



α -D-Глюкопіраноза



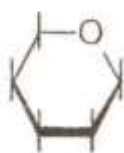
β -D-Глюкопіраноза

діастереомерів).

Циклічні форми з шестичленими циклами більш міцні, ніж форми з п'ятичленими циклами. Тверді препарати вуглеводів звичайно являють собою шестичленні циклічні форми. У водних розчинах більша частина розчинених вуглеводів також існує у вигляді циклічних форм з шестичленим кільцем, тобто у вигляді піраноз.

Фуранози – дуже нестійкі форми. Більш того, якщо моносахариди входять до складу складних вуглеводів у вигляді фураноз, то такі вуглеводи легко підлягають гідролізу.

Моносахариди в циклічній формі прийнято записувати «перспективними» формулами (формулами Хеурса). Піранозні і фуранозні форми в формулах Хеурса зображують у вигляді багатокутників, що лежать перпендикулярно до площини рисунка. Атом Оксигену розташовується у піранозних формах в дальшому правому куті циклу, в фуранозах – за площиною рисунка. Замісники розташовуються над або під площиною циклу. Символи атомів Карбону звичайно опускаються.



Піранозний цикл



Фуранозний цикл

4. Фізичні властивості

Моносахариди є твердими безкольоровими речовинами, що здатні кристалізуватися. Усі моносахариди гігроскопічні, дуже легко розчинюються у воді, легко утворюють сиропи, з яких їх виділити в кристалічному вигляді часто буває важко.

Розчини моносахаридів мають нейтральну на лакмус реакцію і зазвичай володіють солодким смаком. Солодкість різних моносахаридів відрізняється між собою. Наприклад, фруктоза приблизно в три рази солодша за глюкозу.

У твердому стані моносахариди мають циклічну будову. Розчини моносахаридів володіють оптичною активністю, яка звичайно після приготування розчину деякий час змінюється, поки не встановиться рівновага між різними таутомерними формами. Процес розчинення моносахаридів у воді, що супроводжується таким оптичним ефектом, називається *мутаротацією*. Таким чином, *мутаротація* – це зміна за часом кута обертання площини поляризації світла розчинами сахаридів.

Моносахариди в кристалічному вигляді існують у напівацетальних формах з кільцем, що складається з шести атомів. До речі, природна *D-глюкоза* є α -*D*-глюкопіранозою і при розчиненні у воді вона таутомерно перетворюється в гідроксикарбонільну форму, а остання переходить у всі чотири циклічні напівацетальні форми.

Те ж саме відбувається при розчиненні у воді β -*D*-глюкопіранози.

Таким чином, у водному розчині *D-глюкоза*, як і інші моносахариди, існує у вигляді п'яти таутомерних форм: одній гідроксикарбонільній і чотирьох циклічних напівацетальних. Між всіма цими формами в розчині встановлюється динамічна рівновага. Кут обертання свіжоприготовленого розчину *D-глюкози*, як і інших моносахаридів, при стоянні поступово змінюється (зростає або зменшується), поки не досягне деякої величини, характерної для даного моносахариду (момент динамічної рівноваги).

5. Хімічні властивості

Моносахариди являють собою сполуки зі змішаними функціями. Завдяки тому, що в розчинах вуглеводи існують у деяких таутомерних формах, які знаходяться в рівновазі, вони в залежності від умов і природи діючого реагента можуть вступати в реакцію або гідроксикарбонільною формою, або циклічними напівацетальними формами.

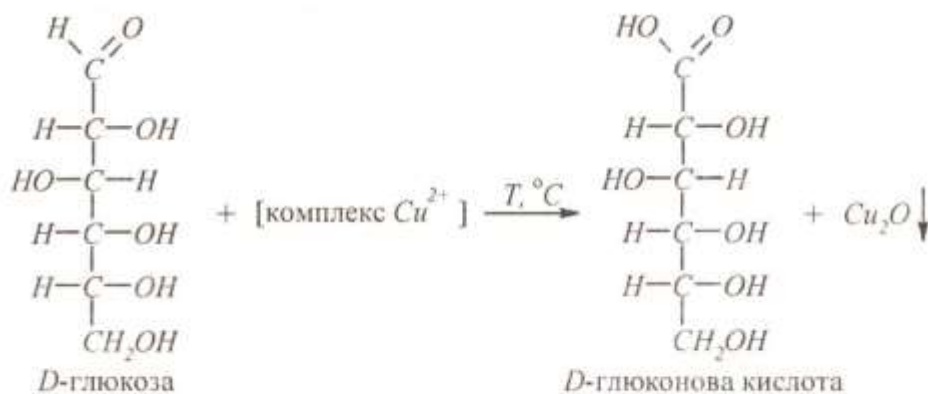
При цьому рівновага безперервно буде зміщуватися в бік утворення тієї форми, яка вступає до взаємодії і таким чином, виводиться з рівноважної системи. Тому хоч ланцюгова гідроксикарбонільна форма присутня в розчинах лише в невеликих кількостях, у багатьох випадках моносахариди повністю реагують саме в цій формі і дають реакції, що характерні для альдегідів і кетонів.

Лише деякі реакції на альдегідну і кетонну групи моносахариди не виявляють (не утворюють гідросульфідних похідних; альдози не дають реакції на альдегідну групу з фуксинсульфідною кислотою). Протіканню цих реакцій, мабуть, перешкоджає існування моносахаридів у циклічних формах.

Реакції моносахаридів у гідроксикарбонільній формі

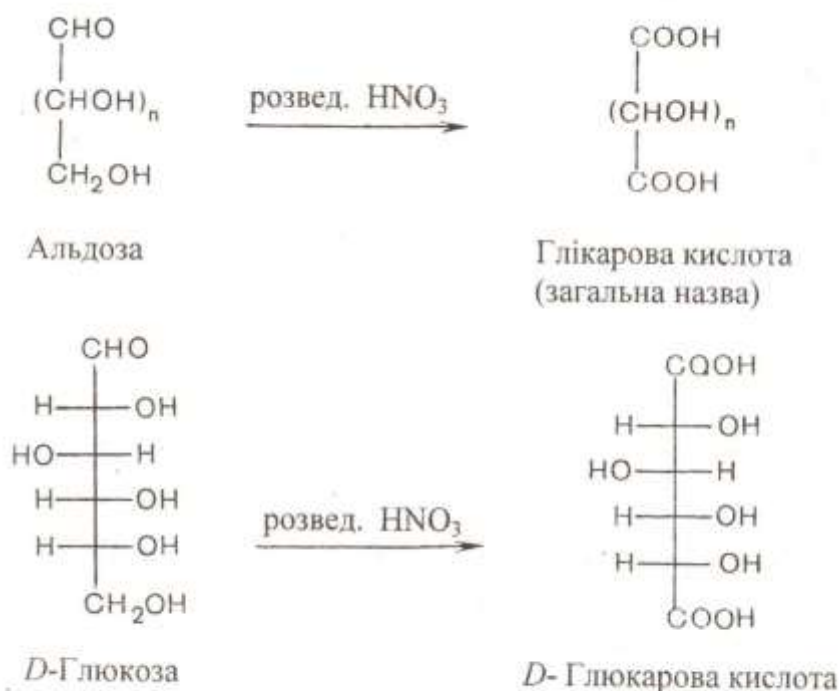
1. Відновлення. При відновленні моносахаридів (їх альдегідної або кетонної групи) утворюються багатоатомні спирти. Багатоатомні спирти, що

кольору).



Реактиви Толенса і Фелінга використовують як якісні тести для виявлення альдоз і кетоз. Моносахариди та їх похідні, що дають позитивні реакції з цими реактивами, називають відновлюючими (редукуючими) цукрами.

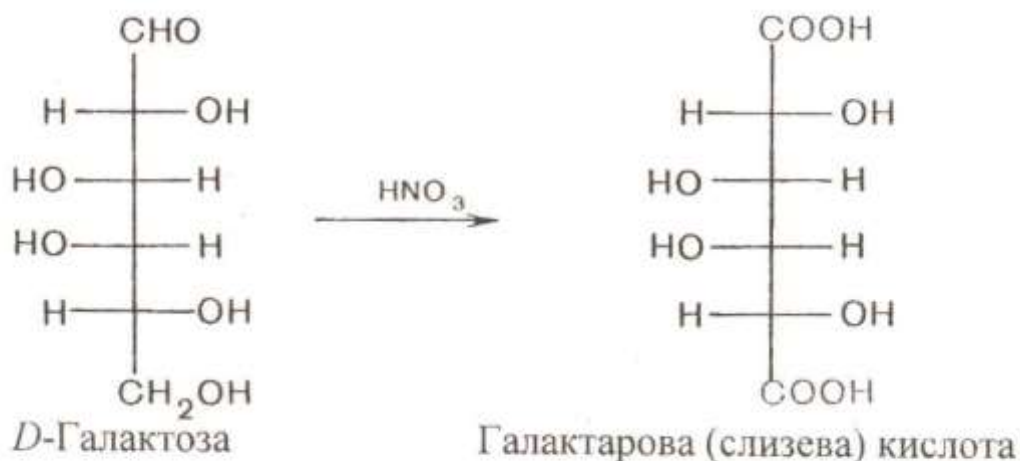
2.2. Окиснення в кислому середовищі. Окиснення альдоз без деструкції (руйнування) їх молекул проводять у нейтральному або лужному середовищі. В залежності від умов реакції здобувають різні кислоти. За допомогою сильного окисника – розбавленої нітратної кислоти – кінцеві групи альдоз (альдегідна і первинноспиртова) одночасно окиснюються в карбоксильні групи, утворюючи глікарвові кислоти, що називають сахарними.



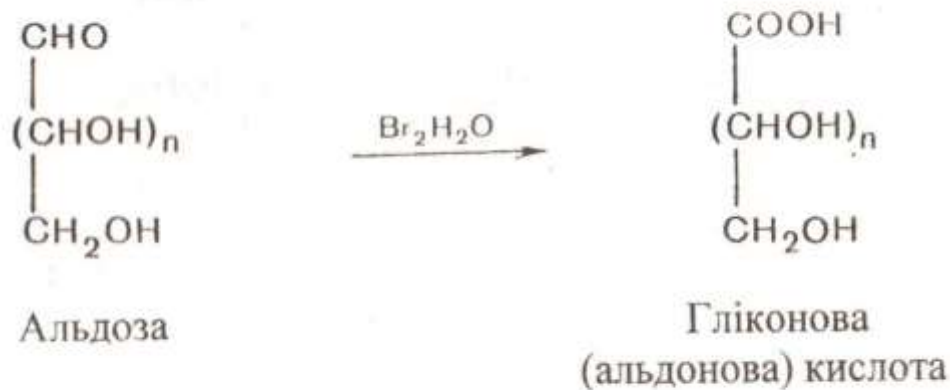
Галактарова (слизева) кислота, що добута з D-галактози, важко розчиняється у воді.

Галактарова кислота використовується для виявлення галактози методом окиснення її нітратною кислотою.

М'якими окисниками (бромна вода) можна окиснювати альдегідну групу в карбоксильну, не зачеплюючи інші групи. При цьому одержують гліконові (альдонові) кислоти.



При окисненні *D*-глюкози бромною водою можна добути з



високим виходом *D*-глюконову кислоту. Кальцієва сіль цієї кислоти (Кальцій глюконат) використовується в медицині.

При окисненні кінцевої первинноспиртової групи, не зачеплюючи здатної до легкого окиснення альдегідної групи, одержують глікарові (уронові) кислоти. Звичайно окиснюють моносахарид із захищеною альдегідною групою.

Уронові кислоти мають велике значення. Вони входять до складу полісахаридів.

Уронові кислоти здатні до декарбоксилювання, яке проходить під впливом деяких металів або під дією мікроорганізмів. При цьому з гексуронових кислот утворюються пентози, наприклад, з *D*-глюкуронової кислоти - *D*-ксилоза.

4. Взаємодія з фенілгідразином. В результаті взаємодії моносахаридів з надлишком фенілгідразину утворюються сполуки, що містять два залишки фенілгідразину на молекулу моносахариду. Сполуки називаються озазонами.

Озазони являють собою кристалічні речовини, що забарвлені в жовтий колір. Їх можна використовувати для виділення та ідентифікації моносахаридів. Оскільки реакція утворення озазонів стосується тільки атомів Карбону C_1 і C_2 , то, таким чином, епімерні альдози і ізомерні їм кетози дають один і той ж озазон.

5. Утворення сахаратів. Моносахариди як і багатоатомні спирти взаємодіють з гідроксидами і оксидами металів, при цьому атом Гідрогену гідроксильних груп заміщується атомами металів. Утворюються сполуки типу алкоголятів, які називають сахаратами.

6. Дія лугів. Епімерні перетворення. При нагріванні з лугами моносахариди осмолюються, тобто розщеплюються і частково окиснюються. На холоді під впливом розведених розчинів лугів епімерні альдози можуть перетворюватися один в одного; одночасно утворюється відповідна їм кетоза. За цих же умов кетози перетворюються в дві епімерні альдози. Такі процеси називають епімерними перетвореннями або епімеризацією моносахаридів. Наприклад, виходячи з *D*-глюкози або її епімеру *D*-манози, а також з відповідної до неї кетози - *D*-фруктози можна здобути рівноважну суміш всіх трьох моносахаридів. Так, якщо настоювати розчин *D*-глюкози з Кальцій гідроксидом, то через декілька діб у ньому виявиться 2,5% *D*-манози, 31% *D*-фруктози та залишається 63,5% *D*-глюкози.

Епімеризація протікає і в організмах під впливом ферментів. Цим пояснюється те, що *D*-глюкоза, *D*-маноза та *D*-фруктоза звичайно є супутниками в різних природних продуктах. Вони також взаємозамінні в їжі. Епімеризація пов'язана з особливим видом таутомерії моносахаридів.

Реакції моносахаридів у циклічних формах

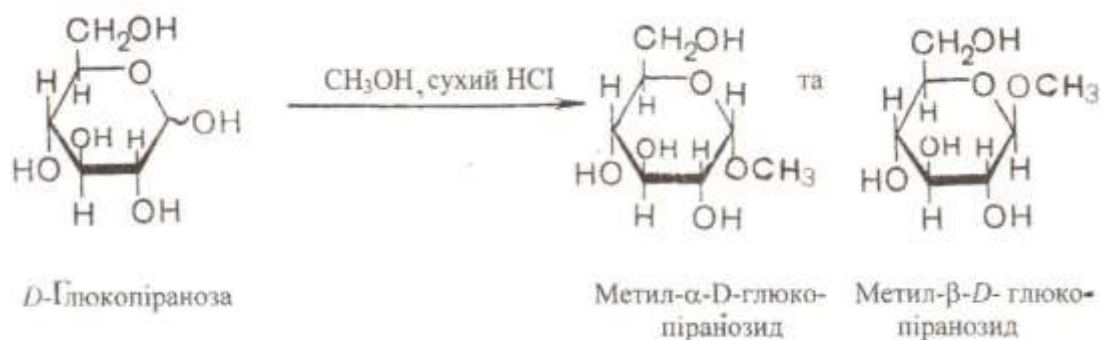
Завдяки наявності в молекулах моносахаридів декількох гідроксильних груп моносахариди виявляють властивості багатоатомних спиртів. Найбільше значення мають реакції утворення етерів та естерів. Їх можна здобути в результаті заміщення атома Гідргену гідроксильних груп алкільними, ацильними та іншими радикалами.

1. Утворення глікозидів. При взаємодії моносахаридів із сполуками, що вміщують гідроксильні групи (спиртами, фенолами та ін.), в умовах кислотного каталізу утворюються похідні циклічної форми тільки по глікозидній ОН-групі - циклічні ацеталі, що називають глікозидами.

У залежності від розміру оксидного циклу глікозиди поділяють на піранозиди та фуранозиди. Ацеталі глюкози називають глюкозидами, галактози – галактозидами, фруктози – фруктозидами, рибози –рибозидами тощо, (закінчення –оза замінюється на –озид). Розчини глікозидів не мутаротують.

Зручним засобом добування глікозидів є пропускання газоподібного хлороводню (каталізатор) крізь розчин моносахариду в спирті (наприклад, у

метанолі, етанолі). При цьому утворюються такі алкілгалогеніди (метил-, етилглікозиди):



2. Утворення естерів. Моносахариди легко ацилюються ангідридами кислот з утворенням естерів за участю всіх гідроксильних груп. Наприклад, при взаємодії з оцтовим ангідридом (нагрівання в присутності безводного Натрій ацетату) утворюються пентаацетильні похідні моносахаридів.

Естери моносахаридів вступають в реакцію гідролізу як в кислому, так і в лужному середовищі.

З естерів моносахаридів найбільше значення мають естери фосфатної кислоти (фосфати). Їх вміщують всі рослинні та тваринні організми. Фосфати рибози та дезоксирибози є структурними елементами нуклеїнових кислот та коферментів. В метаболічних перетвореннях вуглеводів фосфати *D*-глюкози та *D*-фруктози мають велике значення.

Метаболізм вуглеводів, фотосинтез, бродіння та інші біологічні процеси здійснюються за участю фосфатів моносахаридів. Наприклад, при гідролізі глікогену, що здійснюється в організмі за допомогою ферменту фосфорилази, глюкоза відщеплюється у вигляді 1-фосфату. 6-Фосфат глюкози утворюється в біологічних умовах.

Естери сульфатної кислоти (сульфати) є структурними елементами полісахаридів з'єднувальної тканини.

3. Бродіння моносахаридів. Бродіння – це розщеплення сахаридів під впливом біологічних каталізаторів – ферментів, що виробляються в процесі життєдіяльності різними мікроорганізмами.

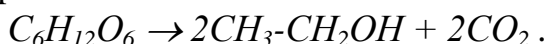
Процеси бродіння відіграють важливу роль не тільки в повсякденному житті, але й широко використовуються в промисловості.

Процеси бродіння протікають складними шляхами – через ряд проміжних продуктів. Різні мікроорганізми викликають певні види бродіння; останні називають за речовинами, що утворюються. Так, бродіння гексоз, що спроводжене дріжджами та призводить до утворення етилового спирту, називають **спиртовим бродінням** тощо.

Наведемо рівняння деяких видів бродіння:

3.1. Спиртове:

При спиртовому бродінні процес перетворення глюкози в етиловий спирт можна уявити у вигляді спрощеної схеми (глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцерінова кислота → піровиноградна кислота → етиловий спирт) та спрощеного рівняння:

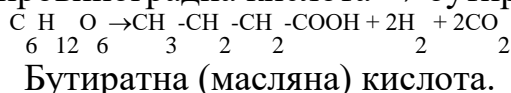


Етиловий спирт під дією ферментів утворюється лише з *D*-глюкози, *D*-фруктози та *D*-манози.

Спиртове бродіння застосовується в промисловості при добуванні спиртних напоїв (пива, вина). Воно застосовується в хлібопеченні. – Карбон(IV) оксид, що виділяється, підіймає тісто. Етиловий спирт утворюється при одержанні кумису (до 2,5%).

3.2. Маслянокисле (бутиратнокисле):

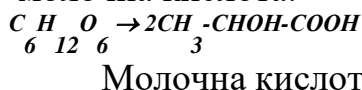
Бутиратнокисле бродіння за хімізмом відбувається аналогічно спиртовому до утворення піровиноградної кислоти, яка далі перетворюється в бутиратну: глюкоза → піровиноградна кислота → бутиратна кислота:



Бутиратна (масляна) кислота гірка на смак, тому накопичення її в харчових продуктах негативно впливає на їх смакові якості.

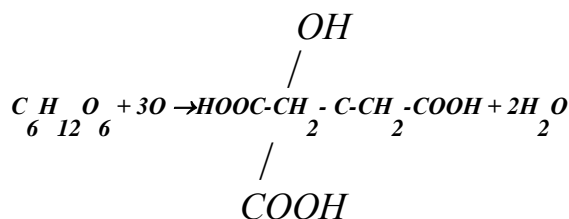
3.3. Молочнокисле (лактатне):

Відбувається під дією молочнокислих бактерій, з глюкози добувають до 90% рацемічної суміші молочної кислоти за спрощеною схемою і рівнянням аналогічно глюкозі: глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцерінова кислота → піровиноградна кислота → молочна кислота:



Крім молочної кислоти у реакційному середовищі одержуються також оцтова кислота, етиловий спирт, Карбон(IV) оксид. Молочнокисле бродіння дає можливість виробляти різні види молочнокислих продуктів (кефір, кисле молоко, ацидофілін), воно протікає при солінні огірків, квашенні капусти, силосуванні кормів, а також при бродінні тіста, надаючи йому відповідну кислотність.

3.4. Лимоннокисле:



Лимонна кислота

Лимоннокисле бродіння відбувається в присутності особливих плісневих грибків – цитромицетів.

7. Окремі представники простих вуглеводів

Пентози

Загальна формула пентоз $C_5H_{10}O_5$. Пентози синтезуються рослинами. Входять до складу багатьох сполук. У природі зустрічаються альдо- і кетопентози. Представниками пентоз є арабіноза, ксилоза, рибоза, дезоксирибоза тощо.

Арабіноза

Арабіноза – це безкольорові кристали, солодкі на смак, добре розчинні у воді, погано в спирті. Найбільше значення має *L*- арабіноза (природна арабіноза).

Арабіноза широко поширена в природі; залишок *L*-арабінози приймає участь в побудові молекул деяких дисахаридів, глікозидів і багатьох складних сахаридів рослинного походження: геміцелюлоз, арабану, рослинної камеді (гуміарабік, клей вишень), пектинових речовин, бактеріальних полісахаридів тощо. Зустрічається у буряках.

При відновленні арабінози отримують багатоатомний спирт арабіт (зустрічається у лишайнику), при окисненні – арабонову кислоту.

L-Арабіноза не зброджується дріжджами. Інші мікроорганізми розщеплюють арабінозу, при цьому утворюється молочна, лимонна і бутиратна (масляна) кислоти.

Ксилоза

Ксилоза добре розчинна у воді, мутаротує у динамічній рівновазі. У природі зустрічається *D*(+) – ксилоза (деревний цукор). Вона входить до складу полісахаридів ксиланів, які знаходяться в соломі, висівках, деревині, лушпинні соняшника і супроводжують в рослинах целюлозу. У вільному стані ксилоза зустрічається в рослинах в невеликій кількості. Ксилоза утворюється в процесі гідролізу полісахариду ксилозану. Гідролізати, що містять ксилозу, використовуються для вирощування деяких видів дріжджів, які як джерело білків застосовуються для годування сільськогосподарських тварин. Звичайними дріжджами ксилоза не зброджується, але зброджується деякими бактеріями. Продуктами різних типів бродіння є молочна, оцтова, лимонна, янтарна та інші кислоти, спирти, тощо. Людиною ксилоза засвоюється погано. Під час окиснення ксилоза утворює тригідроксиглутарову кислоту.

Застосовують ксилозу для добування фурфуролу і тригідроксиглутарової кислоти, яку використовують як замітник лимонної кислоти.

При відновленні ксилози утворюється ксиліт, а при окисненні – ксилонова кислота.

Ксиліт має такий же солодкий смак як і цукор, добре розчинний у воді. Вживання 1 г ксиліту дає організму 15,5 кДж (3,7 ккал). Під впливом ксиліту вміст глюкози у крові в 2 –2,5 рази нижче, ніж при вживанні глюкози.

Рибоза

Рибоза – це кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Рибоза існує у вигляді оптично активних *D*- і *L*-форм і оптично неактивного рацемату *D,L*-рибози. В природі зустрічається *D*-рибоза, яка є структурним компонентом рибонуклеїнових кислот і деяких біологічно важливих сполук.

Рибоза при відновленні дає недіяльний спирт рибіт, при окисненні альдегідної групи – рибонову кислоту. Рибоза дає кольорову реакцію з розчинами фталевокислого аніліну в оцтовій кислоті. При нагріванні рибози в кислому середовищі утворюється фурфурол.

Звичайними дріжджами *D*-рибоза не зброджується.

Гексози

Загальна формула гексоз $C_6H_{12}O_6$. Це – найбільш поширені у природі вуглеводи. Вони знаходяться у вільному стані або є мономерами оліго- і полісахаридів. До них відноситься глюкоза, фруктоза, маноза, галактоза.

Глюкоза

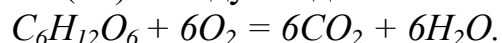
Глюкоза у вигляді *D*-форми (декстроза, виноградний цукор) є найпоширенішим вуглеводом. Глюкоза – це кристалічна речовина, солодка на смак. Якщо солодкість сахарози прийняти за 100, то солодкість глюкози становить 74. Разом з фруктозою вона входить до складу меду. Крім того, глюкоза у великій кількості міститься в плодах (винограді, ізюмі), квітах і інших органах рослин, виноградному соці, кондитерських виробках. У хімічно зв'язаному стані глюкоза знаходиться в цукрі, крохмалі, молочному цукрі (лактозі), солодовому цукрі (мальтозі). Глюкоза легко розчиняється у воді і швидко всмоктується з кишечника в кров.

Зустрічається у вільному стані і у вигляді олігосахаридів, полісахаридів, глікозидів і інших похідних. *D*(+)глюкоза зустрічається в циклічній і ациклічній формах.

Глюкоза поширена в організмах тварин. Вона є важливішим джерелом енергії в організмі тварин і мікроорганізмів. Вона входить до складу крові, лімфи, цереброспинальної рідини. В крові людини і тварини міститься 4,4-6,0 ммоль/дм³ вільної глюкози, а також її фосфорильованих похідних. До них відносять глюкозо-1-фосфатну кислоту, глюкозо-6-фосфатну кислоту, глюкозо-1,6-дифосфатну кислоту.

Здатність глюкози швидко всмоктуватися в кров широко застосовують у випадках, коли необхідно швидко відновити діяльність серцево-судинної або центральної нервової системи. Найкращий ефект глюкоза дає при одночасному вживанні настою шипшини. Глюкоза у великій кількості накопичується при захворюванні людини цукровим діабетом.

Глюкоза – цінна поживна речовина. В клітинах організму вона окиснюється до Карбон(IV) оксиду і води:



Окиснення йде з виділенням енергії, за рахунок якої здійснюється життєво необхідні функції організму.

З залишків глюкози побудовані найважливіші полісахариди – гексозани (клітковина, крохмаль, глікоген), дисахариди (мальтоза, сахароза, целобіоза, лактоза тощо.)

Сорбіт – шестиатомний спирт, приблизно в 2 рази менш солодкий, ніж цукор, не впливає на вміст глюкози в крові. 1 г сорбіту забезпечує організму 14,6 кДж (3,5 ккал). Сорбіт має жовчогінну і послаблюючу на кишки дію.

При окисненні альдегідної групи глюкози утворюється *D* – глюконова кислота.

При подальшому окисненні утворюється двоосновна сахарна кислота. При окисненні тільки вторинної спиртової групи (за умови захисту альдегідної групи) утворюється *D*-глюкуронова кислота.

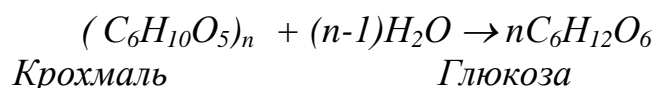
Глюкоза вступає в реакцію з амінокислотами білків, утворюючи темнозбарвлені меланоїдини, чим зумовлено потемніння шкуринки хліба, потемніння молочних консервів та інших продуктів.

Глюкоза широко застосовується як основна сировина при різних видах бродіння. Вона зброджується ферментами дріжджів з утворенням етилового спирту і Карбон(IV) оксиду: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$, а під дією ферментів молочнокислих бактерій – молочної кислоти.

Виробництво спирту з деревини також базується на зброженні глюкози, що міститься в гідролізаті деревини.

Ці властивості глюкози використовуються в технології виробництва етилового спирту, вин, пива, молочнокислих продуктів, сирів, хліба, солоно-квашених овочів тощо. В харчовій промисловості глюкоза застосовується як замітник тростинного цукру (з цією метою звичайно використовують не чисту глюкозу, а патоку). В кондитерському виробництві глюкоза застосовується при виробленні карамелі, помадки та мармеладу, тому що додавання її не сприяє кристалізації цукру. Глюкозу використовують для добування препаратів аскорбінової і глюконової кислоти, сорбіту тощо. Крім того глюкозу застосовують в медицині як джерело цінної харчової речовини, що легко засвоюється, при явищі серцевої слабкості, шоку тощо. Глюкоза входить до складу кровозамінних, протишокових рідин.

Промисловим способом добування глюкози є гідроліз крохмалю в присутності кислот або ферментів:



За цим же рівнянням йде утворення глюкози при гідролізі клітковини.

Для кількісного визначення глюкози застосовуються колориметричні, йодометричні та інші методи дослідження.

Фруктоза

Фруктоза існує в ациклічній та циклічній формах.

У вільному стані фруктозу містить весняний сік берези, сік фруктів, плодів, ягід, тому й одержала вона назву плодового цукру. Поруч з глюкозою входить до складу бджолиного меду (39,1%), тростинного цукру, міститься в топінамбурі, цикорії, входить до складу цукру, утворює полісахарид інулін. Фруктоза солодша за глюкозу. Солодкість її становить 173. Фруктоза в 2 рази солодша за сорбіт. Велика солодкість меду обумовлена наявністю в його складі фруктози. Фруктоза також як і глюкоза зброджується ферментами дріжджів з утворенням етилового спирту і Карбон(IV) оксиду, а під дією ферментів молочнокислих бактерій – молочної кислоти. Ці властивості фруктози як і глюкози використовуються в технології виробництва етилового спирту, вин, пива, молочнокислих продуктів, сирів, хліба, солоно-квашених овочів тощо. Фруктоза як і глюкоза вступає в реакцію з амінокислотами білків, утворюючи темнозбарвлені меланоїдини. Фруктоза не стійка до нагрівання, дії кислот, основ і швидко підлягає деструкції, наприклад, при нагріванні з розчинами мінеральних кислот. Ця реакція лежить в основі ідентифікації фруктози і зветься реакцією Селіванова.

Фруктоза має сильне ліве обертання і тому називається левулезною. При відновленні фруктози утворюється суміш двох епімерів – маніту та сорбіту.

Фруктозу добувають з фруктів, гідролізом сахарози і полісахаридів, що побудовані із залишків фруктози (фруктозанів), а також епімеризацією *D*-глюкози (при дії лугів).

Фруктоза – цінний харчовий цукор. В організмі вона в порівнянні з глюкозою повільніше всмоктується в кишках і утилізується без участі інсуліну. Обмін фруктози в основному здійснюється в печінці, де вона депонується у вигляді глікогену.

Застосовується фруктоза в харчовій промисловості, нею замінюють глюкозу при цукровому діабеті. 1,6-Дифосфат фруктози – лікарський препарат, що застосовується при шоківих станах і серцевих захворюваннях.

Галактоза

Галактоза існує в ациклічній та циклічній формах.

Галактоза – кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Галактоза в природі входить до складу лактози (молочного цукру), трисахариду рафінози, пектинових речовин. В організмі людини та тварини галактоза присутня як складова частина ліпідів нервової тканини, а також глікопротеїдів. В рослинних тканинах галактоза є фрагментом структури полісахариду агар-агару, гуміарабіку, галактанів, різних слизей, а також глікозидів. Солодкість її 32.

В реакцію бродіння галактоза вступає важче глюкози і зброджується вона лише лактозними дріжджами, а також дріжджами, що спеціально пристосовуються до неї. При відновленні галактоза дає недіяльний спирт – дульцит, при окисненні – галактонову кислоту. Нітратною кислотою галактоза окиснюється до двоосновної слизевої кислоти, Цю реакцію використовують для виявлення і кількісного визначення галактози і деяких її похідних.

При дії ферментів галактоза може перетворюватися в глюкозу, яка розщеплюється або відкладається у вигляді глікогену.

Галактоза використовується як поживне середовище для деяких мікроорганізмів, а також в кондитерській промисловості.

Маноза

Маноза існує в *D*- і *L*-формах, кожна з яких утворює відкриту альдегідну і декілька циклічних таутомерних форм.

Маноза розчиняється у воді.

Маноза порівняно мало поширена у природі, вона входить до складу полісахаридів рослин і мікроорганізмів – мананів, галактомананів, глюкомананів; є компонентом деяких складних білків. Маноза знаходиться в ячмінні, шкуринці апельсину. Вона виявлена в сироватці крові людини та тварин, білках слини, слизі кишечнику та рідині суглобів, в бактеріальних полісахаридах.

При окисненні альдегідної групи маноза утворює одноосновну манонову кислоту, при окисненні обох кінцевих груп – двоосновну манарову кислоту; окиснення тільки первинної спиртової групи призводить до утворення мануронової кислоти. При відновленні маноза переходить в шестиатомний спирт маніт, який у великій кількості знаходиться в висушеному соці деяких тропічних рослин, водоростей. Маноза зброджується дріжджами.

Отримують манозу гідролізом природних речовин.

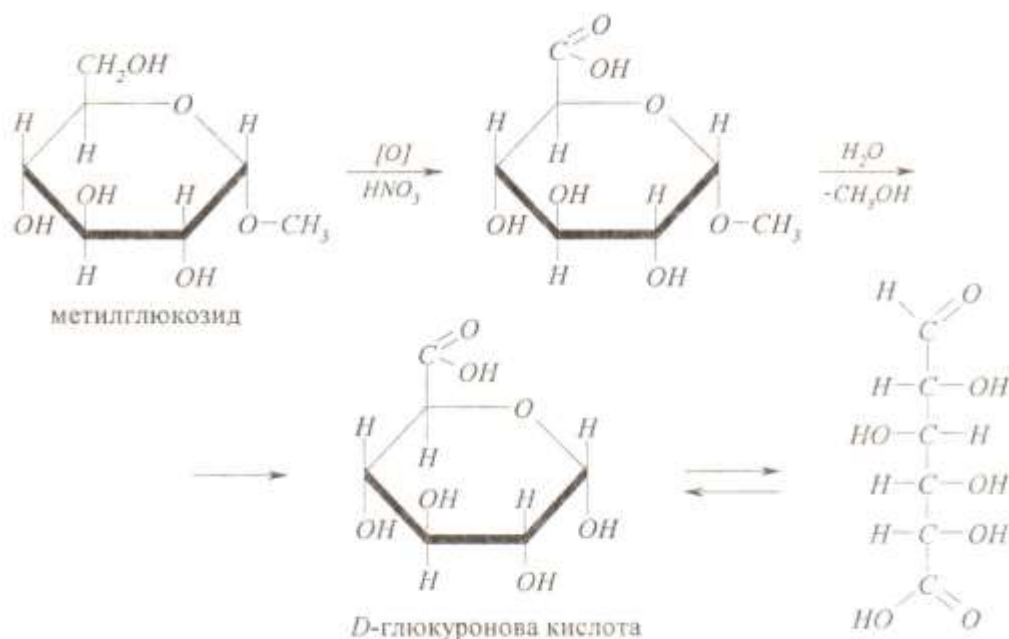
Похідні простих вуглеводів

До похідних простих вуглеводів відносяться сполуки, які мають моносахаридну природу, а саме: альдонові, альдарові та уронові кислоти, глікозиди тощо.

Альдонові кислоти

Вони утворюються при окисненні альдоз по альдегідному атому Карбону. Окиснення таким шляхом глюкози призводить до утворення глюконової кислоти.

Уронові кислоти



Уронові кислоти є структурними одиницями багатьох вищих полісахаридів. Уронові кислоти – продукти окиснення первинної гідроксильної групи альдоз. Уронові кислоти – це кристалічні або аморфні речовини, які добре розчиняються у воді та сильнополярних розчинниках. У водних розчинах утворюють лактони. Уронові кислоти виконують важливу біологічну функцію. Вони виводять у вигляді розчинних глікуролідів сторонні і токсичні речовини з організму. Уронові кислоти володіють високою реакційною здатністю і проявляють властивості, які характерні для кислот, альдегідів і спиртів завдяки тому, що в їх молекулах присутні три функціональні групи – карбоксильна, карбонільна і гідроксильна.

Уронові кислоти здатні до декарбоксілювання, яке відбувається під впливом солей деяких металів або під дією мікроорганізмів. При цьому з гексуринових кислот утворюються пентози, наприклад, з *D*-глюкуронової кислоти - *D*-ксилоза.

Ця реакція демонструє генетичний зв'язок пентоз з гексозами, що є продуктами фотосинтезу.

При окисненні *D*-глюкози утворюється найбільш поширена в рослинному та тваринному світі **глюкуронова кислота**, яка відома лише в β -формі. Вона входить до складу полісахаридів поєднувальної тканини, ксиланів, камедей, глюкопротеїдів крові, зустрічається у вільному стані. Вільна глюкуронова кислота виконує важливу захисну функцію в тваринному організмі. Глюкуронова кислота реагує зі сторонніми токсичними домішками (продуктами розкладання білків), при цьому утворює з ними естери, які виділяються з організму із сечею. Таким чином за участю глюкуронової кислоти знешкоджуються і виводяться з організму деякі лікарські речовини.

Галактуринова кислота відома як в α -, так і в β -формах. Вона є продуктом окиснення галактози. Вона приймає участь в побудові пектинових речовин, рослинних і деяких бактеріальних полісахаридів. Пектинові речовини плодів і ягід являють собою продукти поліконденсації *D*-галактуринової кислоти та її похідних.

***D*-мануринова кислота** відома як в α -, так і в β -формах. Вона міститься в полісахариді бурих водоростей – альгіновій кислоті.

Аскорбінова кислота (вітамін С) структурно близька до моносахаридів L-ряду і є внутрішнім циклічним етером (γ -лактоном) 2-кето-L-гулонової кислоти.

У чистому вигляді аскорбінова кислота – безкольорова кристалічна речовина з температурою плавлення 190⁰С, добре розчинна у воді.

Аскорбінова кислота виявляє досить сильні кислотні властивості (pK_a 4,2), що обумовлені дисоціацією однієї з ОН-груп ендіольного фрагменту. При утворенні солей γ -лактонове кільце не розкривається.

Аскорбінова кислота має сильні відновлювальні властивості. При окисненні її утворюється дикетогулонова (дегідроаскорбінова) кислота, яка при зворотному відновленні легко перетворюється в аскорбінову. Цей процес відбувається в м'яких умовах і забезпечує деякі окисно-відновні реакції в клітковині.

Аскорбінова кислота міститься в ягодах, овочах, фруктах, особливо цитрусових, молоці.

Аскорбінова кислота захищає організм від захворювання на цингу, бере участь в процесах окиснення-відновлення, білковому та вуглеводному обміні, підвищує опірність проти інфекційних та інших захворювань, сприяє виведенню холестерину з організму і тим самим грає важливу роль в попередженні порушень ліпідного (жирового) обміну, що ведуть до розвитку одного з найбільш грозних захворювань людини – атеросклерозу. Недостатнє надходження вітаміну С спричиняє зниженню секреції шлунка, порушенню його кислотворної і моторної функцій, а також призводить до розвитку патологічних процесів в органах шлунково-кишкового тракту (аж до утворення ерозій на слизовій оболонці шлунка).

Аскорбінова кислота необхідна для утворення колагену та фібрилярних елементів сполучної тканини. Доведено, що вітамін С попереджує утворення в організмі нітрозамінів – речовин, що мають сильну канцерогенну дію. Аскорбінова кислота полегшує всмоктування в кишечнику мікроелемента Феруму. Тому для профілактики і лікування анемії препарати Феруму назначають разом з аскорбіновою кислотою.

Добова норма вітаміну С – 55-105 мг. Оскільки речовини, що попадають в організм людини разом з димом тютюну, руйнують аскорбінову кислоту, люди, що палять, повинні отримувати цього вітаміну в 1,5-2 рази більше – до 150 мг на добу.

Вітамін С дуже поширений у природі. Він міститься в овочах, різній зелені, фруктах та ягодах. Особливо багаті на цей вітамін плоди шипшини, чорної смородини, червоний перець, листя петрушки, лимони, апельсини. Проте найважливішими джерелами вітаміну С є картопля й капуста, які використовуються в харчуванні у значних кількостях не тільки влітку, а й взимку.

Під час зберігання картоплі у звичайних сховищах вміст вітаміну С в бульбах до весни знижується в середньому на 50 – 65%.

При правильному зберіганні свіжої капусти цілими головками вітамін С зберігається в ній без значних втрат протягом 4 – 5 місяців. Вміст вітаміну С у квашеній капусті коливається в широких межах і залежить виключно від умов приготування і правильності зберігання. Квашена капуста з розсолом багата на вітамін С, без розсолу і суха майже не містить цього вітаміну. В розсолі може міститись до 40% вітаміну С. Промита в проточній воді квашена капуста втрачає 60% аскорбінової кислоти.

У процесі кулінарної обробки овочів втрата вітаміну С в готових стравах часто буває дуже значною; у капуснях та борщах вона становить 60 – 80%, у протертих супах – 80% і більше, у картопляному пюре – 70-90%. Особливо багато вітамінів втрачається в овочевих стравах, що приготовлені для строгих дієт і, отже, підданих більш старанній кулінарній обробці.

Найбільший дефіцит вітаміну С в добових раціонах буває в весняно-літній період (квітень – червень).

При підрахунку вмісту вітаміну С в добових раціонах різних дієт у таблицях потрібно враховувати його втрати під час кулінарної обробки продуктів.

Вітамін С найменш стійкий з усіх вітамінів. Він легко руйнується від контакту з киснем повітря, тривалого нагрівання, стикання з міддю, свинцем, залізом. Під час варіння овочевих страв у чавунних казанах руйнується 50 – 70% вітаміну С, в автоклавах – лише 25 – 30%.

Як слабка кислота вітамін С інактивується лугами. У кислому середовищі він зберігається добре. Фермент аскорбіназа, який міститься у більшості овочів і фруктів, руйнує вітамін С. Крохмаль, борошно, різні крупи, сахароза, сіль, білки виявляють стабілізуючу дію на вітамін. Присутність у розчині крохмалю та кухонної солі гальмує окиснення аскорбінової кислоти солями Купруму та Феруму.

З метою максимального збереження в готових стравах вітаміну С треба суворо додержувати таких правил:

1. Відходи від овочів під час обробки їх мають бути мінімальними і не перевищувати встановлених залежно від сезону норм.
2. Очищені і нашатковані овочі треба відразу ж піддавати тепловій обробці.
3. Овочі слід класти в киплячу воду чи бульйон (зруйнується аскорбіназа, скоротяться терміни варіння овочів, значно зменшиться кількість кисню в рідині). Воду чи бульйон треба попередньо підсолювати.
4. Перед тим як класти овочі в бульйон, рекомендується варити в ньому стабілізуючі продукти (борошно, цибулю тощо).
5. Варити овочі треба в наповнених до верху казанах, під кришками, при повільному кипінні (зменшується контакт вітаміну С з повітрям).
6. Готові овочеві страви треба негайно реалізувати за відповідної температури (супи – не нижче ніж 75⁰, другі страви – не нижче як 65⁰).
7. Не можна допускати переварювання і вторинного підігрівання овочевих страв. Повторне нагрівання цих страв призводить майже до цілковитого руйнування вітаміну С.

Дефіцит вітаміну С в організмі погіршує самопочуття, фізичну і розумову працездатність, опірність інфекційним захворюванням, негативній дії на організм шкідливих умов праці і навколишнього середовища. Багаточисленними дослідженнями показано, що діти, які не отримують достатньої кількості аскорбінової кислоти, частіше і важче хворіють, тяжко переносять фізичне навантаження. Те ж саме відноситься і до дорослих. Крім цього, дефіцит аскорбінової кислоти в організмі підвищує ризик серцево-судинних захворювань.

Питання для самоперевірки:

1. Чим можна пояснити явище мутаротації серед простих вуглеводів?
2. Присутністю якої функціональної групи пояснюються відновлюючі властивості D-глюкози?
3. Напишіть рівняння реакцій взаємодії D-галактози з: а) нітритною кислотою; б) воднем (в присутності нікелю); в) синільною кислотою.
4. Напишіть рівняння реакцій взаємодії D-манози з: а) метанолом в присутності сухого хлороводню; б) пропіономим ангідридом.

ЛЕКЦІЯ 10.

СКЛАДНІ ВУГЛЕВОДИ. ДИСАХАРИДИ

План

1. Олігосахариди.
2. Відновлюючі дисахариди
3. Невідновлюючі дисахариди.
- 4.

Рекомендована література: 1, 2, 9-17

До складних вуглеводів відносяться досить різноманітні за своїми властивостями речовини, їх поділяють на дві підгрупи: низькомолекулярні, сахароподібні полісахариди (олігосахариди) і високомолекулярні, несахароподібні полісахариди.

1. Олігосахариди

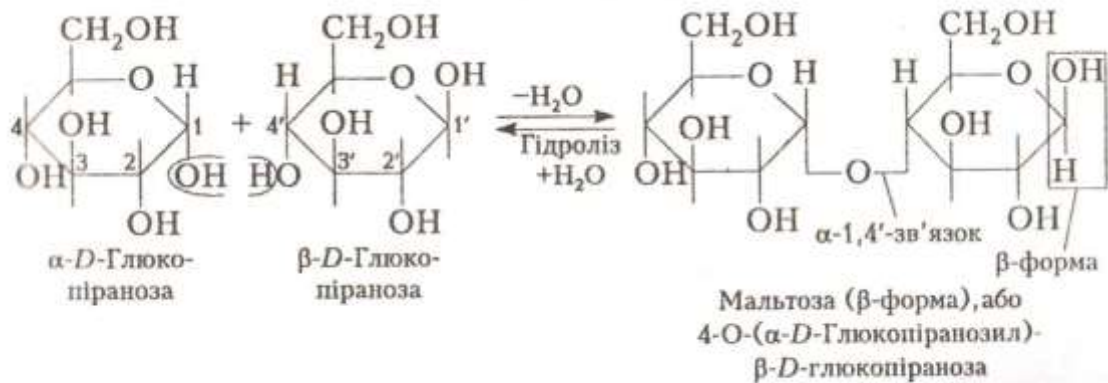
Олігосахариди – це вуглеводи, що містять від двох до 10 залишків моносахаридів і з'єднані глікозидним зв'язком. Сполуки характеризуються порівняно невисокою молекулярною масою. Більшість олігосахаридів оптично активні, добре розчинні у воді, легко кристалізуються і, як правило, солодкі на смак. Серед олігосахаридів велике місце займають дисахариди.

Емпірична формула дисахаридів $C_{12}H_{22}O_{11}$. Залишки моносахаридів у молекулах дисахаридів можуть бути з'єднані двома напівацетальними гідроксилами, або напівацетальним гідроксидом одного моносахариду і будь-якого іншого гідроксилу іншого моносахариду. Дисахариди, які утворені в результаті виділення води за рахунок напівацетального гідроксилу однієї з моносахаридних молекул і якогось із спиртових гідроксилів другої молекули (найчастіше при четвертому атомі Карбону), називають **глікозил-глікозами**, або **відновлюючими дисахаридами**. Найважливішими серед них є солодовий цукор (мальтоза), целобіоза і молочний цукор (лактоза). Дисахариди, які утворені в результаті виділення води за рахунок напівацетальних гідроксилів обох моносахаридних молекул, називають **глікозил-глікозидами**, або **невідновлюючими дисахаридами**. Найважливішим серед них є тростинний (буряковий) цукор, або сахароза.

2. Відновлюючі дисахариди

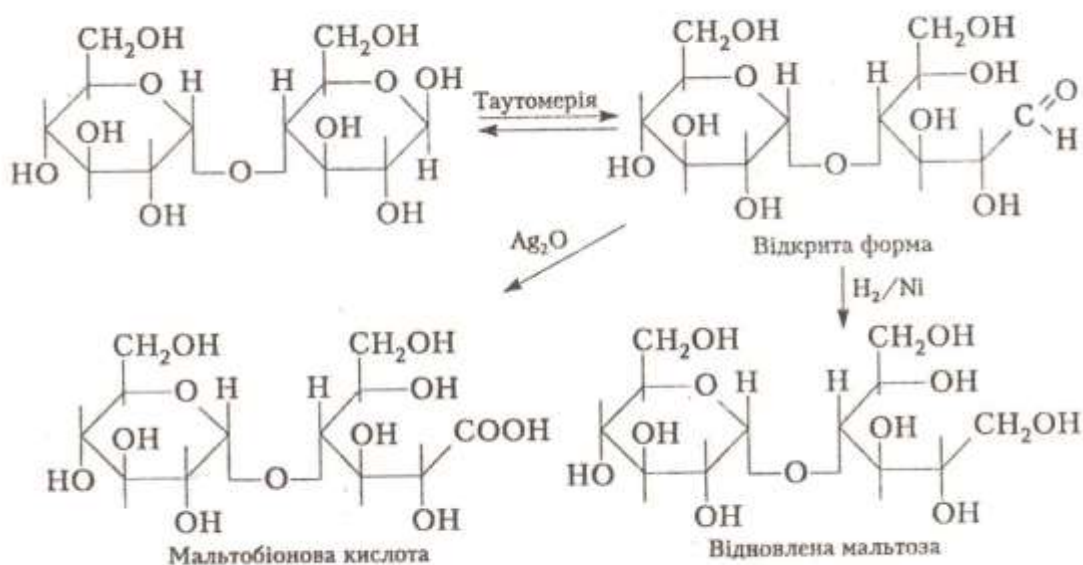
Мальтоза

Мальтоза – солодовий цукор (α -D-глюкопіранозил-(1 \rightarrow 4)- β -глюкопіраноза) відноситься до дисахаридів типу глікозидо-глюкоз. Мальтоза існує в α - і β -формах, які відрізняються просторовим розташуванням напівацетального гідроксилу. Умовно структуру мальтози можна уявити як результат взаємодії двох молекул D-глюкопіранози з різними аномерними формами:



Оксигеновий місток для її молекули утворюється за участю гідроксилів при 1-му і 4'-му атомах Карбону і називається α -1,4'-глікозидним зв'язком.

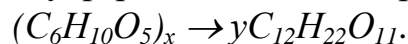
Кристалічна мальтоза існує переважливо в β -формі, що визначається відповідним розташуванням глікозидного гідроксилу. В водних розчинах мальтоза здатна до цикло-ланцюгової таутомерії, внаслідок чого виявляє усі властивості карбонільної групи. Так, при окисненні утворюється мальтобіонова кислота (альдобіонові кислоти), при відновленні альдегідної групи виникає спиртова група.



Мальтоза у вільному стані не зустрічається. Вона є проміжним продуктом розкладання полісахаридів (крохмалю та глікогену) під дією ферментів амілаз і

міститься в патоці, солоді (проросле зерно). Солодкість мальтози становить 32. Водні розчини мальтози мутаротують. Рівноважний кут питомого обертання $+136^{\circ}$. Мальтоза дуже добре розчиняється у воді, вступає в реакцію бродіння в присутності дріжджів. Під дією ферменту мальтази вона гідролізує з утворенням двох молекул α -глюкози.

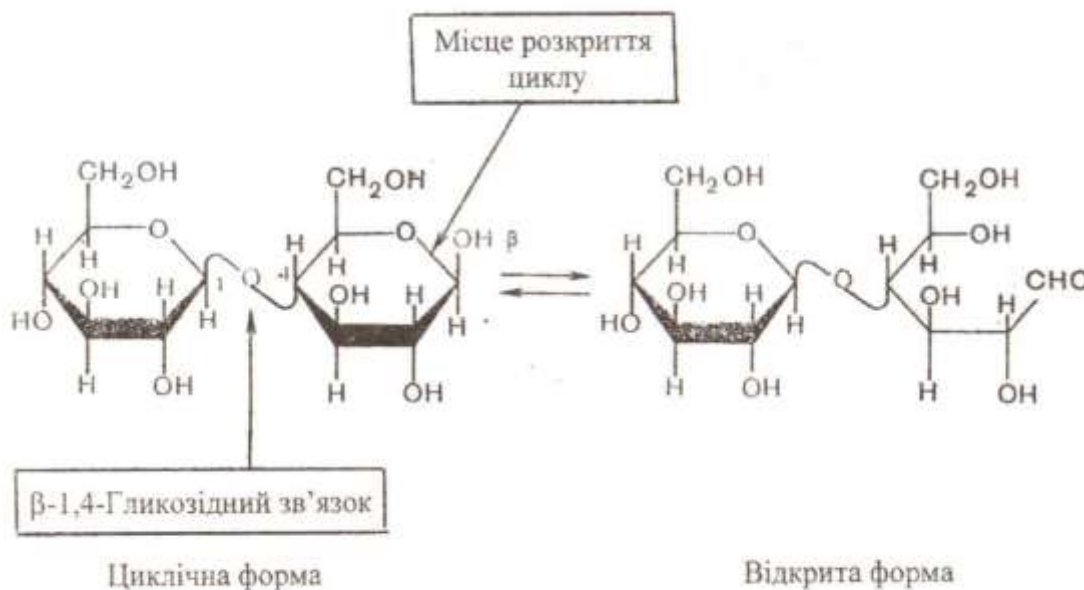
Отримують мальтозу ферментативним гідролізом крохмалю



Синтетично добута з *D*-глюкози мальтоза утворюється як проміжний продукт у виробництві спирту з картоплі та інших продуктів, що містять крохмаль. Мальтозу застосовують у винокурінні і пивоварінні, в харчовій промисловості у вигляді мальтозної патоки. Очищена мальтоза використовується в мікробіології для виготовлення середовищ, що використовуються для ідентифікації мікроорганізмів.

Целобіоза

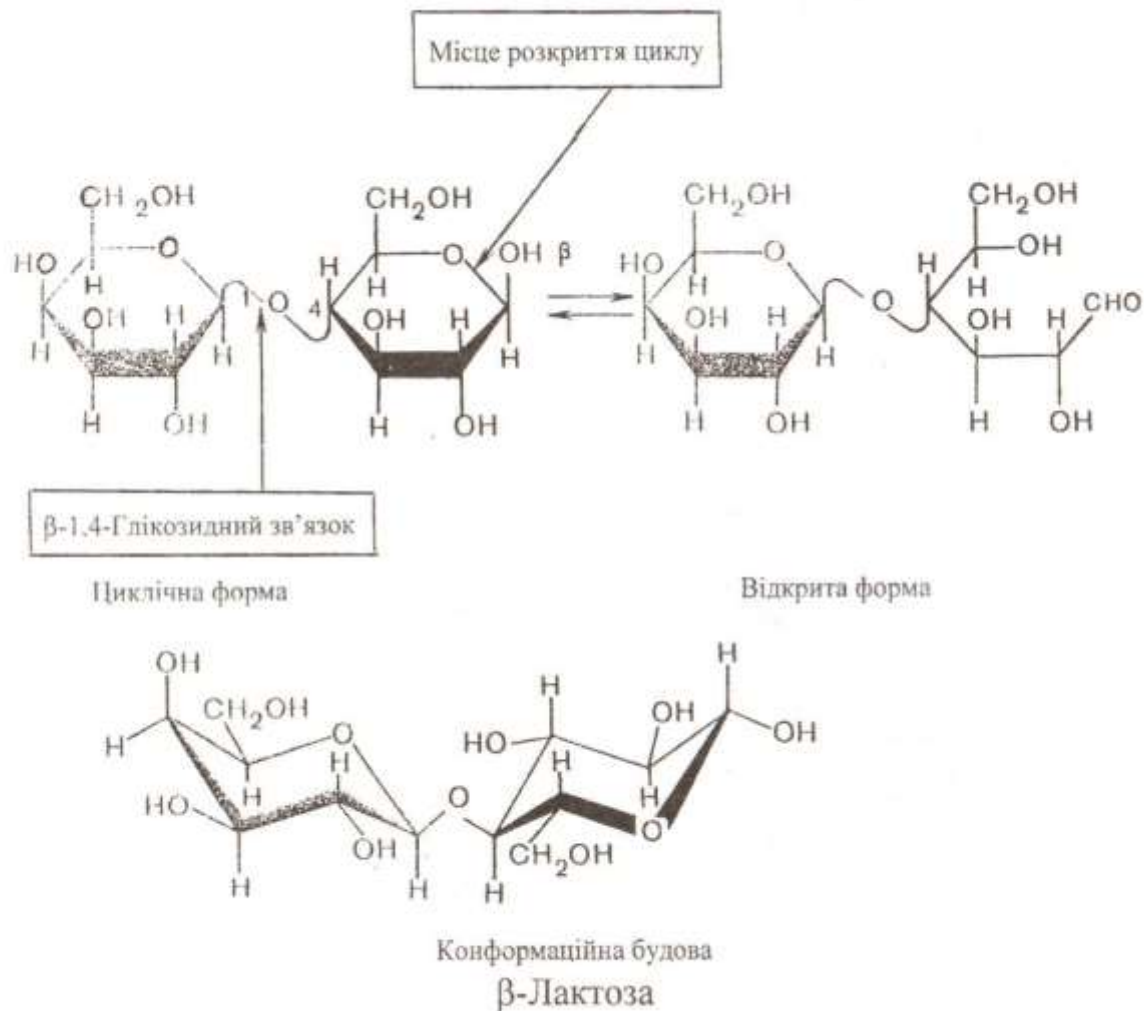
Целобіоза (β -*D*-глюкопіранозил-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-глюкопіраноза) утворюється в результаті ферментативного гідролізу целюлози за участю ферменту целюлази. Складається з двох залишків β -глюкози і відрізняється від мальтози наявністю β -1,4'-глікозидного зв'язку:



Целобіоза оптично активна. Кут питомого обертання $+34,6^{\circ}$ У водних розчинах при мутаротації виникає також α -форма целобіози. Для целобіози аналогічно до мальтози характерні реакції альдегідної групи (утворення при окисненні целобіонової кислоти, відновлення тощо). При гідролізі целобіоза дає *D*-глюкопіранозу, як і у випадку мальтози. Целобіоза майже не солодка на відміну від сахарози і лактози.

Лактоза

Лактоза – молочний цукор (β -D галактопіранозил-1 \rightarrow 4)- (β -D глюкопіраноза). Побудована із залишків β -D-галактопіранози і β -D-глюкопіранози, а зв'язок між ними утворюється за рахунок напівацетального гідроксилу галактози і спиртового гідроксилу четвертого атома Карбону глюкози. Лактоза існує в основному в α -формі.



При її гідролізі утворюються D-галактопіраноза і D-глюкопіраноза в обох α - і β -формах. Рівноважна суміш α - і β -форм має питоме обертання $+52,2^{\circ}$. Хімічні властивості лактози подібні до властивостей мальтози і целобіози. Вона окиснюється до лактобіонової кислоти.

Лактозу добувають з молока, у коров'ячому молоці її міститься 5%, у жіночому – до 8%. Лактоза менш солодка, ніж сахароза. Солодкість лактози становить 16. Лактоза міститься в молочних продуктах (кислому молоці, кефірі, кумисі), легко зброджується, утворюючи молочну та карбонатну кислоти. Чим більше в молочнокислому продукті лактози і менше кислот, тим сильніше виражений послаблюючий ефект при вживанні цього продукту.

Лактоза відрізняється від інших дисахаридів відсутністю гігроскопічності (стійкістю до вологи). Лактоза добре засвоюється організмом. У тонкій кишці під впливом ферменту лактази (β -галактозидази) вона

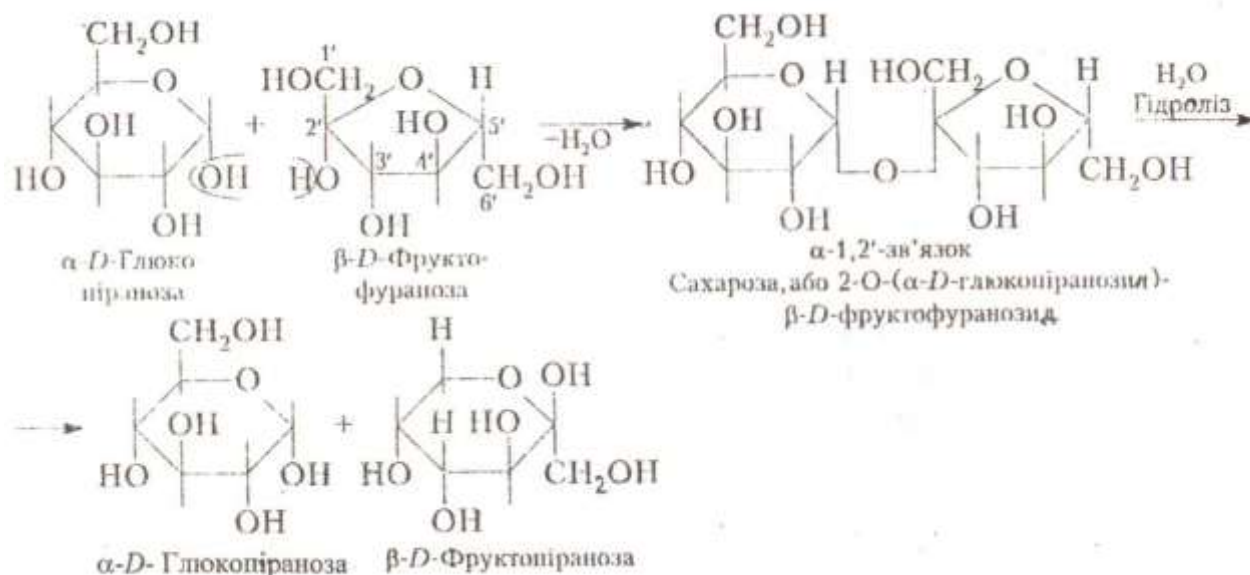
розщеплюється на глюкозу і галактозу. Її використовують для дитячого харчування, при виготовленні фармацевтичних препаратів.

3. Невідновлюючі дисахариди.

Сахароза

Сахароза - буряковий або тростинний цукор (α -глюкопіранозил-1,2- β -фруктофуранозид) – найважливіший смаковий і поживний продукт (1570кдж (375) ккал на 100г). Вона посідає значне місце в харчуванні здорової і хворої людини.

Молекули сахарози побудовані із залишків α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози, сполучених між собою α -1,2'-глікозидним зв'язком, у якому беруть участь обидва глікозидних гідроксили. Тому сахароза відновлюючих властивостей не виявляє:



Утворення структури сахарози як результат взаємодії двох молекул моносахаридів аналогічно іншим дисахаридам показано умовно. У дійсності препаративний синтез сахарози складніший.

При гідролізі сахарози добувають суміш D-глюкози і D-фруктози.

Сахароза має правий кут обертання ($+66,5^{\circ}$), а кінцева суміш глюкози і фруктози набуває лівого обертання ($52,7^{\circ}-92^{\circ} = -39,3^{\circ}$). Така зміна кута обертання з правого на лівий називається інверсією (від латинського *inversia* – перевертання). Суміш глюкози і фруктози після інверсії називають інвертованим цукром, або штучним медом. Інверсію сахарози використовують у технології виробництва штучного меду, інвертного сиропу з цукру.

Сахароза міститься в багатьох рослинних продуктах. Особливо у великій кількості вона знаходиться в цукрових буряках –12-14%, цукровій тростині –14-26%. Багато сахарози в кондитерських виробках –до 65%, кісточкових плодах – до 9%, динях - до 8,5%. Використовується для виготовлення багатьох напоїв та блюд. Надлишкове споживання цукру сприяє підвищеному утворенню жирних

кислот, холестерину і накопиченню води в організмі. Чиста сахароза практично негігроскопічна, а цукор-пісок, у якому є небагато інвертованих цукрів, гігроскопічний.

Питання для самоперевірки:

1. Що називають інвертним цукром?
2. На які дві групи і за якими ознаками поділяються дисахариди?
3. На які моносахариди при гідолізі розкладаються мальтоза, лактоза, целобіоза?

ЛЕКЦІЯ 11 ПОЛІСАХАРИДИ

План

1. Класифікація полісахаридів
2. Крохмаль.
3. Глікоген
4. Інулін
5. Клітковина
6. Пектинові речовини
7. Вуглеводний обмін. Травлення вуглеводів у шлунково-кишковому тракті.
8. Розщеплення вуглеводів в тканинах.

Рекомендована література: 1, 2, 9-17

Високомолекулярні полісахариди при реакції гідролізу розкладаються на дуже велику кількість моносахаридів. До їх складу можуть входити до декількох десятків тисяч моноз. Полісахариди, що побудовані із залишків одного і того ж простого вуглеводу, називають *гомopolісахаридами*. *Гетерopolісахариди* побудовані із залишків різних моносахаридів.

Високомолекулярні полісахариди не мають солодкого смаку, або зовсім не розчинні в воді, або набухають у ній.

Одна з класифікацій полісахаридів ґрунтується на хімічному складі та будові полісахаридів. Відповідно до цієї класифікації полісахариди поділяються на групи, що характеризуються однаковим хімічним складом і будовою основного, нерозгалуженого, найдовшого ланцюга, або його більшої частини. Кожна група, у свою чергу, має підгрупи, належність до яких визначається:

- 1) характером зв'язку між залишками моносахаридів, які формують головну або найдовшу частину карбонового ланцюга;
- 2) складом і будовою розгалуженої частини карбонового ланцюга або меншої частини головного карбонового ланцюга;
- 3) наявністю специфічних функціональних угруповань або атомів.

1. Класифікація полісахаридів :

Глюкани – крохмаль, глікоген, целюлоза.

Манани – манани, глюкоманани, галактоманани тощо.

Галактани – галактани, арабіногалактани тощо.

Фруктани – фруктани, глюкофруктани.

Ксилани – ксилани, арабіноксилани тощо.

Арабінани.

Поліуроніди – пектинові речовин, альгінова кислота.

Глюкани. Найважливішими глюканами є крохмаль, глікоген, клітковина.

Вищі полісахариди – високомолекулярні речовини (M – від 20000 до 1000000 а.о.м. і вище), які містять у своїх молекулах сотні й тисячі залишків моносахаридів.

Усі полісахариди являють собою довгі ланцюги, в яких залишки моносахаридів зв'язані між собою оксигеновими містками. Ці оксигенові містки утворені за рахунок напівацетального гідроксилу попереднього залишку моносахариду зі спиртовим гідроксилем (частіше за все четвертим, рідше з шостим) другої молекули. Таким чином, у полісахаридах залишки моносахаридів зв'язані глікозид-глікозидними зв'язками. Тому їх можна розглядати як поліглікозиди. Поліглікозидні ланцюги, які утворюють молекули полісахаридів, можуть бути нерозгалуженими і розгалуженими.

Як і глікозиди, поліглікозиди гідролізуються кислотами і ферментами на значно простіші цукри, аж до вихідних моноз. Ті з них, які гідролізуються з утворенням одного виду монози, називають гомополісахаридами, а якщо утворюється суміш двох і більше видів моносахаридів, – гетерополісахаридами.

В процесі засвоєння (дисиміляції) вуглеводів в організмі людини, що відбувається за участю ферментів (сахарази, амілази, мальтази тощо.) і гормонів (адреналіну, інсуліну тощо.) оліго- та полісахариди гідролітично розщеплюються до моносахаридів, які далі окиснюються до CO_2 й H_2O . Калорійність вуглеводів, тобто енергія, що виділяється в процесі їх дисиміляції з утворенням CO_2 й H_2O , становить в середньому 16,5 – 17,2 кДж/г (4,0 – 4,1 ккал/г). За нормальної трудової діяльності енергетичні втрати людини покриваються за рахунок вуглеводів на 55 – 60%. Щоденне включення в раціон харчування овочів і фруктів дозволяє збалансувати окремі вуглеводи (крохмаль – 75%, цукор – 20%, пектинові речовини – 3%, клітковину – 2% від загальної їх кількості), що має значення для профілактики атеросклерозу.

2. Крохмаль.

Першим продуктом фотосинтезу є **крохмаль**. Він утворюється у зеленому листі рослин у вигляді зерен, які можна бачити в мікроскоп. Крохмаль накопичується у рослинах як резервна речовина, наприклад в бульбах картоплі – 12 – 14%, у зернах кукурудзи – 65 – 72%, пшениці – 57 – 75%, рису – 62 – 82%.

Крохмаль – це білий порошок, схожий на борошно. Містить 10-20% води. Висушений крохмаль гігроскопічний. Не розчиняється у воді. Набрякає у воді.

Природний крохмаль на 98,0 – 97,5% складається з полісахаридів, які гідролізують до глюкози; містить 0,1 – 0,7% мінеральних речовин, здебільшого фосфатної кислоти, близько 0,6% вищих жирних кислот, 0,1 – 0,8% білка.

Фосфатна кислота з кукурудзяного крохмалю легко вимивається водою, спиртом, а у картопляному крохмалі вона зв'язана з вуглеводневою частиною естерним зв'язком, а тому відокремлюється важче.

Питома густина абсолютно сухого картопляного крохмалю 1,65, кукурудзяного – 1,61; повітряносухого крохмалю (при 100% відносної вологи повітря і температурі 20° С) – 1,50.

У рослинах крохмаль перебуває у вигляді мікроскопічних овальних зерен розміром від 2 до 150 мкм.

Структура крохмального зерна може бути зруйнована під час нагрівання у воді. Спочатку вода повільно і незворотно поглинається зернами крохмалю і настає обмежене набухання. Друга фаза починається приблизно за температури 65°С: зерно швидко збільшується в розмірі в 50-100 разів; в'язкість крохмальної суспензії швидко зростає, під час охолодження структура зерен руйнується, їх зовнішній вигляд змінюється. У третій фазі набухання, яка відбувається за підвищеної температури, зерна розпадаються, утворюючи колоїдний розчин: відбувається так звана клейстеризація крохмалю. Розчин крохмалю обертає площину поляризації світла вправо. Кут питомого обертання клейстеризованого картопляного крохмалю дорівнює +204,3°, кукурудзяного – +201,5°.

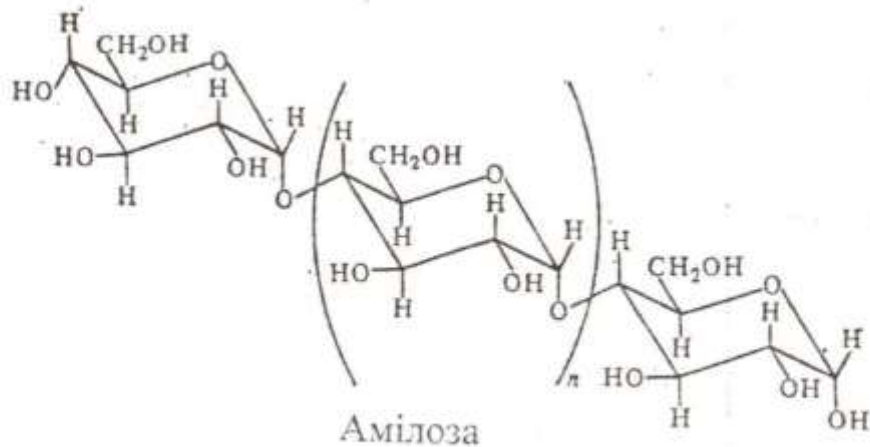
Слабо декстринований крохмаль, який дає з йодом сине забарвлення, але краще звичайного розчиняється у воді, називають розчинним крохмалом.

Крохмаль майже не виявляє відновлюючих властивостей, оскільки глікозидні гідроксили є тільки на кінцевих моносахаридних залишках молекули крохмалю.

Розчини крохмалю, що «зістарились» (після тривалого стояння), схильні до ретроградації. Це виявляється у тому, що частина молекул крохмалю поступово агрегується і утворює нерозчинний мікрокристалічний осад. Заморожування водних розчинів крохмалю сприяє його ретроградації, яка можлива навіть у сухому стані (наприклад, черствіння хліба).

Крохмальні зерна складаються з двох частин: внутрішньої частини - амілози і зовнішньої – амілопектину. Вміст амілози в крохмалі різного походження складає від 15 до 25%, на долю амілопектину приходить від 75 до 85%.

Амілоза – нерозгалужена молекула зі ступінем полімеризації 1000 – 6000, що відповідає молярній масі 16000 – 1000000. Усі глюкозні залишки зв'язані між собою α -1,4-глюкозидним зв'язком.



Амілоза має кристалічну будову, розчинна у гарячій воді, але із перебігом часу осаджується з розчинів (випадає осад). За даними рентгеноструктурного аналізу молекула амілози закручена в спіраль. У середині спіралеподібної молекули залишається канал діаметром близько 5 нм, в якому можуть розміщуватися підходящі за розміром молекули, утворюючи особливого типу комплекси – так звані сполуки включення. Однією з таких сполук є сполука амілози з йодом, яка забарвлена в синій колір.

Амілопектин теж побудований із молекул α -D-глюкопіранози α -1,4-глюкозидними зв'язками, але ланцюги амілопектину сильно розгалужені. У точках розгалуження присутні 1,6 – глюкозидні зв'язки. Між точками розгалуження в основному ланцюзі розміщується 20-25 глюкозних залишків. Мол. маса - 10^6 а.о.м.

Швидке нагрівання крохмалю призводить до розщеплення полісахаридного ланцюга на більш короткі фрагменти.

Під дією мінеральних кислот за високих температур або у результаті каталізу ферментами в молекулі крохмалю спочатку послаблюються та розриваються асоціативні зв'язки між макромолекулами амілопектину і амілози. Це сприяє утворенню гомогенної маси (клейстеризації і розрідженню крохмалю), а потім у різних частинах амілози й амілопектину розриваються α -(1 \rightarrow 4) – і

α -(1 \rightarrow 6) – глікозидні зв'язки з приєднанням за місцем розриву кожного зв'язку молекули води. Гігантська молекула крохмалю розщеплюється на менші за молекулярною масою полісахариди, які називають декстринами.

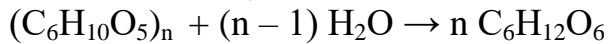
Декстрини в міру зменшення розміру молекули за наявності йоду дають відповідно синьо-фіолетове, фіолетове, червоно-фіолетове, помаранчеве та жовте забарвлення. Поряд з декстринами утворюються й олігосахариди, а також кінцевий продукт гідролізу – глюкоза. Тому в продуктах гідролізу крохмалю збільшується кількість вільних альдегідних груп, зменшується кут питомого обертання.

Цей процес можна зобразити такою схемою:



де $n > x > y > z$.

У разі повного розщеплення крохмалю, що складається з n молекул глюкози, за місцем розірваних зв'язків приєднується $(n - 1)$ молекул води і утворюється n молекул глюкози:



На практиці для гідролізу крохмалю використовують хлоридну та сульфатну кислоти.

Вуглеводні джерела людини дуже обмежені, вміст їх не перевищує 1% маси тіла. За умов інтенсивної роботи вони швидко вичерпуються, тому вуглеводи повинні поступати з їжею щоденно. Добова потреба людини у вуглеводах складає 400 – 500 г, при цьому приблизно 80% приходить на крохмаль.

3. Глікоген

Глікоген – тваринний крохмаль, є запасним полісахаридом в організмі людей та тварин, це найважливіше джерело енергії. Глікоген міститься в усіх клітинах живого організму, проте найбільше його у печінці (до 20% від сирової маси) та у м'язах (до 4%). Він міститься також у дріжджах та вищих грибах. Глікоген можна виділити з тваринних тканин дією розчином трихлороцтової кислоти на холоді ($w=5 - 10\%$), або розчином КОН ($w=60\%$) і за температури $100^{\circ}C$ з наступним осадженням етанолом.

Глікоген - білий аморфний порошок, добре розчинний навіть у холодній воді, в якій він утворює опалесцюючий розчин. Розчин глікогену обертає площину поляризації світла вправо, кут питомого обертання його $+196^{\circ}$.

Молекула глікогену побудована із залишків α -D глюкопіраноз, сполучених переважно глікозидним зв'язком α -(1→4). Близько 7 - 9% зв'язків становлять α -(1→6)-глікозидні зв'язки і близько 0,5 – 1% $-\alpha$ -(1→3)- глікозидні зв'язки. Глікоген за будовою нагадує амілопектин, і його молекули ще більш розгалужені. Зовнішні ланцюги молекул довші, ніж внутрішні. Від амілопектину глікоген відрізняється тим, що у нього більше бічних ланцюгів розгалуження повторюються через кожні 8 – 16 залишків глюкози. Загальна кількість залишків глюкози у молекулі глікогену вища, ніж у молекулах амілопектину. Молекулярна маса глікогену досягає багатьох мільйонів одиниць, а ступінь полімеризації 2500 – 25000. З йодом розчини глікогену дають забарвлення від винно-червоного до червоно-бурого залежно від походження глікогену.

Глікоген легко гідролізується кислотами до глюкози. В організмі тварин і людей глікоген синтезується з глюкози і накопичується в тканинах, а в період між вживанням їжі він розщеплюється за участю ферменту α -амілази або фосфорилази і фосфатної кислоти (амілоліз або фосфороліз). Проте кількість глікогену, яка може відкластися про запас у тканинах, обмежена. Після запасання 50 – 60 г глікогену на кілограм тканини з глюкози починає синтезуватися жир, а не глікоген. З цього часу починається ожиріння організму.

Процес утворення глікогену з глюкози і відкладання його в печінці і частково у м'язах активується гормоном підшлункової залози інсуліном. Кількість глікогену в печінці змінюється. Під час голодування, посиленої роботи м'язів, нестачі вітамінів тощо відбувається різке зниження вмісту глікогену, а за великої кількості вуглеводів, що поступають з їжею, кількість глікогену може збільшуватися.

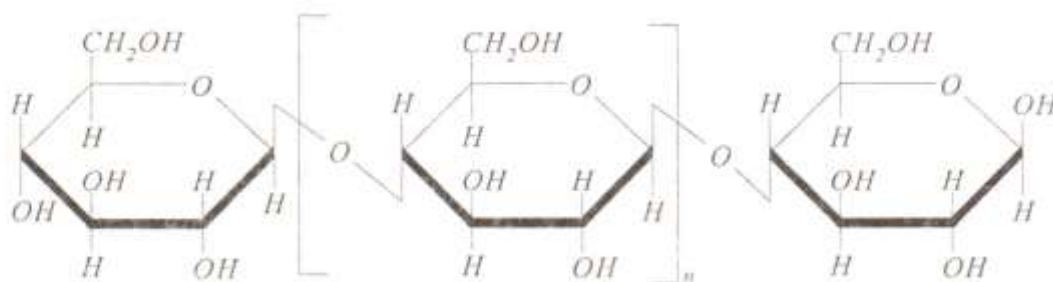
Крім печінки та м'язів, глікоген відкладається в незначних кількостях в усіх тканинах та органах. За наявності надлишку вуглеводів в їжі та наявності великої кількості глікогену в печінці та м'язах спостерігається перетворення вуглеводів в жири.

4. Інулін

Інулін побудований з молекул D-фруктози β -(2 \rightarrow 1)- глікозидними зв'язками, причому на одному кінці ланцюга і в середині розміщується по одному залишку глюкопіранози. Його емпірична формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулярна маса інуліну не перевищує 5000 – 6000 умовних одиниць при довжині ланцюга 38 – 45 гексозних ланок. Розчини інуліну обертають площину поляризації поляризованого світла вліво, кут питомого обертання -39° . Інулін гігроскопічний, легко розчинний у гарячій воді і важко – у холодній. Міститься в бульбах жоржин (10-12%), корені цикорію (10%), топінамбурі, артишоках, кок-сагізі, девясилі та інших рослинах. Розчин інуліну йодом не забарвлюється.

Естери інуліну і нікотинової кислоти – ефективні засоби регулювання кров'яного тиску. Припускають наявність в інуліну антигенної активності, а у зв'язку з цим можливість використання його для одержування антитіл різної специфічності.

5. Клітковина



Високомолекулярний полісахарид, який входить у вигляді головної складової частини в рослинні клітини. Це опорна тканина стінок усіх рослинних клітин. Клітковина не перетравлюється в шлунково-кишковому тракті, але має важливе фізіологічне значення. Клітковина посилює виділення жовчі, що сприяє кращому виведенню з організму холестерину. Ця її властивість використовується в лікувальному харчуванні при захворюваннях печінки, жовчного міхура, а також при атеросклерозі. Тому що клітковина викликає відчуття ситості після їжі і знижує засвоюваність основних харчових

речовин, її у вигляді овочів, ягід та виробів з висівок призначають при надмірній повноті та цукровому діабеті.

Макромолекули клітковини мають лінійну волокнисту будову.

Це волокниста речовина, міцна, без кольору, без запаху, не дає забарвлення з йодом, не розчиняється у воді і органічних розчинниках. Розчиняється в деяких розчинниках (наприклад, реактив Швейцера). Клітковина стимулює перистальтику кишечника, нормалізує життєдіяльність корисної кишкової мікрофлори, сприяє виведенню з організму холестерину.

6. Пектинові речовини.

Пектинові речовини знайдені у клітинних стінках і міжклітинних тканинах усіх вищих рослин. У багатьох рослинах більша їх частина існує у водонерозчинній формі, яку називають протопектином. В основі пектинових речовин лежить полімергомологічний ряд *D*-галактуронової кислоти, сполученої α -(1→4)-глікозидними зв'язками. Полісахариди, до складу яких частина *D*-галактуронової кислоти входить у вигляді метилового етеру, називаються пектиновими кислотами, а їх солі – пектинатами. Полісахариди, у складі яких є неметаксильована *D*-галактуронова кислота, називаються пектовими кислотами, а їх солі – пектатами. З нейтральних сахаридів у складі пектинів переважають *D*-галактоза, *L*-арабіноза, *L*-рамноза. Вміст пектинів у цукровому буряку становить 10%, в яблуках – 15%, у шкірках лимонів і апельсинів – 30% від маси сухих речовин. Містяться пектинові речовини також в грушах, апельсинах, баклажанах, гарбузах, моркві. Пектинові речовини слабозрозчинні як у холодній, так і у теплій воді та утворюють розчини ($\omega = 4 - 5\%$). Водні розчини пектинів мають кислу реакцію ($\text{pH} = 2,9 \dots 3,2$). У сухому вигляді пектинові речовини є білим або світлосірим порошком без запаху. У присутності води, кислот та лугів пектинові речовини перетворюються в драглисту масу. Обволікаючи стінки шлунка і кишок, пектинові речовини захищають їх від дії сильних хімічних та механічних подразників. Пектинові речовини, які є в плодах і овочах, пригнічують розмноження гнильних мікроорганізмів, забезпечуючи кращі умови для життєдіяльності корисної кишкової мікрофлори. Пектинові речовини разом з деякими амінокислотами білків, вітамінами беруть участь у виведенні з організму отруйних хімічних речовин – важких металів, пестицидів, нітратів, радіонуклідів.

7. Вуглеводний обмін

Травлення вуглеводів у шлунково-кишковому тракті.

Травлення вуглеводів починається з ротової порожнини під впливом слини. В слині містяться два фермента: амілаза та невелика кількість мальтази; суміш цих ферментів називається **птіаліном**. Амілаза слини майже не діє на крохмаль сирих продуктів, але добре розщеплює крохмаль зварених продуктів спочатку на декстрини різної складності, а потім на мальтозу. Мальтоза під впливом мальтази слини розщеплюється до глюкози.

Завдяки тому, що їжа перебуває у ротовій порожнині недовго, лише незначна кількість вуглеводів підлягає в ній розщепленню. Як тільки їжа попадає до шлунку і змішується з кислим шлунковим соком, дія ферментів слини зупиняється. В шлунковому соці відсутні ферменти, що діють на вуглеводи, тому переварювання вуглеводів поновлюється тільки після їх попадання до дванадцятипалої кишки. Тут вуглеводи підлягають дії соку підшлункової залози, що містить ферменти – амілазу і мальтазу. Під впливом ферментів підшлункового соку крохмаль розщеплюється до глюкози.

Кишковий сік містить амілазу, мальтазу, сахаразу і лактазу. Амілаза розщеплює крохмаль до мальтози, а мальтаза розщеплює мальтозу до глюкози; під впливом сахарози відбувається розкладання сахарози на глюкозу і фруктозу, а під впливом лактази – розкладання лактози на глюкозу і галактозу.

Таком чином, завдяки послідовній дії ферментів вуглеводи харчових продуктів (за винятком клітковини) перетворюються на моносахариди.

8. Розщеплення вуглеводів в тканинах.

В організмі людини відбувається процес розщеплення вуглеводів з утворенням Карбон(IV) оксиду і води. Повне окиснення вуглеводів можна представити таким рівнянням: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$.

Розщеплення вуглеводів в тканинах відбувається у відсутності кисню – **анаеробно**, та в присутності кисню – **аеробно**.

Анаеробний процес розщеплення вуглеводів може починатися з глікогена – **глікогеноліз** – або з глюкози – **гліколіз**. Кінцевим продуктом анаеробного процесу вуглеводів є молочна кислота.

Гліколіз та глікогеноліз протікають у м'язах. Він протікає поступово, з утворенням деяких проміжних продуктів. Цей процес активується ферментами та фосфатною кислотою.

При протіканні глікогенолізу глікоген переходить у фосфорильовану глюкозу. При протіканні гліколізу фосфорильована глюкоза утворюється безпосередньо при взаємодії глюкози з фосфатною кислотою за участю фермента гексокинази. Фосфорильована глюкоза через ряд складних перетворень переходить у молочну кислоту. На цьому анаеробний процес закінчується.

В життєдіяльності людини анаеробний процес має велике значення, тому що енергія, що визволяється при цьому, дає можливість організму виконувати ряд фізіологічних функцій у випадку недостатнього постачання органів і тканин киснем. Частина молочної кислоти, що утворилася в результаті анаеробного процесу, перетворюється знову в глікоген, а друга частина окиснюється до Карбон(IV) оксиду і води.

Енергія, що виділяється в результаті анаеробного і аеробного окиснення, використовується для роботи м'язів та для здійснення ряду інших функцій організму.

Вуглеводні джерела людини дуже обмежені, вміст їх не перевищує 1% маси тіла. За умов інтенсивної роботи вони швидко вичерпуються, тому

вуглеводи повинні поступати з їжею щоденно. Добова потреба людини у вуглеводах складає 400 – 500 г, при цьому приблизно 80% приходить на крохмаль.

Питання для самоперевірки:

1. Якими якісними реакціями можна підтвердити наявність продуктів гідролізу клітковини?
2. Який дисахарид утворюється в результаті гідролізу глікогену? Наведіть його структурну формулу.
3. З яких двох частин складається крохмаль?

ЛЕКЦІЯ 12 АМІНИ. АМІНОКИСЛОТИ

План

1. Аміни
2. Амінокислоти

Рекомендована література: 1, 2, 9-17

Органічні сполуки, що містять у молекулі атоми Нітрогену, широко представлені у природі. До них відносяться аміни, амінокислоти, білки, багато фізіологічно активних сполук тощо.

1. Аміни.

Аміни можна розглядати як похідні амоніаку, у якого один, два або три атома Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами.

В залежності від числа радикалів біля атома Нітрогену, аміни поділяються на первинні, вторинні, третинні. Четвертинні солі амонію – це органічні аналоги неорганічних солей амонію.

Радикали можуть бути аліфатичними, циклічними, гетероциклічними.

В молекулах аліфатичних амінів атом Нітрогену є sp^3 -гібридизованим, тобто молекули мають конфігурацію сплющеної піраміди (значення валентного кута атома Нітрогену становить $\sim 110^\circ$), у кутах основи якої розміщені вуглеводневі залишки, а у вершині має бути неподілена електронна пара атома Нітрогену. Однак зафіксувати наявність дзеркальних ізомерів третинних амінів, що мають три різні залишки, не вдається, оскільки енергетичний бар'єр переходу від однієї до другої пірамідальної конфігурації досить невеликий, і такий перехід відбувається вже за кімнатної температури.

Групу NH_2 називають аміногрупою. Аміни часто називають за радикалами, що зв'язані з атомом Нітрогену, з додаванням слова “амін”. Наприклад, метиламін, етиламін, ізопропіламін. За міжнародною номенклатурою ізопропіламін називають 2-амінопропан.

Відомі діаміни – сполуки, в молекулах яких міститься дві аміногрупи. Діаміни називають за числом груп $-CH_2$, що містяться в них, з додаванням слова “діамін” – етилендіамин. Деякі діаміни мають тривіальні назви,

наприклад, путресцин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ (від лат. путресо – гниття), кадаверин (від лат. кадавер – труп) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

Перші представники амінів – газоподібні речовини, що мають специфічний запах, вони обумовлюють аромат деяких сирів, оселедця, що доспів.

Путресцин та кадаверин відносяться до трупних отруйних речовин. Присутністю цих речовин можна пояснити отруйність зіпсованих харчових продуктів тваринного походження (м'яса, риби, консерви).

За хімічними властивостями аміни близькі до амоніаку – мають основні властивості. Однак аміни є більш сильними основами, ніж амоніак.

Гідроксиди легко дисоціюють, тому водні розчини амінів мають лужне середовище, $\text{pH} > 7$.



Луги як більш сильні основи витискують аміни з їх солей.

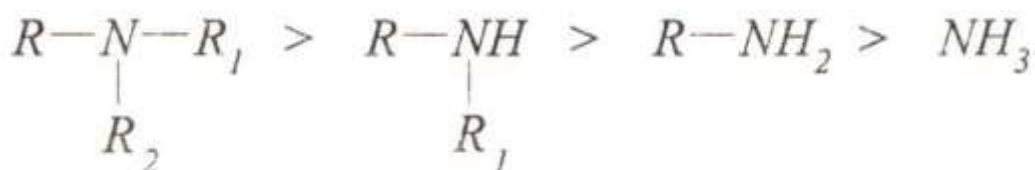
Аміни утворюють з мінеральними кислотами солі.



Основні властивості амінів зумовлені здатністю вільних (неподілених) електронів атома Нітрогену приєднувати протон (в результаті утворення координаційного зв'язку):



Основність амінів є вищою, ніж в амоніаку, та зменшується в послідовності:

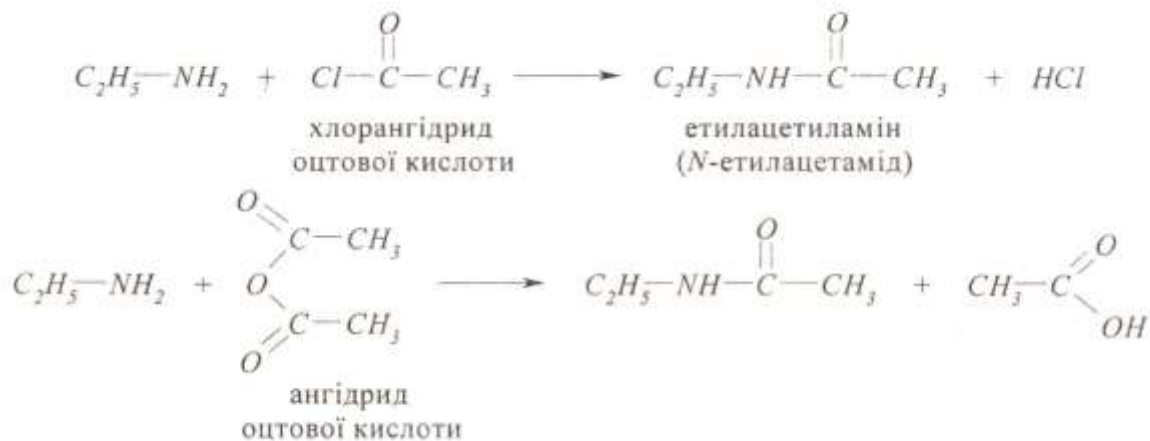


Первинні і вторинні аміни, як і амоніак, вступають у реакції:

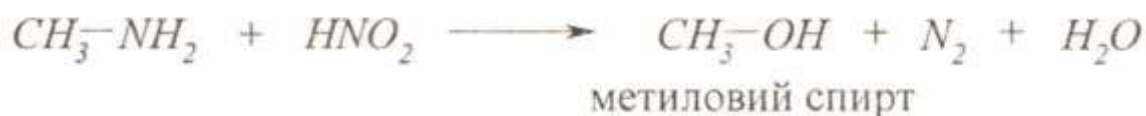
алкілювання:



ацилювання:



Взаємодіють з нітритною кислотою. Первинні аміни утворюють аліфатичні спирти, реакція супроводжується виділенням азоту:



Ця реакція використовується для кількісного визначення первинних амінів.

Взаємодія вторинних аліфатичних амінів призводить до утворення нітрозосполук:



Третинні аміни з нітритною кислотою не взаємодіють.

2. Амінокислоти

Амінокислотами називають гетерофункціональні сполуки, які містять у молекулах одночасно амінні й карбоксильні групи. Отже, амінокислоти можна розглядати як карбонові кислоти, у вуглеводневих залишках яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупи.

Класифікація амінокислот.

1. Залежно від кількості функціональних груп розрізняють а) моноаміномонокарбонові кислоти (одна група NH₂, одна група COOH), або

нейтральні амінокислоти; б) діаміномонокарбонові (дві групи NH_2 , одна COOH), або *основні* амінокислоти; в) моноамінодикарбонові (одна група $-\text{NH}_2$, дві групи $-\text{COOH}$), або *кислі* амінокислоти; г) діамінодикарбонові кислоти (дві групи

$-\text{NH}_2$, дві групи $-\text{COOH}$) тощо.

2. Залежно від характеру вуглеводневого залишку амінокислоти поділяють на аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні.

3. Залежно від розміщення аміногрупи відносно карбоксильної групи в головному ланцюгу розрізняють α -, β -, γ - і т.д. до ω -амінокислот (у молекулах ω -амінокислот карбоксильна і аміногрупа розміщені на протилежних кінцях карбонового ланцюга).

4. Особливо виділяються амінокислоти, що містять у своїх молекулах крім $-\text{NH}_2$ і $-\text{COOH}$ інші функціональні групи: гідрокси $-\text{OH}$, тіольну групу $-\text{SH}$ та алкіловану $-\text{SR}$ (сульфуровмісні), амідну групу $-\text{CONH}_2$ тощо.

5. Оскільки амінокислоти відіграють виключно важливу роль у процесах життєдіяльності, їх поділяють на синтетичні і природні.

Зараз відомо більше як 150 природних амінокислот, з них 26 виявлено в складі білків, 8 з них є незамінними. Основні амінокислоти наведені в таблиці 19.

Номенклатура амінокислот

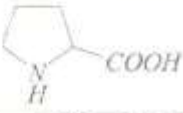
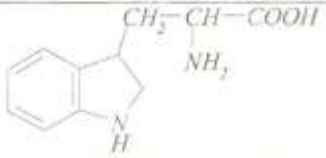
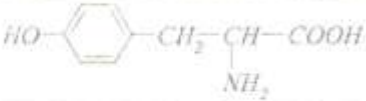
1. За *номенклатурою* IUPAC амінокислоти називають як відповідні ним карбонові кислоти, позначаючи аміногрупу (префіксом аміно) як замісник у головному карбоновому ланцюзі.

2. Іноді основою є тривіальна назва карбонової кислоти, наприклад масляна, а положення аміногруп вказують літерами α -, β -, γ - і т.д. Такі назви умовно вважають *раціональними*.

3. Найпоширенішими для амінокислот є тривіальні назви, зумовлені їхніми характерними ознаками, властивостями або назвами продуктів, з яких вони виділені. Гліцин – солодкий, лейцин – білий (виділили з молочного білка), аспарагін – виділений з пагонів спаржі тощо.

4. Амінокислоти, що входять до складу білків, часто позначають за допомогою скорочених назв – це перші три, рідко чотири літери тривіальної назви даної кислоти (глі, ала, вал тощо).

Основні амінокислоти.

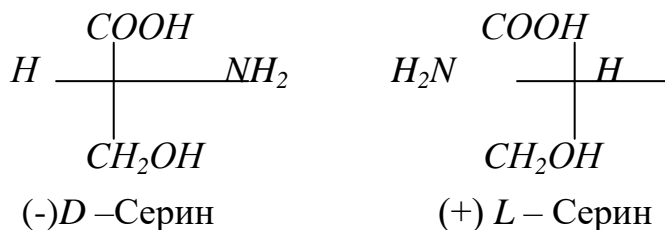
Формула	Тривіальна назва	Історична назва	pH _i	Позначення
$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	α-амінопропіонова	(+) <i>L</i> -аланін	6,02	Ала (Ala, A)
$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$	α-аміноізо-валеріанова	(+) <i>L</i> -валін*	5,97	Вал (Val, V)
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміноізо-капронова	(+) <i>L</i> -лейцин*	5,98	Лей (Leu, L)
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-β-метил-валеріанова	(+) <i>L</i> -ізолейцин*	6,02	Іле (Ile, I)
$CH_3-S-CH_2CH_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-γ-метил-тіобутиратна	(+) <i>L</i> -метіонін*	5,75	Мет (Met, M)
$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-β-фенілпропіонова	(-) <i>L</i> -фенілаланін*	5,98	Фен (Phe, F)
	піролідин-α-карбонова	(-) <i>L</i> -пролін	6,10	Про (Pro, P)
	α-аміно-β-індолілпропіонова	(±) <i>L</i> -триптофан*	5,88	Трп (Trp, W)
H_2N-CH_2-COOH	амінооцтова	гліцин	5,97	Глі (Gly, G)
$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-β-гидроксипропіонова	(+) <i>L</i> -серин	5,68	Сер (Ser, S)
$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-β-гидроксибутиратна	(-) <i>L</i> -треонін*	6,53	Тре (Thr, T)
$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-β-меркаптопропіонова	(±) <i>L</i> -цистеїн	5,02	Цис (Cys, C)
	α-аміно-β-(<i>p</i> -гідроксифеніл)пропіонова	(-) <i>L</i> -тирозин	5,65	Тир (Tyr, Y)
$H_2N-CO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	β-амід аспарагінової	(+) <i>L</i> -аспарагін	5,41	Асп (Asn, N)
$H_2N-CO-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$	γ-амід глютамінової	(+) <i>L</i> -глутамін	5,65	Глн (Gln, Q)
$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	амінобуристинова	(+) <i>L</i> -аспарагінова	2,97	Асп (Asp, D)
$HOOC-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$	α-аміноглутарова	(+) <i>L</i> -глутамінова	3,22	Глу (Glu, E)
$H_2N-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$	α,δ-діаміно-валеріанова	(+) <i>L</i> -орнітин	9,70	Орн (Orn)

Формула	Тривіальна назва	Історична назва	pH _i	Позначення
$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$	α,ε-діамінокапронова	(+) <i>L</i> -лізин*	9,74	Ліз (Lys, K)
$HN=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$	α-аміно-δ-гуанідиновалеріанова	(+) <i>L</i> -аргінін	10,7	Arg (Arg, R)
	α-аміно-β-імідазолілпропіонова	(+) <i>L</i> -гістидин	7,58	Гіс (His, H)

Ізомерія амінокислот.

Структурна ізомерія амінокислот визначається ізомерією карбонового ланцюга і взаємним розміщенням функціональних груп.

Просторова ізомерія визначається наявністю в молекулах амінокислот асиметричних атомів Карбону, тобто амінокислоти можуть існувати у вигляді оптичних ізомерів, причому протеїногенні амінокислоти (ті, що входять до складу білків,) є *L*-ізомерами. Амінокислоти *D*-типу в природі трапляються досить рідко, наприклад у деяких пептидних антибіотиках. Базисною сполукою, з якої виводяться конфігурації інших споріднених сполук у ряду амінокислот, є серин



Фізичні властивості.

Фізичні властивості амінокислот дещо нетипові для органічних сполук, зумовлені саме цією особливістю будови їхніх молекул – існуванням у формі біполярного іона (цвіттер-іона).

Завдяки іонній будові амінокислоти добре розчинні у воді і погано в органічних розчинниках. Нелеткі, мають високі температури плавлення (які мало відрізняються для різних кислот), при цьому плавлення відбувається з розкладанням; тому температура плавлення не може бути характеристикою, придатною для ідентифікації окремих амінокислот. Здебільшого амінокислоти *D* – ряду солодкі на смак, а *L* – ряду (зокрема α-амінокислоти, що входять до складу білків) – гіркі або позбавлені смаку. Крім того, *D* – і *L* – ізомери амінокислот мають і фізіологічні відмінності. Це пояснюється тим, що в разі взаємодії з асиметричними сполуками живої тканини вони утворюють не

антиподи, а діастереомери, які різняться як за фізичними, так і за хімічними властивостями.

Основним джерелом α -амінокислот для живого організму є харчові білки. Багато амінокислот синтезується в самому організмі.

Усі живі організми відрізняються за здатністю синтезувати амінокислоти, необхідні для синтезу білків. В організмі людини перші з них називають **замінними**, другі – **незамінними**. Синтезується тільки частина амінокислот, інші повинні доставлятися з їжею. В деяких випадках, частіше за все, вроджених захворюваннях, перелік незамінних амінокислот розширюється. Замінні амінокислоти здатні замінювати одна одну в раціоні, тому що вони взаємно перетворюються або синтезуються з проміжних продуктів вуглеводного або ліпідного обміну. Для незамінних амінокислот такі шляхи обміну існують тільки у рослин і деяких мікроорганізмів.

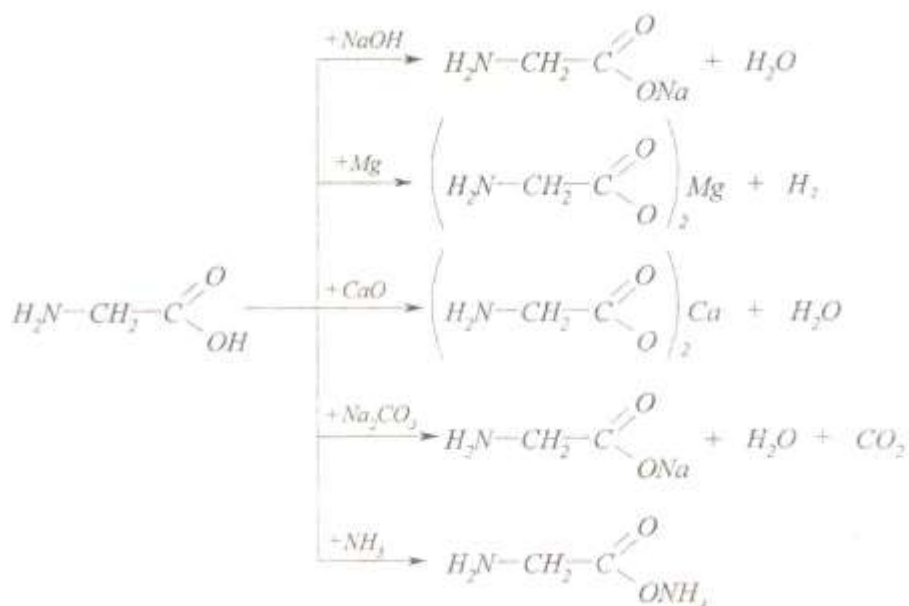
Життєдіяльність людини забезпечується щоденним споживанням з їжею збалансованої суміші, що містить вісім незамінних амінокислот (**валін, лейцин, ізолейцин, треонін, метіонін, фенілаланін, триптофан, лізин**) і дві частково замінних.

У зв'язку з тим, що з метіоніна і фенілаланіна в організмі синтезується цистеїн і терозин, відповідно, то наявність в їжі в достатній кількості цих двох замінних амінокислот, скорочує потребу в незамінних.

До частково замінних амінокислот відносять **аргінін** і **гістидин**, через те що в організмі вони синтезуються дуже повільно. В аргініні та гістидині потребує молодий організм.

Відсутність в їжі хоча б однієї незамінної амінокислоти викликає негативний нітрогенний баланс, порушення діяльності центральної нервової системи, зупинку росту і важкі клінічні наслідки типу авітамінозу. Недостатня кількість хоча б однієї незамінної амінокислоти призводить до неповного засвоєння інших.

Хімічні властивості.



Питання для самоперевірки:

1. Як відносяться до дії нітритної кислоти всі ізомери аміну складу C_3H_9N ?
2. Проаналізуйте можливість протікання реакцій пропіламіну, дипропіламіну, триметиламіну з хлоридною кислотою.
3. Наведіть формули ізомерних амінокислот складу: $C_3H_7O_2N$. Назвіть ці амінокислоти.
4. Як відноситься аланін до дії: а) Калій гідроксиду, б) нітритної кислоти, в) хлорметану? Наведіть схеми відповідних реакцій.
5. Наведіть схему реакції утворення трипептиду з аланіну, гліцину, валіну.

ЛЕКЦІЯ 13

БІЛКИ

План

1. Визначення
2. Елементний склад
3. Властивості білків
4. Фізіологічна роль пептидів
5. Виділення білків з природних джерел
6. Структура білків
7. Класифікація білків
8. Ідентифікація білків
9. Ферменти

Рекомендована література: 1, 2, 9-17

Білки – природні продукти макромолекулярної будови, що під час гідролізу перетворюється на суміш α , L –амінокислот, тобто білки є біополімерами α , L –амінокислот.

Серед біоорганічних речовин білки посідають особливе місце, оскільки це основні структурні елементи органів і тканин, можуть виявляти ферментативну активність, брати участь у регуляції метаболізму, процесах скорочення м'язів і руху, а також в імунних процесах.

В природі існує приблизно від 10^{10} до 10^{12} різних білків, що складають основу $1,2 \cdot 10^6$ видів живих організмів, починаючи від вірусів та закінчуючи людиною. Така різноманітність білків обумовлена здатністю 20 протеїногенних α -амінокислот взаємодіяти одна з однією з утворенням полімерних молекул. Кожний вид живих організмів характеризується індивідуальним набором білків, що визначається інформацією нащадків, що закодовані в ДНК.

Молекулярна маса білків змінюється у широкому діапазоні і може досягати багатьох мільйонів. В залежності від її величини розпізнають пептиди і білки. Пептиди мають меншу молекулярну масу, ніж білки. В біологічному плані пептиди відрізняються від білків більш вузьким спектром функцій.

5. Елементний склад

У тваринних організмах білки становлять близько 50% сухої маси. У більшості рослинних клітин вміст білка незначний, однак функціональна роль їх дуже велика.

Незважаючи на різноманітність будови білків, їхній елементний склад змінюється незначною мірою (у % від сухої маси): С – 51 – 55, О – 21 – 23, Н – 6,6 – 7,3, N – 15 – 18, S – 0,3 – 2,4. До складу деяких білків входять також атоми Фосфору (0,2 – 2,0%), Феруму. В невеликих кількостях у білкових молекулах зустрічаються атоми Купруму, Йоду, Хлору, Броду та деяких інших елементів.

6. Властивості білків

Більшість білків – або безбарвні аморфні речовини (порошки), або зберігають природну форму (наприклад, ниткоподібні білки вовни). Вони здебільшого розчинні у воді, кислотах, лугах, але нерозчинні в органічних розчинниках. У розчинах ці природні полімери існують у вигляді гідрофільних колоїдів і виявляють багато властивостей колоїдних систем. У разі добавляння до них солей лужних металів, Магнію, амонію вони осаджуються без зміни структури своєї молекули. Таке осадження є оборотним.

Білки належать до амфотерних електродитів (як і їх складові амінокислоти). Тому подібно до амінокислот у кислих розчинах вони виявляють основні властивості, існують у вигляді катіонів і в разі прикладання електричного поля мігрують до катода. В лужному розчині білки виявляють кислотні властивості, існують у вигляді аніонів і під час електрофорезу мігрують до анода. Як і для амінокислот, для білків існує таке значення рН середовища, за яким загальний позитивний заряд у молекулі врівноважується загальним негативним зарядом, і під час електрофорезу молекули білка не зміщуються ні до анода, ні до катода. Це значення називається *ізоелектричною точкою білка* pH_i , або *ізоелектричним станом білка*. Кожний білок характеризується певним значенням pH_i – це одна з основних констант білка.

Ізоелектрична точка значною мірою зумовлена співвідношенням кількості кислотних і основних груп молекули білка.

Білки, як і амінокислоти, можуть нейтралізуватись і кислотами, і основами, і мають буферні властивості. Вони сприяють підтриманню сталого рН у рідинах організму.

Природні білки оптично активні. Вони є лівообертаючими, незалежно від того, що складові амінокислоти можуть бути як ліво-, так і правообертаючими.

У разі інтенсивної дії на білок деяких фізичних чинників, наприклад, високої і дуже низької температури (кип'ятіння і сильне заморожування), УФ-опромінювання, високих тисків, а також сильних лугів і кислот, солей важких металів (атомів Меркурію, Плюмбуму, Феруму, Купруму), органічних розчинників, деяких ферментів відбувається різкий перехід у нерозчинну форму – *денатурація білка*. Білки, які не зазнали денатурації, називаються *нативними*. Нативна (природна) і денатурована форми білків відрізняються за

своїми властивостями. Результатом денатурації є втрата фізіологічної активності білками, що мали таку активність (наприклад, ферменти, гормони).

Денатурація іноді може бути оберненим процесом (наприклад, для гемоглобіну, сироватного глобуліну та ін.). Цей процес зветься *ренатурацією*. Однак у більшості випадків денатурація необернена (наприклад, денатурація яєчного білка). При денатурації відбуваються зміни у структурі молекули білка.

4. Фізіологічна роль пептидів

Білки є матеріальною основою хімічної діяльності клітини. Функції білків у природі універсальні. Кожний вид живих організмів характеризується індивідуальним набором білків, яка визначається нащадною інформацією, що закодована в ДНК. Інформація про лінійну послідовність нуклеотидів ДНК переписується в лінійну послідовність амінокислотних залишків, яка в свою чергу, забезпечує самовільне формування тримірної стабільної структури індивідуального білка. Розташування білків в просторі визначає їх біологічні функції, головними з яких є структурна – кератин волосся, колаген з'єднувальної тканини, еластин; каталітична – вони приймають участь у побудові ферментів та гормонів; транспортна – гемоглобін, міоглобін, альбуміни сироватки; захисна – антитіла, фібриноген крові; гормональна – інсулін підшлункової залози, гормон росту, гастрин шлунка; резервна – альбумін яйця, казеїн молока, феритин селезінки.

Білкові речовини приймають участь у здійсненні багатьох найважливіших процесів в організмі, таких як збудженість, координація руху, диференціювання клітин.

Білки є пластичним матеріалом, з якого побудовані клітини і тканини. В цьому відношенні вони не можуть бути замінені ні вуглеводами, ні жирами.

Білки приймають участь у підтриманні кислотно-лужної рівноваги.

Дисиміляція білків в організмі людини починається з їхнього гідролітичного розщеплення за участю протеолітичних ферментів. В результаті утворюються вільні амінокислоти та пептиди з більш короткими ланцюгами, ніж у вихідних білків. Кінцевими продуктами окиснення вуглеводневої частини α -амінокислот є CO_2 і H_2O . Однак кінцевим продуктом обміну є такі продукти неповного згоряння, як сечовина, амонійні солі, сечова кислота, аспарагін та деякі інші, що виводяться з організму з сечею і потом. Тим не менш калорійність білків звичайно порівнюється до теплоти їх згоряння до CO_2 , H_2O та N_2 і вважають, що вона знаходиться приблизно на такому ж рівні, як і вуглеводів 16,5 – 17,2 кДж/г (4,0 – 4,1 ккал/г).

За нормальною трудовою діяльністю енергетичні втрати людини перекидаються за рахунок білків на 15 – 20%.

Не дивлячись на те, що білки в енергетичному балансі людини відіграють відносно меншу роль, їх значення як основного будівельного матеріалу клітин дуже велике. Унікальна роль білків полягає в тому, що їх дефіцит в організмі практично не поповнюється за рахунок інших компонентів їжі. Норма добового вживання білків для дорослої людини 80 – 100 г (за важкої

фізичної праці 130 – 140 г), систематичне порушення її виявляється вельмихворобливо на життєдіяльності організму.

Велике значення має недавно відкрита група пептидів головного мозку – нейропептидів. Вони впливають на процеси навчання та запам'ятовування, регулюють сон, мають знеболюючий ефект; простежується зв'язок деяких нервово-психічних захворювань з вмістом тих чи інших пептидів у мозку.

В наш час досягнуті великі успіхи у вивченні проблеми співвідношення структури та функцій білків, механізму їх участі у важливіших процесах життєдіяльності організму, у розумінні молекулярних основ патогенезу багатьох хвороб.

Білки мають важливе значення як основний і незамінний продукт харчування людини та корм для сільськогосподарських тварин.

Білки в харчуванні людини займають особливе місце. Вони виконують цілий ряд специфічних функцій, які властиві тільки живій матерії. Білкові речовини наділяють організм пластичними властивостями, що полягають у побудові структур субклітинних включень, і забезпечують обмін речовин між організмом і навколишнім середовищем. В обміні речовин приймають участь як структурні білки клітин і тканин, так і ферментні і гормональні системи. Білки координують і регулюють все те різноманіття хімічних перетворень в організмі, яке забезпечує функціонування його як єдиного цілого.

5. Виділення білків з природних джерел

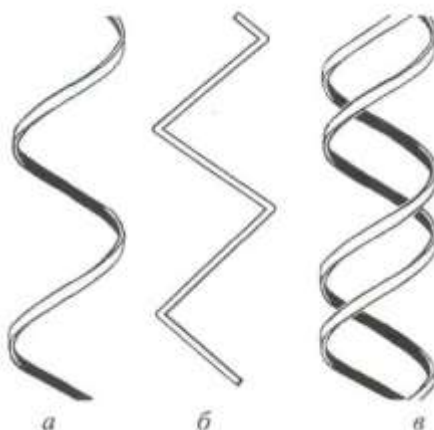
Білок вилучається з природної подрібненої сировини найчастіше сольовим розчином або ацетоном. Розчини білків вивільнюються від домішок небілкового характеру за допомогою діалізу крізь мембрани, проникні для домішок, але непроникні для білків (зазвичай це целофанова плівка). З очищених розчинів білок осаджують нейтральними солями – амоній або Натрій сульфатом. Повільним обережним випарюванням розчинів білка його можна одержати в кристалічному стані.

6. Структура білків

Хімічні зв'язки в білковій молекулі. А-Амінокислоти є мономерними структурними одиницями білкової молекули. В процесі біосинтезу білка залишки окремих амінокислот з'єднуються один з одним у лінійну послідовність, а також формується просторова структура за допомогою різних типів зв'язків. У цілому білкова молекула характеризується наявністю міцних ковалентних і відносно слабких нековалентних зв'язків. Таке поєднання зв'язків забезпечує білковій молекулі міцність і динамічність у процесі функціонування.

Рівні структурної організації білка. Функціональні властивості білків визначаються послідовністю амінокислот у полімерному ланцюгу і конфігурацією, тобто структурою. З цієї точки зору розрізняють чотири рівні структурної організації білка: первинна, вторинна, третинна та четвертинна.

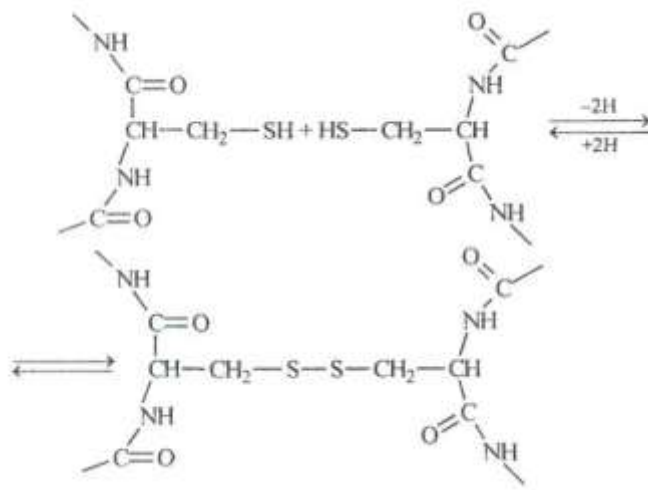
Первинна структура характеризує якісний і кількісний склад амінокислот, послідовність їх розміщення в поліпептидному ланцюгу білкової молекули. Основу первинної структури складають пептидні зв'язки. Пептидний, або кислотнамідний зв'язок ($-\text{CO}-\text{NH}-$), є типовим ковалентним зв'язком, за допомогою якого амінокислотні залишки з'єднуються один з одним, утворюючи основу білкової молекули. Є.Фішер вперше висунув поліпептидну теорію структури молекули білка. Згідно з цією теорією молекули білка складаються з великої кількості амінокислотних залишків, з'єднаних між собою пептидними зв'язками.



Вторинна структура визначає просторову конфігурацію поліпептидного ланцюга. Відомо три види вторинної структури: α -спіральна, β -складчаста і колагенова спіраль.

α -Спіраль – це правий гвинт, де на один виток припадає 3 – 6 амінокислотних залишків (а). **β -Складчаста структура** – це система паралельно й антипаралельно розміщених фрагментів. Складки виникають тому, що площини двох сусідніх зв'язків утворюють певний кут (б). **Колагенова спіраль** складається з трьох спіральних ланцюгів, які закручуються (“зчеплюються”) один навколо одного й утворюють суперспіраль (в). Вторинна структура стабілізується водневими зв'язками, які виникають між атомом Гідрогену, що сполучений з електронегативним атомом Нітрогену одного пептидного зв'язку, і карбонільним атомом Оксигену віддаленої від нього, якщо рахувати вздовж пептидного ланцюга, але наближеної у просторі амінокислоти. Отже, водневі зв'язки напрямлені вздовж осі спіралі. Внутрішньоланцюгові водневі зв'язки стабілізують α -спіральну, а міжланцюгові – β -складчасту структури.

Третинна структура характеризує спосіб і особливості упаковки α -спіралі або β -складчастої структури в найкомпактніший спосіб (наприклад у глобулу).



Четвертинна структура – це характерний спосіб поєднання і розміщення у просторі окремих поліпептидних ланцюгів, що складають одну функціонально індивідуальну молекулу (поєднання кількох глобул). Іншими словами, це агрегація кількох макромолекул білка. У формуванні четвертинної структури беруть участь водневі зв'язки, електростатичні, вандерваальсівські і гідрофобні дії взаємодії.

7.Класифікація білків

Основними ознаками, на яких ґрунтується класифікація білків, є їх фізико-хімічні властивості і форма молекул. За розчинністю білки поділяються на нерозчинні (склеропротеїни) і розчинні у воді. До перших належать кератини, які містяться у волоссі, колагени шкіри, фіброїн шовку, до других – альбуміни (розчинні у воді і в розчинах електролітів) і глобуліни (розчинні тільки в розчинах електролітів), білки кров'яної сироватки, ферменти, білкові гормони, антитіла, токсини.

За фізико-хімічними властивостями білки поділяються на **прості** (протеїни) і **складні** (протеїди). Простими називаються білки, які при гідролізі утворюють лише амінокислоти. Складні білки при гідролізі утворюють разом з амінокислотами речовини небілкової природи – **простетичні групи** (вуглеводи, ліпіди, нуклеїнові кислоти, фосфатну кислоту тощо).

Протеїни і протеїди поділяються на кілька підгруп. До протеїнів належать гістони, протаміни, глобуліни, альбуміни, глютеліни, проламіни, протеїноїди.

Гістони і протаміни – найпростіші сильно основні білки, що містяться в ядрах клітин вищих тварин. Вони відіграють велику роль у формуванні ядерного нуклеопротеїдного комплексу.

Альбуміни і глобуліни містяться в клітинах рослинних і тваринних організмів. Альбуміни добре розчинні у воді і сольових розчинах. Глобуліни погано розчинні в сольових розчинах і зовсім нерозчинні у воді. Глобуліни в організмі виконують захисні функції, є специфічними антителами (головним чином γ -глобуліни), а також беруть участь у процесах зсідання крові.

Глютеліни і проламіни – прості білки рослинного походження (містяться у зернах пшениці, кукурудзи тощо). Вони нерозчинні у воді, але розчинні в розбавлених розчинах кислот і лугів.

Протеїноїди – білки опорної тканини (кісток, хрящів та ін.). Вони повністю нерозчинні у воді, розчинах солей, основ, кислот.

До **протеїдів** належать хромопротеїди, фосфопротеїди, ліпопротеїди, глікопротеїди, нуклеопротеїди.

Хромопротеїди складаються з простого білка і забарвленої простетичної групи, яка іноді містить йон метала. Одним із найважливіших хромопротеїдів є *гемоглобін крові*, а також *хлорофіл* зеленого листя рослин.

Ліпопротеїди у своєму складі мають за простетичну групу ліпід (холестерол, фосфатиди, жири тощо). Вони розчинні у воді і нерозчинні в органічних розчинниках, є головним компонентом біологічних мембран, а в рідкому стані містяться в плазмі крові, лімфі, молоці, яєчному жовтку тощо.

Фосфопротеїди містять залишки фосфатної кислоти, беруть активну участь у процесах обміну, особливо в ембріональних і швидко зростаючих тканинах.

Глікопротеїди – велика група вуглеводо-білкових молекул, яка поділяється на істинні (нейтральні) і мукопротеїди (кислі). Глікопротеїди відіграють важливу функціональну роль: серед них є антикоагулянти, антибіотики, ферменти, гормони.

Нуклеопротеїди містять у своєму складі залишки карбонових кислот.

Залежно від форми або від конформації білки поділяються на **склеропротеїни (фібрілярні)** і **сферопротеїни (глобулярні)**. Перші мають волокнисту структуру, є будівельним матеріалом тканин. Вони складаються з паралельних поліпептидних ланцюгів і утворюють ниткоподібну молекулу.

Глобулярні білки мають кулеподібну, еліпсоїдну чи овальну форму молекул. До них належить більшість розчинних білків крові, молока, деякі гормони, антитіла тощо.

8. Ідентифікація білків

Білки можуть бути виявлені і визначені за допомогою різних кольорових реакцій.

Біуретова реакція – поява фіолетового чи синьо-фіолетового забарвлення в разі обробки сильно лужного розчину білка кількома краплями насиченого розчину Купрум сульфату. Це єдина реакція, яку дають усі сполуки, що містять зв'язки $-CO-NH-$ (втім числі і біурет).

Більша частина кольорових реакцій білка зумовлена наявністю певних угруповань у бічних ланцюгах амінокислотних залишків.

Ксантопротеїнова реакція – поява жовтого забарвлення в разі обробки концентрованою нітратною кислотою на холоді, а іноді під час нагрівання (нітрування ароматичного кільця).

Реакція на атоми Сульфуру (цистин і цистеїн) – утворення чорного осаду Плюмбум сульфід у під час кип'ятіння з Плюмбум ацетатом у лужному середовищі.

Для визначення структури й ідентифікації білків широко застосовуються сучасні фізико-хімічні методи аналізу – рентгено-структурний аналіз, хроматографія, електродіаліз, мас-спектрометрія, гель-фільтрація, гель-електрофорез, електронна мікроскопія тощо.

9. Ферменти

В клітинах живих організмів здійснюються сотні хімічних реакцій, що ведуть до перетворення органічних сполук. Хімічні реакції в біологічних системах йдуть в присутності каталізаторів, роль яких виконують специфічні речовини, які називаються **ферментами**.

Хімічна природа ферментів

Ферменти (ензими) – це біологічні каталізатори, що синтезуються в живих клітинах і здатні значною мірою прискорювати різні хімічні реакції без помітної витрати їх самих. За своєю природою вони – високомолекулярні сполуки і відносяться або до простих білків – **протеїнів**, або до складних – **протеїдів**.

Прості ферменти, так само як і прості білки, при гідролізі розщеплюються до амінокислот. Прикладом простих ферментів є естераза печінки (альбуміни), уреаза, трипсин (глобуліни) та ін. Більшість простих ферментів каталізує реакції гідролізу (пепсин, трипсин, рибонуклеаза).

Ферменти, що відносяться до протеїдів, складаються з білка і небілкової частини – **простетичної групи**. **Білкова** частина ферменту називається **апоферментом**, а **простетична** група – **кофактором**. Кофакторами в молекулах ферментів можуть бути похідні вітамінів, атоми Феруму, що зв'язані з певними органічними речовинами, атоми Купруму, Цинку, Мангану та інших елементів. Якщо група небілкової природи (кофактор) сполучена з білковою частиною ферменту слабкими електростатичними силами, то вона має назву – **кофермент**.

Ферменти відрізняються від хімічних каталізаторів, а саме:

1) Це надзвичайно сильні каталізатори: ферментативна реакція протікає в $10^6 - 10^{12}$ разів швидше, ніж спонтанна у водному розчині, що не каталізується.

2) В живих організмах в присутності ферментів за секунди, а іноді й за частки секунд, здійснюються складні послідовні реакції, для проведення яких в хімічній лабораторії необхідно було б дні, тижні, а часто й місяці роботи.

3) Реакції, що каталізуються ферментами, на відміну від хімічних реакцій органічних речовин, що відбуваються в лабораторних умовах, йдуть без утворення побічних продуктів, майже зі 100%-ним виходом.

Ферменти забезпечують одну з основних властивостей біологічних процесів – ступінчастість. Завдяки цьому обмін речовин регулюється на рівні проміжних продуктів реакцій, при цьому енергія вивільняється невеликими порціями й легше протікає синтез біополімерів.

Ферменти мають велике практичне значення: на використанні різних ферментативних процесів засновано багато галузей харчової промисловості – виробництво хліба, виготовлення сирів, виробництво м'ясних та молочних продуктів, чаю, органічних кислот, амінокислот, антибіотиків тощо. Наприклад,

за додавання ферментів до пшеничного борошна скорочується процес хлібопечення і поліпшується смак та аромат хліба. За допомогою ферментів можна прискорити процес освітлювання фруктових соків. Застосування пектолiтичних ферментів, глюкооксидази і каталази дозволяє на 25-30% збільшити вихід соку із слив, абрикосів, персиків і чорної смородини. Використання ферментних препаратів у пивоварінні економить 165кг ячменю для виробництва одного декалітра пива. Обробка м'яса ферментними препаратами папаїну, фіцину, бромеліну, панкреатину та іншими прискорює його дозрівання, покращує його смак, сприяє розм'якшенню м'якоті.

Фермент глюкооксидаза, що виділяється з деяких видів цвілі, запобігає псуванню м'яса, риби, жирів, майонезу, сиру, сухого молока, пива, соків і інших харчових продуктів, і тому використовуються для їх зберігання. Цей фермент разом з киснем окиснює глюкозу, перетворюючи її на глюконову кислоту і гідроген пероксид, зв'язуючи таким чином кисень.

Ферменти, що виділяють мікроорганізми, призводять до псування харчових продуктів: почорніння очищеної картоплі, потемніння грибів і яблук, руйнування вітаміну С, прокисання, бродіння і гниття продуктів. Для зниження активності ферментів швидкопсувні продукти під час зберігання поміщають в камери з низькою температурою або вживають заходи щодо інактивації ферментів.

Властивості ферментів

Ферменти мають **термолабільний** характер. Активність ферментів збільшується за температури від 0⁰ до 40-50⁰С. При подальшому підвищенні температури до 50-70⁰С активність ферментів падає; за температури вище 80⁰С більшість ферментів втрачає свою активність. Дуже сильно падає активність ферментів за температури нижче 0⁰С. Усі ферменти здатні працювати у відносно м'яких умовах, за температури 25 – 40⁰С.

Усі ферменти чутливі по відношенню до середовища. Зміна концентрації іонів Гідрогену у середовищі, де відбувається ферментативна реакція, супроводжується значною зміною її швидкості. Кожний фермент максимально виявляє свою дію за певного значення рН, яке називається **рН-мінімумом**. Незначні зміни рН знижують дію ферментів або зовсім її припиняють. Більшість ферментів виявляють активність у слабко лужному середовищі, за винятком пепсину, який має активність в кислому середовищі.

Температура впливає на швидкість ферментативної реакції, цей вплив дуже складний.

Ферменти – специфічні каталізатори. Білкова природа ферментів обумовлює одну з найважливіших властивостей ферментів – їх високу специфічність. Вона полягає в тому, що кожний фермент каталізує певну хімічну реакцію або тип хімічної реакції. На відміну від неорганічних каталізаторів чи каталізаторів із простою молекулярною будовою, ферменти мають високу субстратну специфічність, тобто специфічні до певного субстрату або групи близьких за хімічною будовою субстратів. Субстратна специфічність значною мірою визначає координацію ряду хімічних

перетворень у обміні речовин. Завдяки своїй високій специфічності ферменти обирають із ряду термодинамічно можливих хімічних реакцій лише деякі й тому не тільки прискорюють біохімічні перетворення, а й часто визначають загальний напрямок метаболічних процесів. Наприклад, сахараза розщеплює сахарозу, лактаза – лактозу, пепсин розщеплює білки до пептонів.

Речовини, які підвищують активність ферментів, називаються **активаторами**, а ті, що пригнічують дію ферментів, - **інгібіторами**, або паралізаторами.

Класифікація ферментів

Сучасна наукова система класифікації та нумерації (індексації) ферментів, а також номенклатура ферментів засновані на природі хімічного перетворення, яке характеризується сумарним рівнянням ферментативної реакції.

За цією ознакою всі відомі нині ферменти поділяються на шість головних класів:

7. Оксидоредуктази

Ферменти, що приймають участь в окисно-відновних реакціях, що протікають в тканинах. Серед оксидоредуктаз розрізняють нікотинамідні дегідрогенази, флавінові ферменти, оксидази, оксигенази, гідроксидази, цитохроми тощо.

8. Трансферази.

Ферменти, що сприяють перенесенню окремих атомів або груп атомів з однієї молекули на іншу або в межах самих молекул. У залежності від того, перенесення якої групи вони здійснюють, розрізняють фосфо-, метил-, карбоксил-, аміно-, форміл-, глікозилтрансферази та ін.

9. Гідролази.

Каталізують розщеплення складних речовин на прості, що супроводжується приєднанням води, і прискорюють синтези речовин, що пов'язані з виділенням води. Ці реакції називають гідролітичними (зв'язки між атомами Карбону та Оксигену в жирах, вуглеводах, а також між атомами Карбону і Нітрогену в білкових речовинах). Гідролази поділяються на **естерази** – розщеплення жирів та естерів; **глюкозидази** – розщеплення глюкозидних зв'язків в вуглеводах; **пептидази** – каталізують розщеплення пептидних зв'язків в білках та в продуктах їх розкладання.

10. Ліази.

Ферменти, які сприяють розриву зв'язків між атомами Карбону не гідролітичним шляхом. Багато ліаз приймають участь в процесах обміну.

11. Ізомерази.

Ферменти, що сприяють різним ізомерним перетворенням.

12. Лігази, або синтетази.

Прискорюють реакції синтезу, що відбуваються за рахунок розщеплення багатих енергією речовин.

Кожний клас ферментів поділяється на підкласи. Оксидоредуктази класифікуються за природою хімічних груп, які окиснюються в молекулі

донора (наприклад окиснюється спиртова група, альдегідна або кетонна, аміногрупа тощо). Трансферази класифікуються за типом залишків, які транспортуються (ацильні, альдегідні, глікозильні, групи, що містять атоми Сульфуру, Фосфору тощо). Гідролази поділяють за типом зв'язків, які гідролізуються (глікозильні, альдегідні, амідні тощо). Ліази класифікуються за природою зв'язків, які розриваються (C – C –ліази, C – O –ліази, C –N-ліази, C – S –ліази тощо); ізомерази – за типом реакції ізомеризації (рацемізація, цис-транс-ізомеризація, внутрішньомолекулярне переміщення груп); лігази – за природою зв'язків, що знов утворюються (C – C –зв'язки, C – O –зв'язки, C – N –зв'язки, C – S-зв'язки).

Питання для самоперевірки:

1. Якою якісною реакцією можна підтвердити наявність в білковій молекулі залишку фенілаланіну?
2. Які трипептиди можна одержати з лейцину, фенілаланіну і валіну? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
3. Як поведуть себе білки в лужному і кислотному середовищі?
4. Який з двох трипептидів: аланіл-цистеїл-триптофан або гліцил-лізіл-валін відкривається якісною реакцією з Pb^{2+} ? Напишіть схему реакції.
5. Який з пептидів: аланілцистеїн, гліцилтриптофан, аланілметіонін дає якісну реакцію з нітратною кислотою?
6. Що називається ферментами?
7. Що представляють собою ферменти за хімічною природою?
8. Які властивості проявляють ферменти?
9. Що називається специфічністю дії ферментів?
10. Що таке субстрат?
11. Який фермент є специфічним на крохмаль?
12. Який фермент є специфічним на сахарозу?
13. До якого класу ферментів відносяться досліджувані ферменти?
14. Що називається термолабільністю ферментів?
15. Як залежить активність ферментів від температури?
16. Що називається інактивацією ферментів?

ЛЕКЦІЯ 14 ВІТАМІНИ

План

1. Визначення
2. Водорозчинні вітаміни
3. Жиророзчинні вітаміни

Рекомендована література: 1, 2, 9-12, 14-17

Вітаміни – це низькомолекулярні органічні речовини різноманітної хімічної природи, які необхідні для нормальної життєдіяльності людей та тварин у невеликих кількостях.

Вітаміни є учасниками хімічних реакцій в живих клітинах, вони регулюють процес обміну речовин в клітинах організму і сприяють підвищенню його опірності до багатьох захворювань.

Вітаміни відіграють важливу роль у перетворенні амінокислот і білків, жирів, вуглеводів, нуклеїнових кислот; вони потрібні для нормального функціонування всіх органів і систем, росту і розвитку організму, кровотворення та ін. На організм людини вітаміни благотворно впливають лише за наявності в їжі білків, вуглеводів, мінеральних солей та інших речовин. Деякі вітаміни можуть синтезуватися клітинами тканин і органів тварин або мікрофлорою шлунково-кишкового тракту, але більшість їх синтезується рослинами, тому в організм людини та тварин вони повинні надходити з продуктами харчування.

Оскільки добова потреба людини у вітамінах вимірюється в міліграмах або навіть мікрограмах, вітаміни можна назвати мікрокомпонентами їжі. На відміну від них, макроелементи – вуглеводи, білки, ліпіди – повинні входити в харчовий раціон людини у великих кількостях, добова потреба в них розраховується сотнями або (щонайменше) десятками грамів.

Майже всі відомі вітаміни є в клітинах усіх тварин, більшості рослин і мікроорганізмів, де виконують одні й ті ж важливі біохімічні функції.

Зараз відомо близько 20 різних вітамінів, які разом з основними харчовими речовинами – білками, вуглеводами та ліпідами – повинні міститися в харчовому раціоні людей і тварин багатьох видів для того, щоб забезпечити нормальний ріст і життєдіяльність організмів.

Джерелами вітамінів для людей є переважно продукти рослинного походження. Але окремі вітаміни містяться лише в організмах тварин (А, D). Людина одержує вітаміни або з рослинною їжею, або з продуктами тваринного походження (наприклад, із молоком, маслом, риб'ячим жиром).

Внаслідок нестачі вітамінів у їжі розвивається захворювання *гіповітаміноз*, а через повну відсутність – *авітаміноз*. У разі надлишку вітамінів у їжі або введення дуже великої їх кількості з лікувальною метою може виникнути порушення обміну речовин і функцій організму, що називається *гіпервітамінозом*. Явища авітамінозу та гіпервітамінозу можуть спричинюватися порушеннями обміну речовин під час різних захворювань. Це ендогенні або вторинні види вітамінної недостатності.

Коли хімічна будова та механізм дії вітамінів ще не були відомі, їх позначали літерами латинського алфавіту, наприклад вітамін А, В, С. Зараз в основному використовують раціональні хімічні назви.

За фізико-хімічними властивостями вітаміни поділяють на дві групи: *водорозчинні* (добре розчинні у воді) та *жиророзчинні* (добре розчинні в неполярних розчинниках і жирах).

До *водорозчинних вітамінів* належать такі, як тіамін (вітамін В₁), рибофлавін (вітамін В₂), нікотинова кислота (вітамін В₅, РР), пантотенова кислота (вітамін В₃), піридоксин (вітамін групи В₁₂), аскорбінова кислота (вітамін С). Усі ці вітаміни є коферментами.

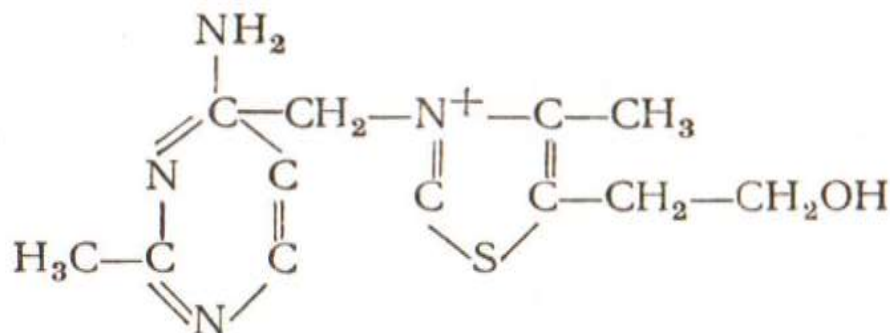
До жиророзчинних належать вітаміни таких груп: А (каротиноїди), D (кальцифероли), К (філохінони), Е (токофероли).

Крім цих, добре відомих вітамінів, існують також інші речовини, необхідні для життєдіяльності живих організмів, але вони не вважаються вітамінами. До таких сполук належать карнітин, інозитол, ліпоева кислота.

Водорозчинні вітаміни

Вітамін В₁ (тіамін, аневрин). Приймає участь в регулюванні вуглеводного обміну, в реакціях енергетичного обміну. Покращує кровотворення, циркуляцію крові і тонус м'язів травного тракту. Посилює функції мозку (увага). Захищає від дії алкоголю та тютюну, гальмує старіння. Допомогає від заколисування в транспорті. Нестача цього вітаміну в харчовому раціоні людини викликає хворобу бері-бері, яка супроводжується швидкою втратою маси тіла та неврологічними порушеннями.

Молекула тіаміну має піримідинове та тіазольне кільця. Обидва цикли з'єднуються між собою метиленовою групою:



Тіамін

Тіамін у кислому середовищі досить стійкий до дії високої температури. Під час стерилізації без кисню (температура 130 – 140⁰С) він практично не втрачає своєї біологічної активності. В лужному середовищі цей вітамін швидко інактивується за температури 80 – 100⁰С. Тіамін легко розчиняється у воді, ефірі та хлороформі.

Для дорослої людини на добу необхідно в середньому 1,7 мг (1,4 – 2,4мг) тіаміну, тобто приблизно 0,4 мг на 420 Дж (100 кал), які надходять з їжею. Під час інтенсивної роботи або занять спортом кількість тіаміну в раціоні необхідно збільшити до 2,5 – 5,0 мг. Підвищувати дозу вітаміну слід під час різних захворювань, особливо тих, що супроводжуються підвищенням температури. Вміст вітаміну В₁ в різних продуктах наведено в таблиці 21

Таблиця 21

Вміст вітаміну В₁ в різних продуктах
(в мг %)

Різне м'ясо та птахи	0,5 – 0,6
Квасоля	0,5
Горіх	0,8

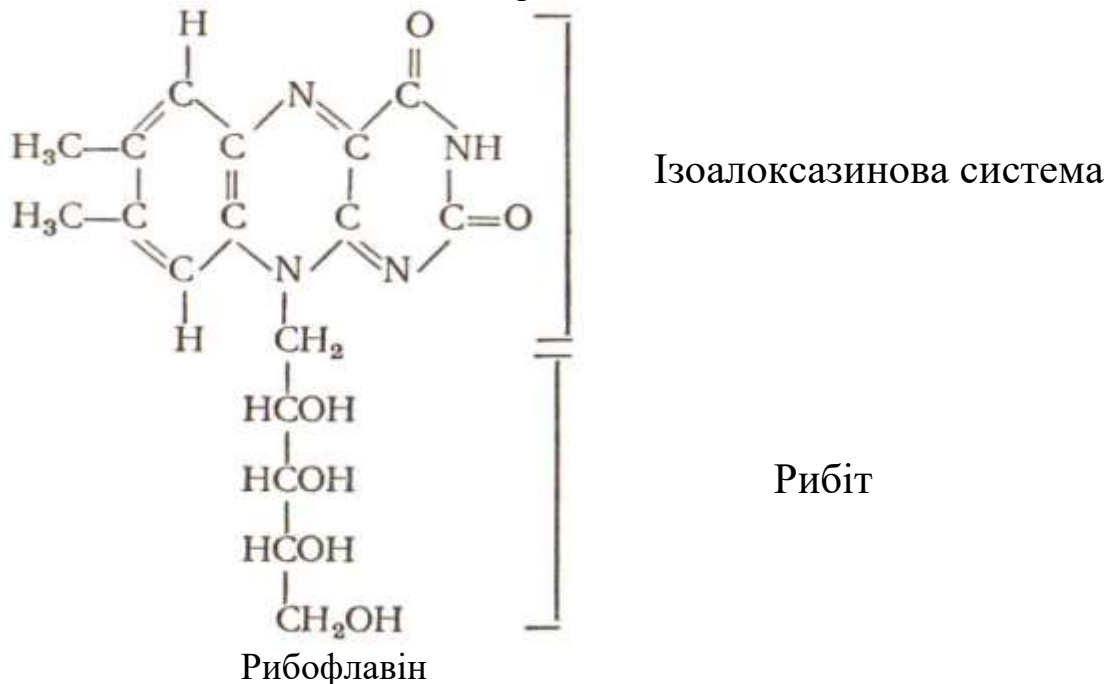
Крупи	0,4 – 0,5
Дріжджі пивні	5,0
Дріжджі пекарські	2,0
Гречані крупи	0,5
Соя	0,6
Висівки пшеничні	0,8 – 1,5

Вітамін В₁ міститься в периферійних частинах зерна, і за допомогою молоття переходить у висівки. Для збільшення вмісту тіаміну на млинах проводять збагачення борошна вищого та першого сорту синтетичним тіаміном.

Вітамін В₁ використовують для збагачення продуктів з риса, дитячого харчування, молока, молочних виробів, зернових продуктів швидкого виготовлення. Вітамін В₁ стійкий до дії світла, температури. В лужному середовищі легко руйнується (наприклад, при додаванні до тіста лужних розпушувачів: амоній карбонату, соди).

Рибофлавін (Вітамін В₂) Покращує зір, знижує втомленість очей. Позитивно впливає на стан нервової системи, шкіри, кровотворення. Виявлено, що біологічна активність вітаміну В₂ вища в тих субстратах, які мають жовті пігменти – флавіни.

Вітамін В₂ є 6,7 – диметил-9-рибітилізоалоксазином:



Вміст вітаміну В₂ в різних продуктах наведено в таблиці 22.

Таблиця 22

**Вміст вітаміну В₂ в різних продуктах
(в мг %)**

Хліб	0,1
М'ясо	0,1- 0,2
Печінка	2,2

Бобові	0,15
Овочі та фрукти	0,01 – 0,06
Сир	0,3 – 0,4
Молоко	0,15
Яйця	0,4

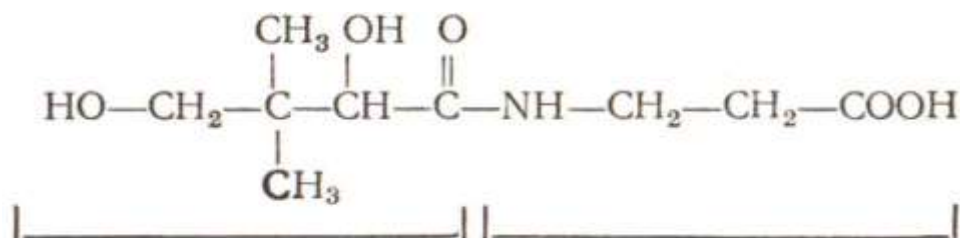
Середньодобова потреба в рибофлавіні – 2 – 3 мг. Під час напруженої роботи, вагітності та за інших умов, що пов'язані з підвищеним обміном речовин, потреба в рибофлавіні збільшується. Підвищується вона й у разі використання великої кількості жирів. Зменшення вмісту вітамінів у їжі до 1,0 - 0,8 мг на добу може призвести до гіповітамінозу. Внаслідок зниження кількості рибофлавіну в раціоні до 0,45 мг на добу через п'ять тижнів з'являються ознаки захворювання: запалення рогівки ока (кератит), запалення язика, шкіри.

Авітаміноз B_2 супроводжується зниженням процесів тканинного дихання, що призводить до затримки росту, посиленого розпаду тканинних білків та інших порушень.

Деяка кількість вітаміну B_2 надходить до організму людини в результаті діяльності кишкової мікрофлори. Вітамін B_2 стійкий до підвищеної температури, не руйнується в кислому середовищі, нестійкий до дії відновників в лужному середовищі, руйнується під дією світла.

Пантотенова кислота (вітамін B_3).

У будові пантотенової кислоти є β -аланін, який через аміногрупу зв'язаний із масляною кислотою, де у α - і γ -положеннях є по гідроксигрупі, а в β -положенні – дві метильні групи:



Залишок масляної кислоти

Залишок β -аланіну

Пантотенова кислота добре розчинна у воді, гірше в ефірі та етанолі, нестійка до дії високих температур, особливо в кислому та лужному середовищах.

Необхідна для обміну жирів, вуглеводів, амінокислот, гемоглобіну та інших життєво важливих речовин. Допомогає для зняття стресу, втомлення токсикозу вагітних, підвищує гостроту зору, захищає від застудних захворювань.

Пантотенова кислота широко поширена в природі і міститься в різних продуктах (таблиця 23).

Таблиця 23

Вміст вітаміну В₃ в різних продуктах

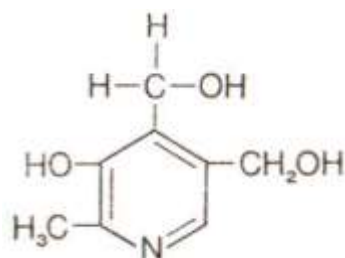
(в мг %)

Печінка, нирки	2,5 – 9
Гречка	2,6
Рис	1,7 – 2,1
Овес	2,5
Яйця	1,4 – 2,7

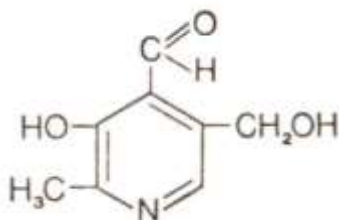
Кулінарна обробка не призводить до значного руйнування пантотенової кислоти, але до 30% її може переходити у воду при варінні.

Вітамін В₆ (піридоксин).

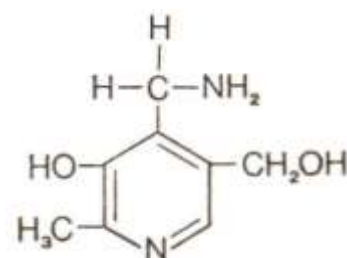
Терміном “вітамін В₆” об’єднано три споріднені сполуки: піридоксин, піридоксаль та піридоксамін:



Піридоксин



Піридоксаль



Піридоксамін

Вони є похідними піридину й у біологічних системах легко перетворюються один на одного. Піридоксин – досить стабільний вітамін. У сильному кислому та сильно лужному середовищах вітамін В₆ не втрачає біологічних властивостей навіть у разі нагрівання, але дуже швидко руйнується під впливом світла та внаслідок окиснення.

Приймає участь в обміні білків, жирів, вуглеводів, є необхідним для засвоєння амінокислот, а також утворенні гемоглобіну, допомагає збавлятися від нудоти вагітним. Знижує рівень холестерину в крові. Середньодобова потреба – 2 мг (2,0 – 2,2 мг). Вітамін В₆ поширений в природі. Деяка кількість вітаміну В₆ поступає до організму в результаті діяльності кишкової мікрофлори. Вміст вітаміну В₆ в різних продуктах наведено в таблиці 24.

Таблиця 24

Вміст вітаміну В₆ в різних продуктах

(в мг %)

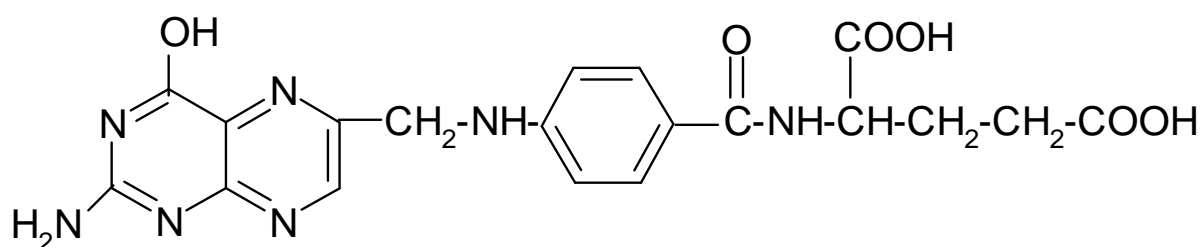
М'ясні продукти	0,3 - 0,4
Риба	0,1- 0,2

Квасоля та соя	0,9
Крупи	0,4
Пшоно	0,52
Картопля	0,30

У разі нестачі вітаміну В₆ порушуються процеси трансамінування й інші ланцюги білкового обміну, а також тканинного дихання. Авітаміноз В₆ супроводжується змінами функцій нервової системи.

Фолієва кислота (Вітамін В₉, фолацин).

Молекула фолієвої кислоти складається з нітрогеновмісного гетероциклу птеридину, пара-амінобензенової й глютамінової кислот:



фолієва кислота

Під назвою фолацин виступають два вітаміни: особисто фолієва кислота і тетрагідрофолієва кислота. Нестача фолієвої кислоти виявляється в порушеннях кровотворення (анемія, лейкемія), роботі травної системи, зниженні опору організму до захворювань. Фолієва кислота поширена в природі. Багато її в зелені та овочах (таблиця 25).

Таблиця 25

Вміст вітаміну В₉ в різних продуктах (в мкг %)

Петрушка	110
Салат	48
Квасоля	36
Печінка	240
Шпинат	80
Нирки	56
Хліб	16 – 27
Сир	35 – 40
Молоко	5

Фолієва кислота в значних кількостях виробляється мікрофлорою кишечника. Фолієва кислота руйнується при термообробці, дії світла. При

пастеризації молока губиться 75% фолієвої кислоти. Легко руйнується вона в овочах при їх переробці (до 90%). Однак в м'ясопродуктах і яйцях фолієва кислота стійка. При кулінарній обробці м'яса її втрата невелика. Середньодобова потреба 0,2-0,3 мг.

Вітамін В₁₂ (Ціанкобаламін, антианемічний вітамін).

Цей вітамін є найбільш складною хімічною сполукою серед вітамінів. Вітамін В₁₂ приймає участь в процесах кровотворення, перетвореннях амінокислот, біосинтезі (сумісно з фолієвою кислотою) нуклеїнових кислот. При нестачі вітаміну В₁₂ настає слабкість, падає апетит, розвивається злякисне недокрів'я, порушується діяльність нервової системи. Для ефективного засвоєння цього вітаміну організмом людини необхідна наявність внутрішнього фактора глікопротеїду (мол. маса близько 9300) слизової шлунка (внутрішній фактор Костла), нестача якого перешкоджає його всмоктуванню. Вітамін В₁₂ міститься в продуктах тваринного походження. Добова потреба людини в цьому вітаміні – 3(2–5) мкг. Вміст вітаміну В₁₂ в різних продуктах наведено в таблиці 26.

Таблиця 26

Вміст вітаміну В₁₂ в різних продуктах (в мкг %)

Печінка	50 – 100
Риба	1—4
Яловичина	2 – 6
Молоко	0,4
Сир	1 – 2
Нирки	20 – 30

Вітамін руйнується під впливом довгої дії світових променів, термостабільний.

Вітамін РР, (ніацин, антипелагричний).

Під цією назвою мається на увазі дві речовини – нікотинава кислота та її амід – нікотинамід. Нестача в їжі нікотинавої кислоти викликає у людей захворювання, яке називається пелагрою (у перекладі з італійської – “шершава шкіра”). Воно супроводжується хворобливими змінами шкіри – дерматитами. Порушується її пігментний обмін, а іноді з'являються навіть виразки. Потім спостерігаються зміни слизової оболонки рота, порушується функція шлунково-кишкового тракту, мають місце проноси (діарея). У тяжких випадках порушується функція нервової системи і послаблюються розумові

здібності (деменція). Ніацин сприяє засвоєнню рослинного білка, тому він є важливим для осіб, що не вживають тваринні білки.

У молочних і м'ясних продуктах міститься багато незамінної амінокислоти триптофану, з якої в організмі людини та тварин синтезується нікотинова кислота. Антипелагрична дія продуктів тваринного походження пов'язана з двома факторами – наявністю в них нікотинової кислоти та триптофану, який перетворюється на цю кислоту в процесі обміну.

Людина одержує нікотинову кислоту з хлібом, крупами, м'ясом, а також із іншими продуктами рослинного і тваринного походження. Добова потреба людини у цьому вітаміні 20 – 30 мг., вона може значно змінитися залежно від інтенсивності та характеру роботи. Вміст вітаміну РР в різних продуктах наведено в таблиці 27.

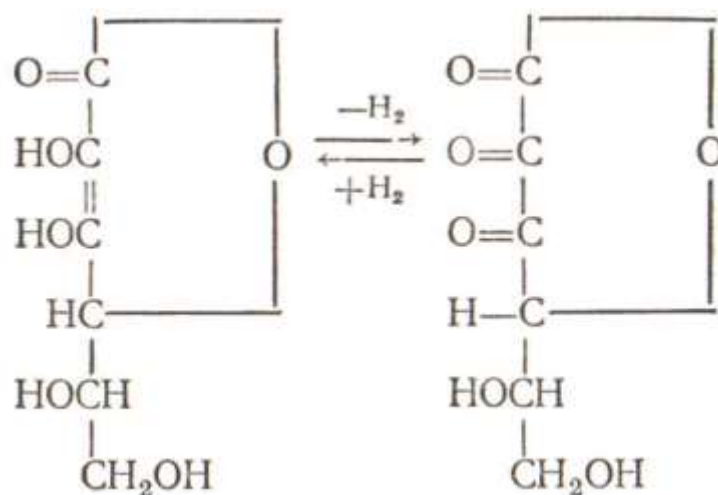
Таблиця 27

Вміст вітаміну РР в різних продуктах
(в мг %)

Яловичина	4,7
Свинина	2,6
Баранина	3,2 – 12,0
Субпродукти	0,4
Риба	0,7 – 4,0

Вітамін РР добре зберігається в харчових продуктах, не руйнується під дією світла, кисню повітря, в лужних і кислих середовищах. Кулінарна обробка не призводить до значних втрат ніацину, одна частина його (до 25%) може переходити при варінні м'яса та овочів у воду.

Вітамін С (L-аскорбінова кислота). За своєю будовою вітамін С близький до гексоз і є лактоном дієнолгулонової кислоти (2-кето- α -гулоновокислий- γ -лактон). Ця кислота може віддавати два атоми Гідрогену, перетворюючись на дегідроаскорбінову кислоту:



L – Аскорбінова кислота Дегідро-*L*- аскорбінова
кислота

У природі існують лише *L*-форми аскорбінової та дегідроаскорбінової кислот. Синтетично одержана *D*-форма біологічно неактивна. Аскорбінова кислота добре розчиняється у воді та метанолі, у п'ять разів гірше – в етанолі. Вона добре окиснюється киснем повітря, особливо за наявності іонів важких металів Купруму, Феруму та ін.), з підвищенням рН і температури.

Без кисню аскорбінова кислота може витримати нагрівання до 100⁰С.

Біологічна роль аскорбінової кислоти пов'язується з її участю в окисно-відновних процесах завдяки її властивості віддавати та приєднувати атоми Гідрогену. Основна кількість вітаміну С у живих організмах перебуває в енольній формі.

Аскорбінова кислота є в тканинах усіх тварин і вищих рослин. У людей, мавп, морських свинок і деяких інших хребетних цей вітамін не синтезується. Більшість тварин і, мабуть усі рослини, можуть синтезувати цей вітамін з глюкози. Мікроорганізми не мають цього вітаміну і не потребують його. Середньодобова потреба дорослих у вітаміні С становить 50 – 70-мг, дітей та підлітків – 80 – 90 мг. Для запобігання цинги достатньо всього 10 мг цього вітаміну. Для вагітних та жінок, що годують немовлят, а також у разі тяжких захворювань, поранень і переломів кісток кількість аскорбінової кислоти має збільшуватися до 200 мг на добу. Вміст вітаміну С в різних продуктах наведено в таблиці 28.

Таблиця 28

Вміст вітаміну С в різних продуктах

(в мг %)

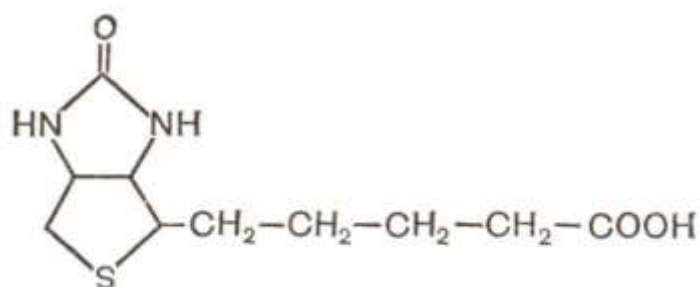
Свіжа шипшина	300 – 20000
Чорна смородина	200 – 500
Капуста білокачанна	50 – 70
Молода картопля	20 – 30

Внаслідок нестійкості вміст вітаміну С в овочах і плодах за умов їх зберігання швидко знижується. Виняток – свіжа і квашена капуста. За умов теплової обробки їжі руйнується вітамін С на 25,0 – 60,0%.

Аскорбінова кислота добре всмоктується в кишечнику та частково в шлунку. Найбільше її в печінці та корковій частині надниркових залоз. Вона часто утворює комплекси з різними сполуками – аскорбігени.

У процесі обміну аскорбінова кислота дегідується, перетворюючись на дегідроаскорбінову кислоту, частина якої внаслідок розщеплення лактонного містка необоротно перетворюється на дикетогулонову кислоту.

Вітамін Н (Біотин).



Біотин

У яєчному білку міститься білок – авідин, який щільно зв'язує біотин, що перешкоджає всмоктуванню вітаміну в кишечнику. В процесі варки яєць авідин руйнується.

Біотин є коферментом у реакціях приєднання CO₂ (карбоксилювання), він приймає участь в обміні ліпідів, амінокислот, вуглеводів, нуклеїнових кислот. При нестачі біотину виникає пігментація і дерматит, нервові розлади. Потреба в біотині задовольняється за рахунок продуктів харчування та його біосинтезу мікрофлорою кишечника. Вміст вітаміну Н в різних продуктах наведено в таблиці 29.

Таблиця 29

Вміст вітаміну Н в різних продуктах (в мкг %)

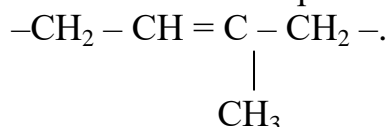
Печінка і нирки	80 – 140
Яйця	28
М'ясо	до 3
Молоко	до 3
Хліб пшеничний	4,8
Вівсяна крупа	20

Соя	60
Горіх	20

Біотин стійкий до дії високих температур, впливу кислого та лужного середовищ, добре розчиняється у воді і спирті.

3. Жиророзчинні вітаміни

У живих організмах чотири жиророзчинних вітаміни (А, D, Е, К) утворюються шляхом приєднання залишків п'ятикарбонового ізопрена



Ізопрен (2-метил-1,3-бутадиєн) виконує функцію будівельного блоку під час утворення різних жиро- та каучукоподібних речовин рослинного походження.

Вітамін А (каротиноїди, антиксерофтальмічний фактор). Під назвою **вітамін А** об'єднується група похідних рослинних пігментів – каротинів. З цих сполук найбільше значення мають дві природні форми вітаміну – А₁, або ретинол, що виділяють із печінки морських риб, та вітамін А₂ – дегідроретинол, який одержують з печінки прісноводних риб. Ретинол приймає участь в біохімічних процесах, що пов'язані з діяльністю мембран клітин. У людей однією з важливих ознак авітамінозу А є послаблення зору, так звана куряча сліпота – людина втрачає зір у присмарках або вночі, коли необхідне пристосування (адаптація) ока у разі недостатнього освітлення. Відсутність вітаміну А викликає не тільки сухість шкіри, а й пошкодження майже усього епітелію, що сприяє проникненню мікробів в організм і знижує опірність організму до інфекцій. Виявлено, що вітамінна активність харчових продуктів перебуває в прямій залежності від вмісту в них пігментів – каротинів. Найбільше біологічне значення мають α, β і γ- каротини. Найціннішим для людини є β-каротин, який має 2 β- іонових кільця, з'єднаних 18-карбоновим ланцюгом, що складається з чотирьох залишків ізопрену. Цей каротин є найпоширенішим у природі. Вітамін А міститься головним чином у жирах тваринного походження (таблиця 30).

Таблиця 30

Вміст вітаміну А в різних продуктах (на 100 г)

Печінка крупної рогатої худоби	30
Масло вершкове і топлене	1,2
Жовток яєчний	2,8 – 15
Жир печінки палтуса	250 - 1500

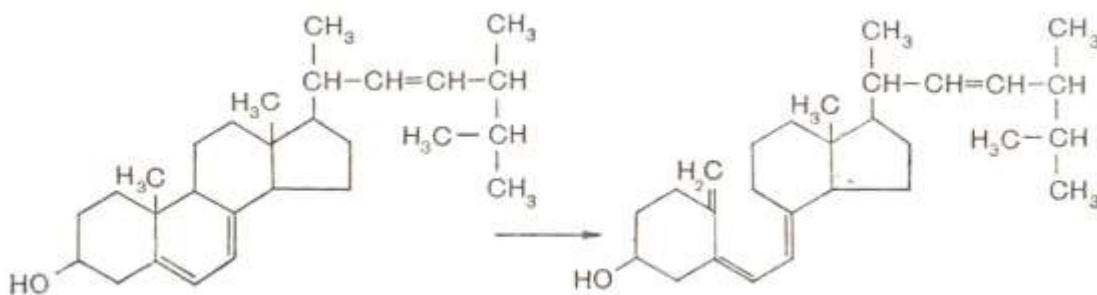
Жир печінки морського окуня	до 3750
Жир печінки тріски	6,25 – 27,5

В рослинах (морква тощо) містяться пігменти – каротини, які в живому організмі можуть перетворюватися у вітамін А.

Вітамін А термостабільний, може витримувати нагрівання до 100 - 120⁰С у безкисневому середовищі. У повітрі він швидко окиснюється й руйнується, особливо в кислотному середовищі та на сонячному світлі. Добова потреба у вітаміні А становить 0,75 – 1,5 мг, у розрахунку на β-каротин.

Вітамін D (холекальціферол, антирахітичний). Це загальна назва групи стеролів рослинного та тваринного походження, які характеризуються антирахітичною дією. Рахіт супроводжується порушенням фосфорно-кальцієвого обміну та процесу утворення кісток, що призводить до зменшення в них кількості атомів Кальцію, Фосфору та збільшення кількості органічних речовин. Внаслідок цих змін знижується щільність кісток (настає остеопороз), відбувається їх розм'якшення (остеомалаяція), спостерігається також переродження м'язів і слабкість м'язової тканини.

Найпоширенішою формою вітаміну D є D₃, або *холекальціферол*. Він утворюється в шкірі людини з 7-дегідрохолестерину під дією сонячної радіації або у разі опромінення ультрафіолетовими променями. У великих кількостях цей вітамін міститься у жирі з печінки риб. Інша форма вітаміну D – D₂, або ергокальціферол, який утворюється під час опромінення ультрафіолетовими променями ергостеролу дріжджів.



Ергостерол

Вітамін D₂

Ці вітаміни досить стійкі до дії високої температури, але швидко руйнується під впливом окисників і мінеральних кислот, добре розчинні в жирах і органічних розчинниках.

До того часу, поки людина одержує достатню кількість сонячних променів, в неї не може бути авітамінозу D, тому що провітамін D₃ міститься в організмі.

Вивчення біологічної ролі вітаміну D₃ свідчить, про те, що сам вітамін D₃ не має біологічної активності. Він є попередником 1,25-дигідроксихолекальціферолу.

Встановлено, що вітамін D сприяє всмоктуванню атомів Кальцію та Фосфору в кишечнику. Вітамін D посилює також повторне вбирання (ресорбцію) атомів Фосфору в нирках. Він посилює затримку атомів Кальцію в кістковій тканині. Відомо, що в тварин, які одержують достатню кількість атомів Кальцію, але мало атомів Фосфору, рахіт розвивається швидше.

Надлишок вживання вітаміну D призводить до відкладання солей Кальцію в стінках судин, нирках, печінці, серці та інших органах.

Рахіт розвивається частіше у дітей, що живуть в темних сирих приміщеннях. Як лікувальний засіб застосовують натуральний риб'ячий жир, бо в ньому міститься вітамін D в значній кількості.

Для дорослої людини необхідно 10 – 20 мкг вітаміну D на добу. Джерелом цього вітаміну є різні продукти тваринного походження – риб'ячий жир, печінка, вершкове масло та ін. Вміст вітаміну D в продуктах наведено в таблиці 31.

Таблиця 31

Вміст вітаміну D в різних продуктах

(мг на 100г)

Молоко коров'яче	0,0000075- 0,000095
Масло вершкове	0,001 – 0,008
Жовток курячий	0,00975 – 0,0035
Печінка тварин	0,001 – 0,00125
Жир печінки тунця	100,0 – 150,0
Жир печінки тріски	0,25
Олія лляна та соняшна	0
Олія лляна та соняшна після опромінення ультрафіолетовими променями	0,025 – 0,05

Всмоктування вітаміну D, як і всіх жиророзчинних вітамінів, пов'язане з перетравленням і всмоктуванням жирів, тому у разі порушень жовчовиділення та функції підшлункової залози засвоєння цього вітаміну знижується. Великі дози вітаміну спричинюють гіпервітаміноз, що може призвести до передчасного припинення росту дітей.

Вітамін Е (токоферол, антистерильний вітамін).

Це загальна назва групи хімічних сполук, із яких найпоширенішими є α -, β -, γ -токофероли.

Токофероли містяться в рослинних оліях, особливо багато їх у насінні пшениці. Найбільшу біологічну активність має α -токоферол.

Токофероли стійкі до нагрівання до $150^{\circ} - 175^{\circ}\text{C}$, менш стійки в кислому та лужному середовищах.

Нестача вітаміну Е викликає в щурів та інших тварин лущення шкіри, м'язову слабкість (дистрофію), порушення функцій нервової системи, втрати здатності до продовження роду (стерильність). Нестача токоферолів викликає у людини дегенерацію печінки та порушення функції мембран.

Під час Е-авітамінозу порушується багато ланцюгів обміну речовин, особливо в м'язах. Вважають, що вітамін Е бере участь у захисті ліпідів клітинних мембран від окиснення.

Найбільш багаті вітаміном Е салат, зародки пшениці, різні олії, м'ясо, яйця та ін. Вважають, що для організму щодобово необхідно 10 – 20 мг вітаміну Е, але потреба людини в ньому вивчена ще недостатньо. Вміст вітаміну Е в різних продуктах наведено в таблиці 32.

Таблиця 32

Вміст вітаміну Е в різних продуктах (мг на 100г)

Горох сухий	8
Салат качанний свіжий	13
Зародок пшениці	30
Печінка	3 – 50
Молоко	2
Масло вершкове, яйця	3

Вітамін Е має здатність забезпечувати від окиснення інші речовини, наприклад, кератини і вітамін А, і таким чином сприяє кращому засвоєнню цих речовин в організмі.

Вітамін К (філохінон, антигеморагічний фактор)

Філохінон був відкритий під час експериментів на тваринах, які утримувалися на спеціальній дієті. Ці дослідження свідчать, що існує окремий антигеморагічний фактор, який назвали вітаміном К – вітаміном коагуляції.

За хімічною природою він близький до нафтохінону. Існує дві основні його форми – вітамін K_1 і вітамін K_2 .

Вітамін К₁ – масляниста рідина, яка плавиться за температури 20⁰С. Він дуже чутливий до світла, швидко руйнується під дією ультрафіолетових променів. Вітамін К₂ – це кристалічна речовина, яка плавиться за температури 50 – 52⁰С.

Найбільшу біологічну активність має вітамін К₁. Вітамін К₁ необхідний для нормального утворення білка плазми крові – протромбіну, який є неактивним попередником тромбіну. Тромбін перетворює фібриноген крові на фібрин, який формує кров'яний згусток. Для перетворення протромбіну на тромбін він має зв'язати іони Кальцію. У разі нестачі вітаміну К₁ у організмі тварин синтезуються молекули протромбіну, які не здатні правильно зв'язувати іони Кальцію.

Вітамін К відіграє велику роль у біологічному окисненні. Цей вітамін має окисно-відновні властивості.

Вміст вітаміну К, як і вітаміну Е, в звичайних продуктах харчування значно перевищує мінімальну добову потребу й тому нестача цих вітамінів у разі нормального харчування – явище дуже рідкісне. Добова потреба у вітаміні К для дорослої людини 10 мг. Вміст вітаміну К в різних продуктах наведено в таблиці 33.

Таблиця 33

Вміст вітаміну К в різних продуктах

(мг на 100г)

Печінка свиняча	0,8
Мука з риби, що гниє	7,2
Мука із свіжої риби	0,04
Листя каштана	6,4
Капуста, кропива	3,2
Шпинат	4,4

Питання для самоперевірки:

1. Яке значення для організму має вітамін С і який авітаміноз викликає відсутність цього вітаміну?
2. Яку роль в організмі відіграють водорозчинні вітаміни?
3. Яку роль в організмі відіграють жиророзчинні вітаміни?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нечаев А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др.; Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и дополн. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
2. Дуленко Л.В. Харчова хімія : навчальний посібник / Л.В. Дуленко, Ю.А. Горяйнова, А.В. Полякова В.Д. Малигіна, І.В. Дітріх, Д.О. Борзенко. – К.: Кондор, 2011. – 248с.
3. Малиновський В.В., Неорганічна хімія: Навч. посібник для студ. спец.«Технологія харчування» / В.В.Малиновський, П.Г. Нагорний. – К.: Київ. нац.торг.-екон. ун-т, 2003. – 184 с.
4. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М.: Высшая шк., 1988. – 640 с
5. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Ірпінь, ВТФ “Перун”, 1998. – 480с.
6. Хомченко Г.П. Неорганическая химия / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высшая шк., 1987.- 464 с.
7. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М.: Просвещение, 1979. – 480 с.
8. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2005. – 239 с.: – ил. – (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
9. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко. – К.; Ірпінь:ВТФ “Перун”, 2002. – 544с.
10. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов.- Львів: «Центр Європи», 2000. – 864с.
11. Нечаев А.П. Курс органической химии / А.П. Нечаев, Т.В. Еременко. – М.: Высшая школа, 1985. – 480с.
12. Писаренко А.П. Курс органической химии / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. – М.: Высшая школа, 1985. – 527с.
13. Шубін О.О. Вуглеводи: навчальний посібник / О.О. Шубін, Л.В.Дуленко, Ю.А. Горяйнова. – Донецьк: ДонДУЕТ, 2002. – 120с.
14. Березов Т.Т. Биологическая химия / Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. – М.: Медицина, 1998. – 704 с.
15. Дуденко Н.В. Біологічна хімія: Навчальний посібник / Н.В. Дуденко. – Х.: Прапор, 1999. – 320 с.
16. Пасальский Б.К. Біохімія. Опорний конспект лекцій. / Б.К. Пасальський. – Київ: ЦПНМВ КНТЕУ, 2007. – 88 с.
17. Нужна Т.В. Біохімія у схемах і таблицях: навч. посібник для студ. напр. підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» ден. та заоч. форм. навчання / Т.В. Нужна, Ю.О. Лесишина. –Донецьк: ДонНУЕТ, 2013. – 63 с.

Навчальне видання

Горайнова Юлія Артурівна

Кафедра технології в ресторанному господарстві
та готельної і ресторанної справи

КУРС ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ

ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ

Ступінь: бакалавр

Формат 60×84/8. Ум. др. арк. 11.

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені
Михайла Туган-Барановського
50042, Дніпропетровська обл.,
м. Кривий Ріг, вул. Курчатова, 13.