

TURINYS

1 skyrius. Anglies junginių sandara	8
1.1. Anglies atomo sandara	9
1.2. Anglies junginių cheminiai ryšiai. Hibridizacija	13
1.3. Organinių junginių formulės ir modeliai	20
1.4. Izomerija	25
1.5. Organinių junginių formulių nustatymas	30
1.6. Organinių junginių gryninimo ir išskyrimo būdai	35
Skyriaus „Anglies junginių sandara“ apibendrinimas	43
Santrauka	43
Papildomos užduotys	44
2 skyrius. Angliavandeniliai	46
2.1. Sotieji angliavandeniliai	47
2.2. Sočiųjų angliavandenilių cheminės savybės. Degumas	56
2.3. Kitos sočiųjų angliavandenilių cheminės savybės	61
2.4. Nesotieji angliavandeniliai	67
2.5. Nesočiųjų angliavandenilių cheminės savybės	75
2.6. Elektrofilinės prijungimo reakcijos, jų mechanizmas	80
2.7. Aromatiniai angliavandeniliai	87
2.8. Aromatinių angliavandenilių cheminės savybės	91
2.9. Gamtiniai angliavandenilių šaltiniai	95
Skyriaus „Angliavandeniliai“ apibendrinimas	101
Santrauka	101
Praktinė užduotis	104
Papildomos užduotys	105
3 skyrius. Organinių junginių klasės	107
3.1. Organinių junginių klasės ir funkcinės grupės	108
3.2. Angliavandenilių halogeniniai dariniai	111
3.3. Alkoholiai	117
3.4. Alkoholių cheminės savybės	122
3.5. Karboniliniai junginiai – aldehidai ir ketonai	129
3.6. Karboksirūgštys	136
3.7. Karboksirūgščių cheminės savybės	141
3.8. Esteriai	146
3.9. Aminai	150
3.10. Aminorūgštys	157
Skyriaus „Organinių junginių klasės“ apibendrinimas	165
Santrauka	165
Praktinės užduotys	169
Papildomos užduotys	170

4 skyrius. Gyvybės chemija	172
4.1. Mūsų gyvybės pagrindas	173
4.2. Riebalai. Riebalų sudėtis	175
4.3. Riebalų cheminės savybės ir panaudojimas	181
4.4. Angliavandeniai. Monosacharidai	186
4.5. Disacharidai, oligosacharidai ir polisacharidai	192
4.6. Baltymai ir peptidai	200
4.7. Nukleorūgštys	205
Skyriaus „Gyvybės chemija“ apibendrinimas	213
Santrauka	213
Praktinės užduotys	215
Papildomos užduotys	218
5 skyrius. Organinių junginių tyrimo metodai	222
5.1. Instrumentinių tyrimo metodų pagrindai	223
5.2. Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija	231
5.3. Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija	239
5.4. Masių spektrometrija	248
Skyriaus „Organinių junginių tyrimo metodai“ apibendrinimas	254
Santrauka	254
Papildomos užduotys	255
Priedai	259
Dalykinė rodyklė	262
Iliustracijų šaltinių sąrašas	264
Užduočių atsakymai	268
Periodinė cheminių elementų lentelė	270



2.3. Kitos sočiųjų angliavandenilių cheminės savybės

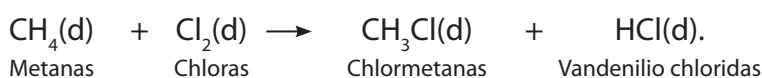
Cheminės reakcijos mechanizmas, laisvasis radikalas, pakaitų reakcija, radikalinė pakaitų reakcija, radikalinis pakaitų reakcijos mechanizmas.

Sotieji angliavandeniliai yra neaktyvūs junginiai, todėl anksčiau jie vadinti parafinais (lot. *parum affinis* – mažai dalyvaujantis). Įprastomis sąlygomis sočiųjų angliavandenilių neveikia rūgštys, šarmai. Jie nereaguoja su kalio permanganato tirpalu, neblukina vandeninio bromo tirpalo. Tačiau tam tikromis sąlygomis, pavyzdžiui, veikiami šviesos ar pakaitinti, sotieji angliavandeniliai tampa reaktyvūs, pavyzdžiui, dega. Išsiaiškinkime, kokios dar reakcijos būdingos sotiems angliavandeniliams.

Sočiųjų angliavandenilių pakaitų reakcijos, jų mechanizmas

Sotieji angliavandeniliai reaguoja su halogenais, t. y. dalyvauja *halogeninimo* reakcijose: chlorinimo, brominimo ir fluorinimo, kai šių medžiagų mišinys yra stipriai apšviečiamas arba pakaitinamas. Pavyzdžiui, metano ir chloro mišinys, apšviestas Saulės šviesos arba fotoaparato blykstės, sprogs (2.3.1 pav.). Taigi, kaip ir degimo reakcijoms, šioms reakcijoms sužadinti būtina aktyvacijos energija.

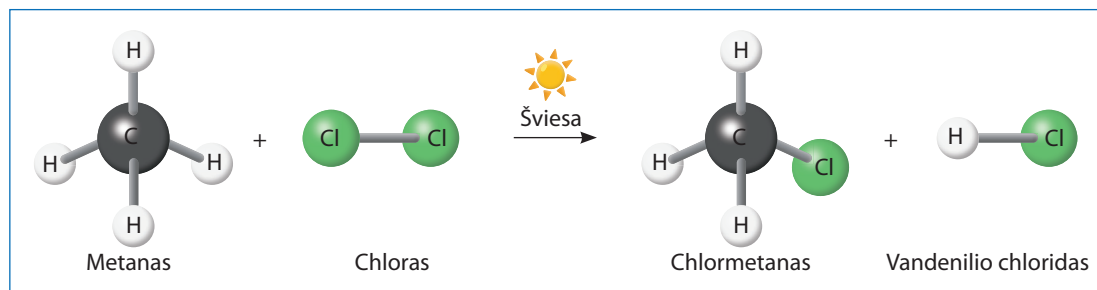
Metanui reaguojant su chloru chloras pakeičia vieną arba kelis metano molekules vandenilio atomus – įvyksta pakaitų reakcija. Šios reakcijos produktai – angliavandenilio halogeninis darinys (chlormetanas) ir vandenilio halogenidas (vandenilio chloridas):



2.3.1 pav. Metano chlorinimo bandymas dėl sprogsmo atliekamas plastikiniame inde.

Vykstant **pakaitų reakcijai** atomą ar grupę molekulėje pakeičia kitas atomas ar grupė. Šios reakcijos žymimos raide S (angl. *substitution* – pakeitimas).

Šią pakaitų reakciją galime pavaizduoti strypiniais molekulių modeliais (2.3.2 pav.).



2.3.2 pav. Metano molekulės vandenilio atomo pakeitimas chloro atomu

1

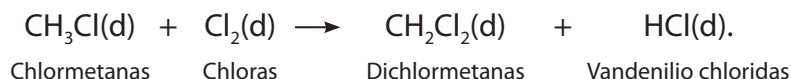
2

3

4

5

Tuo ši reakcija nesibaigia ir vyksta toliau – esant chloro pertekliui, chloro atomais gali būti pakeisti du, trys ar net visi keturi vandenilio atomai. Pavyzdžiui, chloru pakeitus du vandenilio atomus, susidaro dichlormetanas ir vandenilio chloridas:



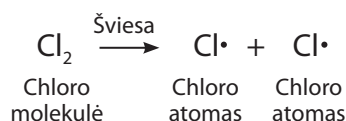
Norėdami suprasti, kaip vyksta ši reakcija, panagrinėkime jos mechanizmą.

Cheminės reakcijos mechanizmas – tai elementariųjų reakcijų seka, pateikiama atskiromis stadijomis.

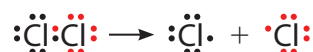
Metano chlorinimo reakcija yra grandininė reakcija, vykstanti pagal **radikalinį pakaitų reakcijos mechanizmą**. Tokios reakcijos žymimos raidėmis S_R (angl. *substitution* – pakeitimas, *radical* – radikalinis).

Radikalinio pakaitų reakcijos mechanizmo stadijos

1. Inicijavimas. Kaip minėjome, metano sąveika su chloru prasideda reakcijos mišinį apšvietus arba stipriai pakaitinus. Dėl šio poveikio bendroji elektronų pora, jungianti chloro molekules atomus, suardoma – chloras suskyla į atskirus atomus:



Ši reakcija Luiso formulėmis vaizduojama taip:

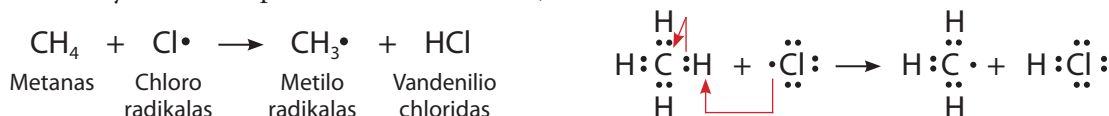


Chloro atomai turi po vieną nesuporuotą elektroną, todėl yra labai aktyvūs. Šių dalelių, vadinamų radikalais, gyvavimo laikas yra labai trumpas, siekia tik tūkstantąsias sekundės dalis.

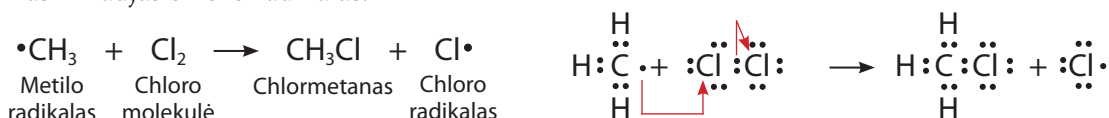
Radikalais (arba **laisvaisiais radikalais**) vadinamos dalelės, kurių išoriniame elektronų sluoksnyje yra nesuporuotas elektronas.

Nagrinėdami 2.1 temą išsiaiškinome, kad angliavandenilio liekana, gauta atėmus vieną vandenilio atomą, taip pat vadinama radikalų, arba pakaitu.

2. Grandinės augimas. Aktyvus chloro atomas (chloro radikalas) atakuoja metano molekulę ir atplėšia jos vandenilio atomą, turintį vieną reikiamą elektroną. Susidaro vandenilio chloridas ir metilo radikalas – metano molekulos dalis be vieno vandenilio atomo (radikalus sutarta žymėti tašku prie elemento simbolio):

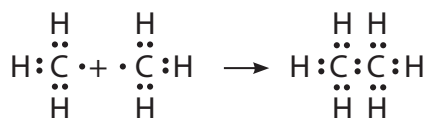
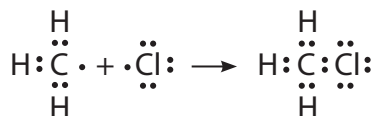
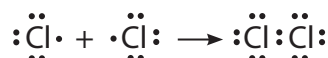
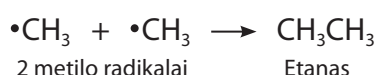
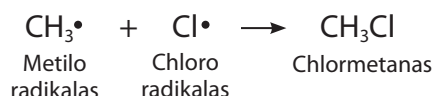
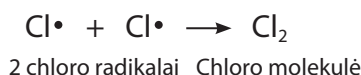


Metilo radikalas, kuris turi vieną nesuporuotą elektroną, yra tokia pat aktyvi dalelė kaip ir chloro radikalas. Metilo radikalas reaguoja su nauja chloro molekule – susidaro chlormetanas ir naujas chloro radikalas:



Taigi reakcija vyksta toliau, susidaro vis daugiau naujų aktyvių dalelių – radikalų. Viskas vyksta taip greitai, kad gali baigtis sprogitu.

3. Grandinės nutrūkimas. Reakcija nutrūksta nebelikus laisvųjų radikalų. Laisvieji radikalai sureaguoja tarpusavyje – susidaro arba chloro molekulė, arba reakcijos produktas chlorometanas, arba nauja medžiaga – etanas:

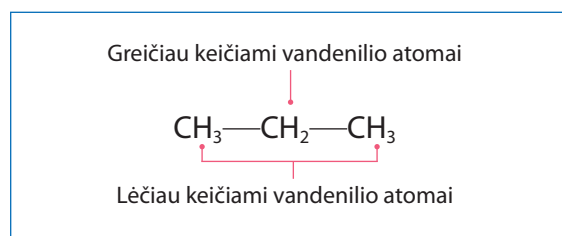


Reakcijos eigos ir produktų numatymas žinant mechanizmą

Iš halogenų, dalyvaujančių radikalinėse pakaitų reakcijose, aktyviausias yra fluoras. Esant fluoro pertekliui, fluoras dažnai pakeičia iškart visus vandenilio atomus. Kiek mažiau aktyvus yra chloras. Su jodu tokios reakcijos vyksta tik ypatingais atvejais ir tik su kai kuriais junginiais. Taigi halogenų aktyvumas kinta tokia seka:

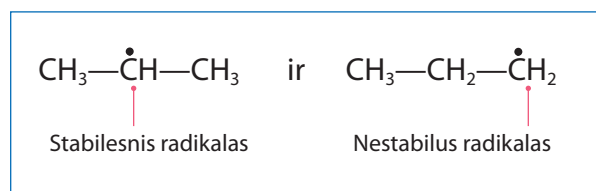


Numatant reakcijos eigą ir produktus atsižvelgiama į tai, kuriuos vandenilio atomus pirmiausia pakeis halogenai. Pavyzdžiui, jei pakaitų reakcijoje dalyvauja propano molekulė, pirmiausia bus keičiami vandenilio atomai, esantys anglies atomų grandinės viduryje (2.3.3 pav.).



2.3.3 pav. Skirtingas vandenilio atomų keitimo greitis propano molekulėje

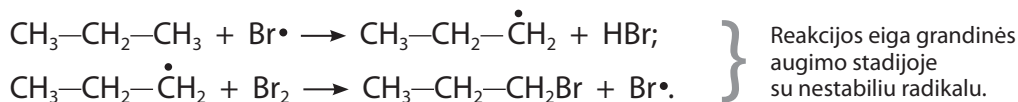
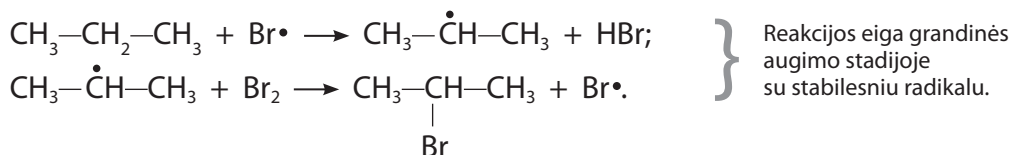
Kodėl taip vyksta? Grandinės augimo stadijoje iš propano gali susidaryti du skirtingi radikalai (2.3.4 pav.). Stabilesnis bus tas, kurio anglies atomas sujungtas su didesniu skaičiumi anglies atomų, t. y. šakotasis radikalas. Būtent su stabilesniais šakotaisiais radikalais reakcija vyks greičiau, nes jų susidaro daugiau.



2.3.4 pav. Radikalų stabilumas priklauso nuo ryšių su kitais anglies atomais skaičiaus.

Šakotieji radikalai yra stabilesni, todėl su jais reakcija vyksta greičiau.

Todėl propanui sąveikaujant, pavyzdžiui, su bromu, daroma prielaida, kad reakcija greičiau vyks su stabilesniu šakotuoju radikalų, todėl susidarys daugiau šakotosios struktūros bromopropano (2-bromopropano):



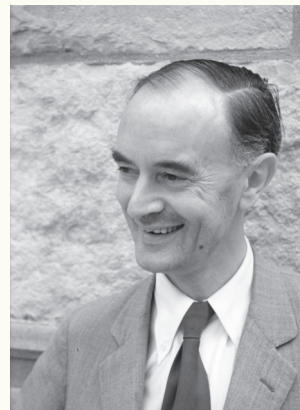
Žinant reakcijos mechanizmą tampa aišku, kodėl reakcija vyksta vienu ar kitu būdu, kodėl susidaro tam tikros sandaros produktų. Tai ypač svarbu atsirandant vis daugiau dirbtinio intelekto teikiamų galimybių. Galbūt ateityje bus galima sukurti naujų junginių gavimo būdų arba norimų savybių medžiagų.

Cheminių reakcijų mechanizmų tyrimų pradininkais laikomi du Didžiosios Britanijos mokslininkai – Kristoferis Kelkas Ingoldas (*Christofer Kelk Ingold*, 1893–1970) ir jo bendradarbis Deividas Edvardas Hjuzas (*David Edward Hughes*, 1906–1963). K. K. Ingoldas pirmasis pasaulyje išsamiai ištyrė chemines organinių junginių reakcijas ir įrodė, kad jos vyksta tam tikromis stadijomis. K. K. Ingoldo sukurta reakcijos mechanizmų žymėjimo sistema galioja iki šiol.



Seras K. K. Ingoldas (2.3.5 pav.) gimė Lõdõne. Būdamas vos penkerių metų neteko tėvo. Gavęs krašto stipendiją, studijavo Sautamptono universitete, vėliau – Lõdõno universitete. Tapęs šio universiteto profesoriumi sukūrė visiškai naują chemijos šaką – fizikinę organinę chemiją. Cheminės organinių junginių reakcijos imtos vertinti visiškai kitaip: dabar buvo galima numatyti iki tol nenuspėjamų reakcijų eigą ir rezultatus. Už šiuos pasiekimus prof. K. K. Ingoldui suteiktas riterio titulas. Tarp šio mokslininko stažuotojų buvo Vĩlniaus universiteto prof. Gervydas Dienys (g. 1934), kuris pirmasis Lietuvoje pradėjo tyrinėti reakcijų mechanizmus.

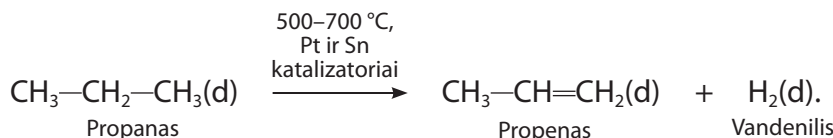
2.3.5 pav. Kristoferis Kelkas Ingoldas



Kitos sočiųjų angliavandenilių reakcijos

Kaip minėjome, pakaitintas sočiųjų angliavandenilių ir oro mišinys dega – vyksta oksidacijos reakcija, per kurią išsiskiria daug šilumos (žr. 2.2 temą). Kaitinami be oro, sotieji angliavandeniliai skyla. Tokios reakcijos yra endoterminės, joms reikia daug energijos. Vykstant skilimo reakcijai susidaro nesotieji junginiai, gaunamos vandenilio dujos. Reakcijos

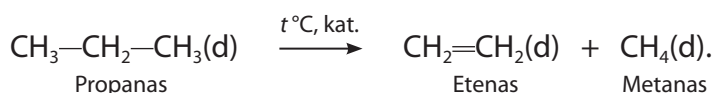
aktyvacijos energijai sumažinti naudojami katalizatoriai – paprastai brangūs taurieji metalai: platina, paladis ir kiti. Pavyzdžiui, kaitinamas propanas suskyla į nesotųjį junginį propeną ir vandenilį:



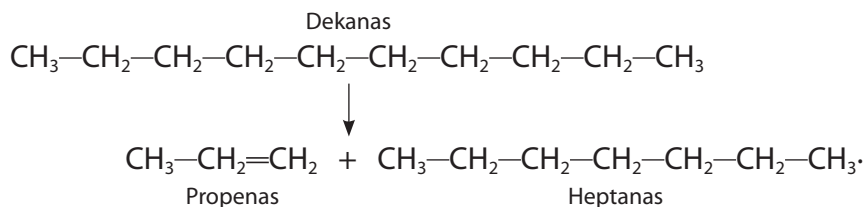
Ši skilimo reakcija yra radikalinė, nes jai vykstant susidaro radikalai. Dėl atskeliamo vandenilio tokios skilimo reakcijos dar vadinamos *dehidrinimo* reakcijomis.

Sočiųjų angliavandenilių gavimas

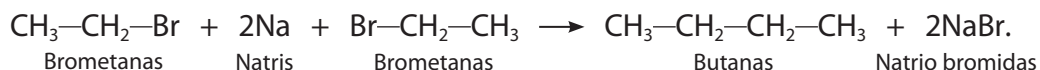
Pagrindinis sočiųjų angliavandenilių šaltinis – gamtinės dujos ir nafta. Šiuos gamtinius angliavandenilių šaltinius išsamiai aptarsime 2.9 temoje. Kaip dar jų gaunama? Norint gauti apibrėžtos sandaros angliavandenilius, galima sutrumpinti ilgos grandinės sočiuosius angliavandenilius, pavyzdžiui, iš propano tam tikromis sąlygomis galima gauti nesotųjį angliavandenilį eteną ir sotųjį angliavandenilį metaną:



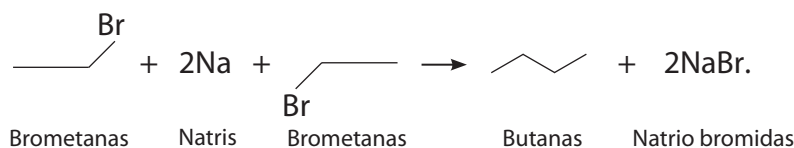
Kitas ilgos grandinės sočiųjų angliavandenilių skilimo pavyzdys – dekanų molekulių skilimas į propeną ir heptaną perdurbant naftą krekingo būdu (išsamiau apie tai kalbėsime 2.9 temoje):



Dar XIX amžiuje išmokta gauti ilgesnės grandinės sočiuosius angliavandenilius iš trumpesnės grandinės sočiųjų angliavandenilių darinių. Tam angliavandenilių halogeninių darinių garai buvo leidžiami virš įkaitinto išlydyto natrio. Tokios reakcijos vadinamos Viurco reakcijomis. Pavyzdžiui, taip iš brometano galima gauti butaną:

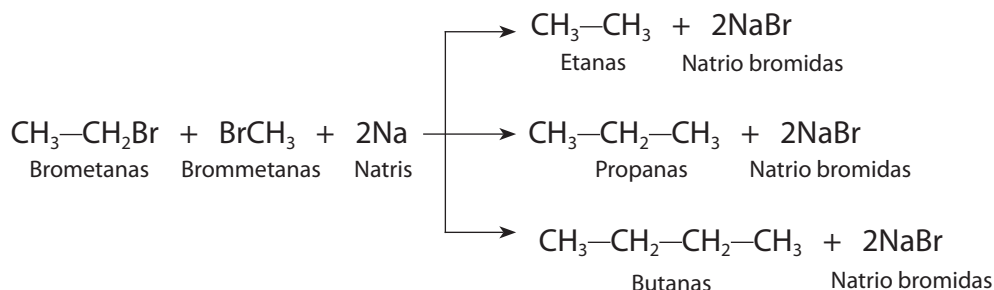


Skeletinėmis formulėmis ši reakcija gali būti užrašyta taip:



Kadangi vykstant šiai reakcijai halogeno atomą pakeičia angliavandenilio radikalas ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), tai taip pat yra radikalinė pakaitų reakcija.

Jei pradinės medžiagos yra skirtingo grandinės ilgio angliavandenilių halogeniniai dariniai, pavyzdžiui, brometanas ir brommetanas, susidaro įvairaus grandinės ilgio sočiųjų angliavandenilių – etano, propano ir butano – mišinys:



Dabar Viurco reakcija naudojama retai, tačiau būtent ji atvėrė naujus organinių junginių sintezės horizontus.

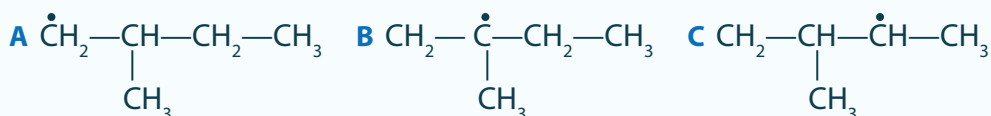
Sočiųjų angliavandenilių panaudojimas

Sotieji angliavandeniliai naudojami daugelyje sričių. Dujiniai angliavandeniliai, pavyzdžiui, metanas (gamtinės dujos) ar propano ir butano mišinys (suskystintosios naftos dujos), naudojami kaip kuras. Angliavandeniliai, kuriems būdinga nedidelė virimo temperatūra, naudojami kaip tirpikliai. Aukštesnės virimo temperatūros angliavandeniliai sudaro benzino, žibalo ir dyzelino sudedamąsias dalis. Daugiau apie šias kuro rūšis kalbėsime vėliau. Kietieji angliavandeniliai naudojami parafino gamybai, iš kurio gaminamos žvakės, kosmetikos ir medicinos priemonės.

Klausimai ir užduotys

1. Paaiškinkite, kaip vyksta radikalinės pakaitų reakcijos. Koks yra halogenų aktyvumas šiose reakcijose?

2. Toliau pavaizduoti trys skirtingi radikalai. Kuris jų yra stabiliausias?



3. Parašykite radikalinės pakaitų reakcijos, kuriai vykstant etanas reaguoja su bromu, mechanizmą.

4. Sutrumpintosiomis struktūrinėmis formulėmis parašykite reakcijų, kurioms vykstant chloras pakeičia po vieną iš toliau nurodytų alkanų vandenilio atomą, lygtis:

a) propano;

b) pentano;

c) 2-metilpentano.

Pastaba. Visada susidarys šakočiausios struktūros junginys.

5. Kaip Viurco reakcija iš 2-bromopropano galima gauti 2,3-dimetilbutaną? Parašykite reakcijos lygtį sutrumpintosiomis struktūrinėmis formulėmis.

Skyriaus „Angliavandeniliai“ apibendrinimas

Santrauka

Angliavandenilių klasifikacija ir bendrosios savybės

- Angliavandeniliai skirstomi į sočiuosius, nesočiuosius ir aromatinius.
- Angliavandenilių homologinė eilė yra tokia seka, kurios kiekvienas narys pailgėja grupe CH_2 .
- Visiems angliavandeniliams būdingos degimo reakcijos, per kurias išsiskiria daug energijos. Angliavandeniliams visiškai sudegus, susidaro vanduo ir anglies dioksidas.

Sotieji angliavandeniliai

- Angliavandeniliai, kurių anglies atomai viengubaisiais ryšiais sujungti į atvirąją grandinę, vadinami sočiaisiais angliavandeniliais, arba alkanais.
- Sočiuosiuose angliavandeniliuose visi anglies ir vandenilio atomai tarpusavyje sujungti sigma (σ) ryšiais.
- Sočiųjų angliavandenilių (alkanų) bendroji formulė yra $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.
- Sočiųjų angliavandenilių pavadinimai sudaromi pagal ilgiausios grandinės angliavandenilio pavadinimą, nurodant atšakų vietą, skaičių ir pavadinimą.
- Sotieji angliavandeniliai daugiausia gaunami perdirbant naftą.
- Sotieji angliavandeniliai yra chemiškai neaktyvūs, bet degūs.
- Stipriai kaitinami arba veikiami ryškios šviesos, sotieji angliavandeniliai reaguoja su halogenais. Šių reakcijų produktai – angliavandenilių halogeniniai dariniai.
- Sotiesiems angliavandeniliams būdingiausios pakaitų reakcijos (žymima raide S). Vykstant šioms reakcijoms halogeno atomas pakeičia vandenilio atomą (todėl jos vadinamos halogeninimo reakcijomis), pavyzdžiui,
$$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}.$$
- Sočiųjų angliavandenilių ir halogenų pakaitų reakcijos vyksta pagal radikalinių pakaitų reakcijos mechanizmą (žymima raidėmis S_R). Per šią reakciją susidaro aktyvios trumpalaikės dalelės – radikalai.
- Radikalai turi nesuporuotą elektroną. Šakotieji radikalai yra stabilesni, todėl su jais reakcijos vyksta greičiau ir susidaro daugiau šakotosios struktūros produktų.

Nesotieji angliavandeniliai

- Angliavandeniliai, kurių anglies atomai sujungti dvigubaisiais ar trigubaisiais ryšiais, vadinami nesočiaisiais.
- Nesotieji angliavandeniliai, sujungti dvigubuoju ryšiu, vadinami alkenais.
- Bendroji alkenų formulė yra C_nH_{2n} .
- Alkenų dvigubasis ryšys sudarytas iš vieno sigma (σ) ir vieno pi (π) ryšio.

1

2

3

4

5

1

2

3

4

5

- Benzino oktaninis skaičius nustatomas lyginant su etaloniniu heptano (oktaninis skaičius – 0) ir 2,2,4-trimetilpentano (oktaninis skaičius – 100) mišiniu.
- Kaitinamas ypatingomis sąlygomis, angliavandenilis gali izomerizuotis.
- Deginamas iškastinis kuras išskiria daug anglies(IV) oksido, kuris sukelia šiltnamio efektą.
- Iškastinį kurą gali atstoti atsinaujinančiosios energijos – saulės, vėjo, vandens – šaltiniai.

Praktinė užduotis

Etino gavimas ir savybių tyrimas

Jums reikės

Mėgintuvėlio; plastikinio butelio su kamščiu; gabalėlio kalcio karbido; 1 ml plastikinio švirkšto be stūmoklio; lanksčiojo plastikinio vamzdelio; stiklinio arba kito nedegaus antgalio; 100 ml distiliuoto vandens; 2 ml praskiesto vandeninio kalio permanganato tirpalo; laboratorinio stovo su laikikliu; degtukų.

Tyrimo žingsniai

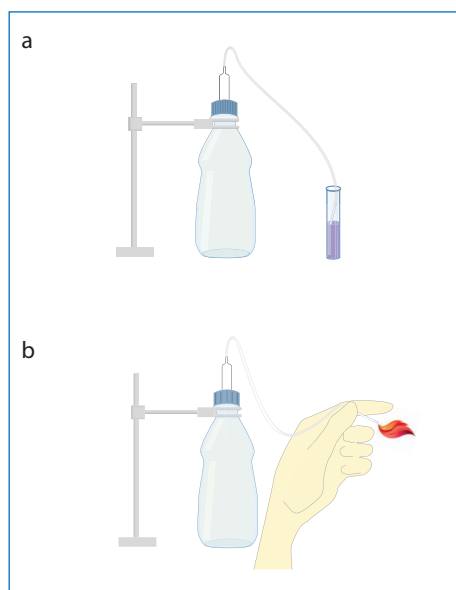
1. Butelio kamštelyje pragręžkite tokio skersmens angą, kad į ją galėtumėte tamptai įstatyti plastikinį švirkštą.
2. Įstatykite į kamštelį švirkštą antgaliu į viršų, taip, kad nebūtų dujų nuotėkio. Galimas nuotėkio vietas užklijuokite plastilinu.
3. Ant švirkšto antgalio užmaukite vieną lanksčiojo vamzdelio galą, o prie kito vamzdelio galo pritvirtinkite stiklinį ar kitą nedegų antgalį.
4. Plastikinį butelį įtvirtinkite stovė.
5. Į butelį įpilkite distiliuoto vandens ir įmeskite gabalėlį kalcio karbido. Iš karto užsukite kamštelį.
6. Prasidėjus reakcijai stiklinį antgalį įmerkite į mėgintuvėlį su praskiestu kalio permanganato tirpalu (1 pav., a).
7. Stebėkite tirpalo spalvos pokyčius. Paaiškinkite, ką rodo šis testas.
8. Ištraukite vamzdelį iš mėgintuvėlio ir padekite ištekančias dujas (1 pav., b).

Parašykite šių reakcijų lygtis:

a) kalcio karbido reakcijos su vandeniu;

b) nesočiųjų junginių (pavyzdžiui, etino) reakciją su vandeniniu kalio permanganato tirpalu;

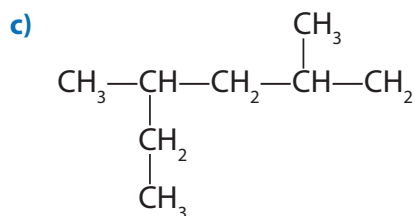
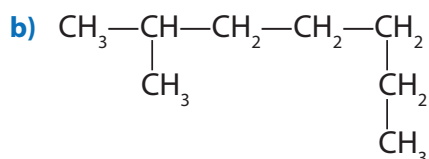
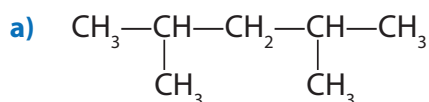
c) etino degimo.



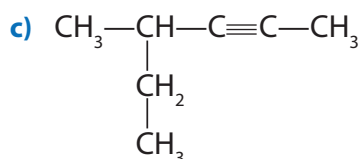
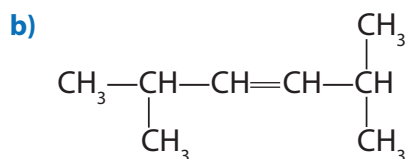
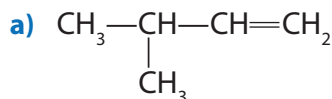
1 pav. Prietaisas etinui gauti

Papildomos užduotys

- Parašykite toliau nurodytos sandaros sočiųjų angliavandenilių molekulinės formules:
a) 12 anglies atomų; **b)** 14 anglies atomų; **c)** 24 anglies atomų.
- Parašykite šių junginių sutrumpintąsias struktūrines ir skeletines formules:
a) 3-metilheksano; **b)** 3-etilheptano; **c)** 2,2,3-trimetilpentano.
- Parašykite pateiktų junginių molekulinės formules, skeletines formules ir pavadinimus:



- Parašykite radikalinės pakaitų reakcijos, kuriai vykstant ultravioletinės šviesos paveiktas etanas reaguoja su bromu, mechanizmą.
- Tarkime, kad benzinas yra oktano izomerų mišinys. Jo tankis lygus 0,7 g/cm³. Apskaičiuokite, kokio tūrio (STP) deguonies reikės 16,3 cm³ tokio benzino sudeginti.
- 2-metilpropano degimo produktai paveikti bario hidroksido tirpalo pertekliumi. Susidarė 3,94 g baltų nuosėdų. Apskaičiuokite, koks tūris (STP) 2-metilpropano buvo sudegintas.
- Parašykite pateiktų junginių molekulinės formules ir pavadinimus:



1

2

3

4

5