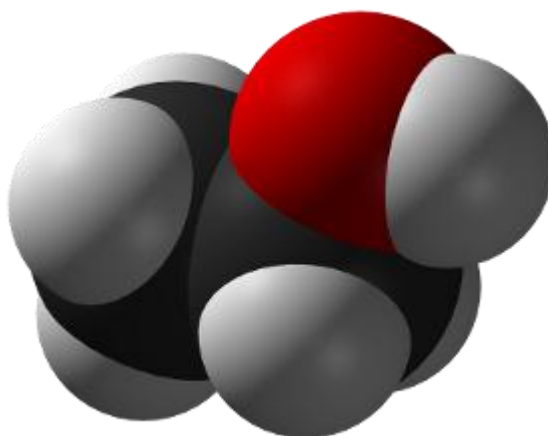


**ФАКУЛЬТЕТ ВІЙСЬКОВОЇ ПІДГОТОВКИ ІМЕНІ ВЕРХОВНОЇ РАДИ
УКРАЇНИ НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

О. І. Новіков, С. Ю. Петрухін

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ



Факультет військової підготовки імені Верховної Ради України
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

О.І. Новіков, С.Ю. Петрухін

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Харків
2017

ББК 68.51 я 73
Н73

*Затверджено вченою
радою факультету
як навчальний посібник*

Рецензенти:

доктор хім. наук, професор, Харківський національний університет імені
В. Н. Каразіна А. О. Дорошенко;
канд. хім. наук, доцент, факультет військової підготовки НТУ “ХПІ”
В. В. Дядченко.

Новіков О.І.

Н73 Органічна хімія: Навчальний посібник. / О. І. Новіков, С. Ю. Петрухін. – Х.:
ФВП НТУ “ХПІ”, 2017. – 320 с.

У навчальному посібнику викладено матеріал з питань будови та реакційної здатності сполук Карбону з іншими хімічними елементами, такими як Гідроген, Нітроген, Оксиген, Сульфур, галогени та ін. – вуглеводні та їх різноманітні функціональні похідні, методів синтезу цих сполук, а також напрямків їх практичного застосування.

Навчальний посібник призначений для курсантів факультету військової підготовки НТУ “ХПІ” за спеціальністю “Забезпечення військ (сил)” і забезпечує майбутньому фахівцю військ радіаційного, хімічного та біологічного захисту можливість засвоєння дисциплін професійно-спеціальної підготовки.

ББК 68.51 я 73

© О. І. Новіков, С. Ю. Петрухін 2017
© ФВП НТУ “ХПІ”, 2017

Зміст

Перелік скорочень і умовних позначень	9
Передмова	10
1. Будова, класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук	11
1.1. Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук....	11
1.2. Способи зображення органічних молекул.....	13
1.3. Класифікація органічних сполук.....	14
1.4. Номенклатура та ізомерія органічних сполук.....	18
Контрольні завдання.....	24
2. Електронні уявлення в органічній хімії	25
2.1. Типи хімічних зв'язків.....	25
2.1.1. Іонний зв'язок.....	25
2.1.2. Ковалентний зв'язок.....	26
2.1.3. Водневий зв'язок.....	28
2.2. Основні характеристики ковалентного зв'язку.....	29
2.3. Механізми і типи органічних реакцій, взаємний вплив атомів у молекулі.....	32
2.3.1. Типи механізмів реакцій.....	32
2.3.2. Класифікація органічних реакцій за типом перетворень органічних сполук.....	33
2.3.3. Нуклеофільні й електрофільні реагенти.....	34
2.3.4. Проміжні активні частинки.....	35
2.3.5. Індукційний ефект.....	36
2.3.6. Мезомерний ефект.....	37
2.3.7. Ефект над спряження.....	39
Контрольні завдання.....	40
3. Алкани	43
3.1. Номенклатура та ізомерія.....	43
3.2. Методи одержання.....	49
3.2.1. Промислові методи одержання.....	49
3.2.2. Лабораторні методи одержання.....	50
3.3. Хімічні властивості.....	51
3.3.1. Реакції заміщення.....	51
3.3.2. Загальна уява про радикально-ланцюговий механізм реакцій заміщення.....	53
3.3.3. Реакції розщеплення.....	54
3.3.4. Крекінг алканів.....	56
3.4. Екологічні питання.....	57
Контрольні завдання.....	58
4. Алкени та алкадієни	60
4.1. Номенклатура та ізомерія алкенів.....	60
4.2. Методи одержання алкенів.....	62
4.2.1. Промислові методи одержання.....	62

4.2.2. Лабораторні методи одержання.....	62
4.3. Хімічні властивості.....	63
4.3.1. Реакції приєднання.....	64
4.3.2. Окиснення алкенів.....	67
4.3.3. Реакції полімеризації.....	68
4.3.4. Реакції заміщення.....	69
4.4. Загальна характеристика алкадієнів.....	70
4.4.1. Методи одержання.....	72
4.4.2. Хімічні властивості.....	73
4.4.2.1. Реакції приєднання.....	73
4.4.2.2. Дієновий синтез.....	74
4.4.2.3. Полімеризація алкадієнів.....	74
4.5. Екологічні питання.....	76
Контрольні завдання.....	77
5. Алкіни.....	79
5.1. Методи одержання.....	80
5.1.1. Промислові методи одержання.....	80
5.1.2. Лабораторні методи одержання.....	80
5.2. Хімічні властивості.....	81
5.2.1. Реакції приєднання.....	82
5.2.1.1. Електрофільне приєднання.....	82
5.2.1.2. Нуклеофільне приєднання.....	83
5.2.2. Реакції заміщення.....	84
5.2.3. Реакції окиснення та відновлення.....	85
5.2.4. Полімеризація алкінів.....	85
5.3. Екологічні питання.....	86
Контрольні завдання.....	87
6. Одноядерні арени.....	88
6.1. Особливості будови бензолу.....	88
6.2. Номенклатура та ізомерія.....	91
6.3. Методи одержання.....	93
6.4. Хімічні властивості.....	95
6.4.1. Реакції електрофільного заміщення.....	95
6.4.2. Реакції приєднання.....	98
6.4.3. Реакції окиснення.....	98
6.5. Правила орієнтації для моно- та двозаміщених аренів.....	99
6.5.1. Правила орієнтації для монопохідних аренів.....	99
6.5.2. Правила орієнтації для двозаміщених аренів.....	100
6.6. Екологічні питання.....	101
Контрольні завдання.....	102
7. Багатоядерні арени з ізольованими бензольними ядрами.....	103
7.1. Біфеніл та його похідні.....	104
7.2. Дифенілметан.....	105
7.3. Трифенілметан.....	106
8. Багатоядерні арени з конденсованими бензольними ядрами.....	112

8.1. Нафтаден.....	112
8.2. Методи одержання.....	113
8.3. Хімічні властивості.....	113
8.3.1. Реакції електрофільного заміщення.....	113
8.3.2. Реакції приєднання.....	116
8.3.3. Окиснення.....	117
8.4. Правила орієнтації заміщення в нафтаденовому ядрі.....	117
8.5. Антрацен.....	120
8.5.1. Методи одержання.....	120
8.5.2. Хімічні властивості.....	121
8.6. Фенатрен.....	123
8.7. Екологічні питання.....	125
Контрольні завдання.....	126
9. Галогенопохідні вуглеводнів.....	128
9.1. Методи одержання галогеналканів.....	131
9.2. Хімічні властивості галоген алканів.....	132
9.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення.....	132
9.2.1.1. Реакція нуклеофільного заміщення мономолекулярна.....	133
9.2.1.2. Реакція нуклеофільного заміщення бімолекулярна.....	133
9.2.1.3. Інші реакції нуклеофільного заміщення.....	134
9.2.2. Реакції заміщення галогену металами.....	135
9.2.3. Реакції відщеплення (елімінування).....	136
9.2.3.1. Реакції відщеплення мономолекулярна.....	136
9.2.3.2. Реакції відщеплення бімолекулярна.....	137
9.3. Полігалогенопохідні алканів.....	137
9.3.1. Окремі представники.....	138
9.4. Ненасичені галогенопохідні.....	139
9.4.1. Методи одержання.....	140
9.4.2. Хімічні властивості.....	140
9.5. Ароматичні галогенопохідні.....	141
9.5.1. Методи одержання галогенаренів.....	142
9.5.2. Хімічні властивості галогенаренів.....	144
9.5.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення.....	144
9.5.2.2. Реакції електрофільного заміщення.....	146
9.5.2.3. Реакції метилування.....	146
9.6. Екологічні питання.....	146
Контрольні завдання.....	147
10. Гідроксипохідні вуглеводнів.....	151
10.1. Спирти.....	151
10.1.1. Номенклатура та ізомерія.....	152
10.1.2. Методи одержання насичених спиртів.....	155
10.1.3. Методи одержання ароматичних спиртів.....	157
10.1.4. Хімічні властивості.....	158
10.1.4.1. Реакції з розщепленням О–Н-зв'язку.....	158
10.1.4.2. Реакції з розщепленням С–О-зв'язку.....	160

10.2. Ненасичені одноатомні спирти.....	162
10.3. Феноли.....	163
10.3.1. Номенклатура та ізомерія.....	164
10.3.2. Методи одержання.....	165
10.3.3. Хімічні властивості.....	166
10.3.3.1. Реакції фенольного гідроксилу.....	166
10.3.3.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі.....	168
10.3.3.3. Реакції відновлення і окиснення.....	172
10.4. Екологічні питання.....	172
Контрольні завдання.....	173
11. Прості ефіри.....	176
11.1. Методи одержання.....	178
11.2. Хімічні властивості.....	179
Контрольні завдання.....	180
12. Альдегіди та кетони.....	182
12.1. Методи одержання.....	184
12.2. Хімічні властивості.....	187
12.2.1. Реакції нуклеофільного приєднання.....	187
12.2.1.1. Реакції простого приєднання.....	188
12.2.1.2. Приєднання-відщеплення.....	190
12.2.1.3. Приєднання карбонових нуклеофілів.....	191
12.2.2. Реакції конденсації.....	192
12.2.3. Реакції заміщення.....	195
12.2.4. Реакції окиснення.....	196
12.2.5. Реакції полімеризації.....	197
12.3. Ненасичені альдегіди і кетони.....	197
Контрольні завдання.....	198
13. Карбонові кислоти.....	203
13.1. Монокарбонові насичені кислоти.....	203
13.1.1. Методи одержання.....	204
13.1.2. Хімічні властивості.....	205
13.2. Монокарбонові ненасичені кислоти.....	210
13.2.1. Методи одержання.....	211
13.2.2. Хімічні властивості.....	213
13.3. Ароматичні карбонові кислоти.....	214
13.3.1. Методи одержання.....	215
13.3.2. Хімічні властивості.....	216
13.4. Дикарбонові насичені та ненасичені кислоти.....	217
13.4.1. Методи одержання.....	218
13.4.2. Хімічні властивості.....	219
Контрольні завдання.....	221
14. Нітрогеновмісні сполуки.....	224
14.1. Нітросполуки.....	224
14.1.1. Методи одержання.....	226

14.1.2. Хімічні властивості.....	228
14.2. Аміни.....	233
14.2.1. Методи одержання.....	235
14.2.2. Хімічні властивості.....	237
14.3. Екологічні питання.....	244
Контрольні завдання.....	244
15. Гідрокси- й оксокислоти.....	250
15.1. Гідроксикислоти.....	250
15.1.1. Методи одержання.....	252
15.1.2. Хімічні властивості.....	255
15.2. Оксокислоти.....	259
15.2.1. Методи одержання.....	261
15.2.2. Хімічні властивості.....	262
Контрольні завдання.....	263
16. Амінокислоти.....	267
16.1. Методи одержання.....	268
16.2. Хімічні властивості.....	270
Контрольні завдання.....	274
17. Гетероциклічні сполуки.....	277
17.1. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом.....	279
17.1.1. Фуран і його похідні.....	280
17.1.1.1. Методи одержання.....	280
17.1.1.2. Хімічні властивості.....	281
17.1.2. Тіофен і його похідні.....	283
17.1.2.1. Методи одержання.....	283
17.1.2.2. Хімічні властивості.....	283
17.1.3. Пірол і його похідні.....	285
17.1.3.1. Методи одержання.....	285
17.1.3.2. Хімічні властивості.....	286
17.2. Конденсовані гетероцикли з одним гетероатомом.....	290
17.2.1. Індол.....	290
17.2.1.1. Методи одержання.....	290
17.2.1.2. Хімічні властивості.....	291
17.3. П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами.....	293
17.3.1. Піразол.....	293
17.3.2. Імідазол.....	296
17.4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.....	296
17.4.1. Піридин.....	296
17.4.1.1. Одержання піридину та його гомологів.....	297
17.4.1.2. Хімічні властивості.....	299
17.4.2. Хінолін.....	303
17.4.2.1. Методи одержання.....	303
17.4.2.2. Хімічні властивості.....	304
17.4.3. Акридин.....	306
17.5. Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами.....	307

17.5.1. Піридазин.....	308
17.5.2. Піримідин.....	308
17.5.3. Піразин.....	310
17.6. Конденсовані нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки.....	311
17.6.1. Пурін та його похідні.....	311
Контрольні завдання.....	313
Контрольні завдання з підвищеним рівнем складності.....	317
Список використаної літератури.....	319

Перелік скорочень і умовних позначень

АО	–	атомна орбіталь;
АТФ	–	аденозинтрифосфат;
БСК	–	бутадієнстирольний каучук;
ГДК	–	гранично допустима концентрація;
ГМДА	–	гексаметилендіамін;
ГХЦГ	–	гексахлороциклогексан;
ЕА	–	електроноакцепторні;
ЕД	–	електронодонорні;
ІДП-1	–	індивідуальний дегазаційний пакет;
ІТ	–	індикаторна трубка;
КПЗ	–	комплекс із перенесенням заряду;
МО	–	молекулярні орбіталі;
НК	–	натуральний каучук;
НПД	–	нервово-паралітичної дії;
ОР	–	отруйна речовина;
ПАР	–	поверхнево-активні речовини;
ПВА	–	полівенілацетат;
ПХЛ	–	польова хімічна лабораторія;
РД-А	–	дегазуюча рецептура;
СЖК	–	синтетичні жирні кислоти;
СК	–	синтетичний каучук;
СКБ	–	синтетичний каучук бутадієновий;
ТГФ	–	тетрагідрофуран;
ТЕН	–	тетранітрат пентаеритриту;
ТЕС	–	тетраетилсвинець;
УФ	–	ультрафіолет;
ФОР	–	фосфорорганічна речовина;
ФОС	–	фосфорорганічна сполука;
ФТЗ	–	фітотоксична зброя;
ФФС	–	фенолформальдегідні смоли;
ЦНС	–	центральна нервова система;
Alk	–	алкіл;
Ar	–	арил;
Hal	–	галоген;
h ν	–	ультрафіолетове опромінення;
IUPAC	–	міжнародна спілка чистої і прикладної хімії;
LD ₅₀	–	смертельна токсодоза;
NBS	–	N-бромосукцинімід;
Ph	–	феніл.

Передмова

Основою для навчального посібника став курс лекцій з органічної хімії, який читався на кафедрі хімії та бойових токсичних хімічних речовин факультету військової підготовки Національного технічного університету “ХПІ” для курсантів, які навчаються за спеціальністю “Забезпечення військ (сил)”.

Необхідність видання навчального посібника “Органічна хімія” пов’язана з тим, що були внесені зміни у навчальний план і відповідно у програму навчальної дисципліни.

Перевагою видання, з точки зору авторів, є те, що класичні розділи органічної хімії (способи добування сполук, фізичні та хімічні властивості, теоретичні питання будови та реакційної здатності органічних сполук,) доповнені екологічними питаннями, проблемами токсичних властивостей та методів визначення деяких токсичних органічних речовин у повітрі та розчинах.

Навчальний посібник побудовано за класичною схемою викладання – теоретичні основи будови та реакційної здатності органічних сполук, аліфатичні й ароматичні вуглеводні та їх функціональні похідні, гетероциклічні сполуки. Під час висвітлення основних типів реакцій значну увагу приділено їх теоретичному обґрунтуванню, будові органічних сполук, механізмам основних процесів, промисловим і лабораторним методам отримання основних органічних сполук.

Невід’ємною частиною навчального посібника є контрольні завдання, що необхідні для перевірки набутих знань.

Високий рівень знань із цього предмету забезпечує майбутньому фахівцю можливість засвоєння наступних військових дисциплін професійно-спеціальної підготовки.

Тому до навчального посібника автори намагалися надати тільки необхідний для засвоєння курсантами матеріал і такий, який сприяє формуванню їх базової підготовки із даної дисципліни.

1. Будова, класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук

1.1. Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук

Органічна хімія – це хімія сполук Карбону. Також органічну хімію можна визначити як хімію вуглеводнів та їх похідних. Вуглеводні – це прості органічні сполуки, що містять тільки атоми Карбону та Гідрогену.

Виникнення перших теорій про будову органічних сполук припадає на аналітичний період історії органічної хімії. На початку ХІХ ст. досліджуючи органічні сполуки, хіміки звернули увагу на те, що в ряді хімічних перетворень окремі групи атомів, так звані радикали, в незміненому вигляді переходять з одної речовини в іншу (1815 р., Ж. Гей-Люссак; 1832 р., Ф. Велер і Ю. Лібіх). На підставі створеної у 1812 р. Є. Я. Берцеліусом електрохімічної теорії, яка стверджувала, що всі хімічні сполуки побудовані з електропозитивних і електронегативних атомів або атомних груп, утримуваних за рахунок електростатичних сил, низка вчених створили першу теорію в органічній хімії – **теорію радикалів** (Ю. Лібіх, Ф. Велер, Є. Я. Берцеліус).

Автори цієї теорії вважали, що оскільки радикали не змінюються за хімічних перетворень, то подібно до того, як неорганічні речовини складаються з атомів, органічні – складаються з радикалів.

У 1833–1834 рр. французький хімік Ж. Дюма, вивчаючи дію хлору на органічні сполуки, встановив, що в органічних радикалах атоми Гідрогену можуть заміщуватись на хлор, тобто радикал може змінюватись. Ці дослідження завдали нищівного удару по теорії радикалів.

У 40-х роках ХІХ ст. теорію радикалів змінила більш досконала **теорія типів**, засновником якої є французький хімік Ш. Жерар. На відміну від теорії радикалів, яка акцентує увагу в хімічних перетвореннях на незмінній частині молекули — радикалів, теорія типів з'явилась у результаті узагальнення спостережень за змінною частиною молекули (сьогодні ми називаємо її функціональною групою). Ці спостереження покладено в основу класифікації органічних сполук за типами хімічних перетворень. Первісно були виділені аналоги (типи) води, хлороводню, амоніаку, водню, потім з'явився тип метану:

Тип води	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}$ вода	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}$ етиловий спирт	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}} \right\} \text{O}$ діетиловий етер
Тип хлороводню	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}} \right\}$ хлороводень	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix}} \right\}$ метилхлорид	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}} \right\}$ етилхлорид
Тип амоніаку	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{N}$ амоніак	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{N}$ метиламін	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{N}$ диметиламін
Тип водню	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\}$ водень	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\}$ метан	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\}$ етан

Наведені типові формули доводять, наприклад, що в разі заміщення в молекулі води одного атому Гідрогену на залишок C_2H_5 утворюється етиловий спирт, двох – діетиловий етер і т. д.

До середини XIX ст. унаслідок накопичення великого експериментального матеріалу теорія типів уже не була спроможною пояснити багато фактів. Намагаючись урятувати теорію, її прихильники вводили нові типи. Часто одна й та ж сполука належала до декількох типів і позначалася різними типовими формулами.

Для подальшого розвитку органічної хімії потрібна була нова, більш досконала теорія. Створення такої теорії, що заклала наукові основи органічної хімії, належить О. М. Бутлерову. Використавши відкриття німецького хіміка Ф. Кекуле про чотиривалентність атому Карбону (1857 р.) та шотландського хіміка А. Купера про здатність атомів Карбону з'єднуватись у довгі ланцюги (1858 р.), Бутлеров створив **теорію хімічної будови** органічних сполук, основні принципи якої виклав у доповіді “Про теорію хімічної будови” на міжнародному з'їзді природознавців і лікарів у Шпейєрі 19 вересня 1861 року.

Основні положення теорії хімічної будови полягають у такому:

1. Атоми, що входять до складу молекули органічних сполук, зв'язані між собою в суворо визначеному порядку, згідно з їх валентністю. Послідовність зв'язування атомів у молекулі називається хімічною будовою.

2. Властивості речовини залежать не тільки від того, які атоми та в якій кількості входять до складу її молекули, але й від того, в якій послідовності вони зв'язані між собою, тобто від хімічної будови молекули.

3. Атоми або групи атомів, що утворюють молекулу, як зв'язані безпосередньо, так і зв'язані через інші атоми, взаємно впливають одні на інших, від чого залежить реакційна здатність молекули.

4. Вивчаючи реакційну здатність речовини, можна встановити її будову, і навпаки, за будовою речовини можна розмірковувати про її властивості.

Теорія хімічної будови Бутлерова дозволила не лише систематизувати накопичений на той час в органічній хімії величезний матеріал, але й передбачити існування нових сполук; а також вказати шлях їх одержання. За важливістю її можна порівняти з періодичною системою Д. І. Менделєєва. Блискучим підтвердженням теорії було одержання в 1867 р. Бутлеровим передбаченого ним ізобутану.

Теорія хімічної будови Бутлерова є найважливішою частиною теоретичного фундаменту органічної хімії. Свій подальший розвиток вона одержала в працях учня О. М. Бутлерова – В. В. Марковнікова, який установив закономірності взаємного впливу атомів у молекулах.

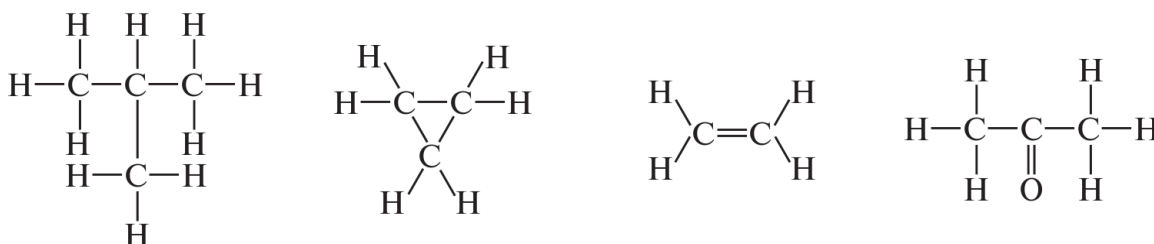
У 1874 р. теорію хімічної будови доповнила теорія просторового розташування атомів у молекулах (стереохімічна теорія). Автори цієї теорії голандський хімік Я. Вант-Гофф і французький хімік Ж. Ле-Бель незалежно один від одного дійшли висновку про тетраедричну напрямленість зв'язків атому Карбону в просторі (чотири валентності атома Карбону напрямлені до кутів тетраедра, в центрі якого знаходиться атом Карбону).

Подальшому розвитку теорії хімічної будови сприяло впровадження в органічну хімію електронних уявлень. У 1916 р. американським ученим Г. Льюїсом була запропонована електронна теорія хімічного зв'язку (так звана теорія електронних пар), згідно з якою хімічний зв'язок в органічних сполуках представлено парою електронів, виділених по одному кожним з атомів, що зв'язуються. Окрім цього, Льюїс висловив припущення, що електронна пара, яка бере участь в утворенні хімічного зв'язку, може зміщуватись до одного з атомів. Ця думка виявилась надзвичайно важливою і була покладена в основу теорії електронних зміщень. У працях Р. Робінсона (1922 р.), а пізніше К. Інгольда (1926–1934 рр.) були впроваджені й розвинуті уявлення про зміщення електронів у простих зв'язках (індуктивний ефект) і кратних (мезомерний ефект). Теорія електронних зміщень широко розповсюджувалася в органічній хімії, оскільки вона дозволяла встановити залежність між електронною будовою та реакційною здатністю органічних сполук.

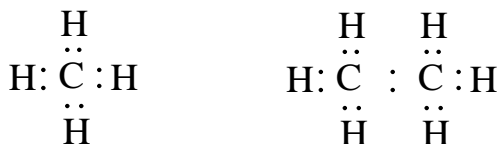
1.2. Способи зображення органічних молекул

Структурна формула.

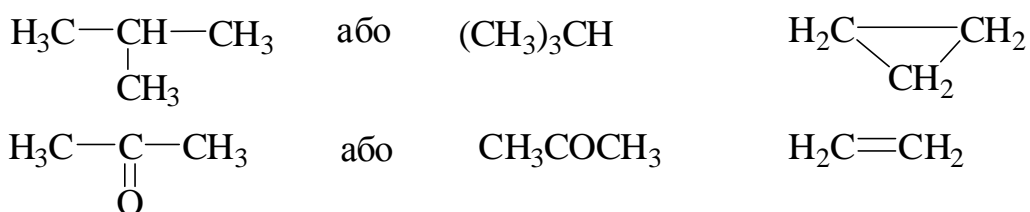
Структурна (графічна) формула відображає природу атомів, що входять до складу молекули, їх кількість та послідовність зв'язування, а також тип зв'язку між ними. Хімічні зв'язки у структурній формулі умовно прийнято позначати валентною рисою:



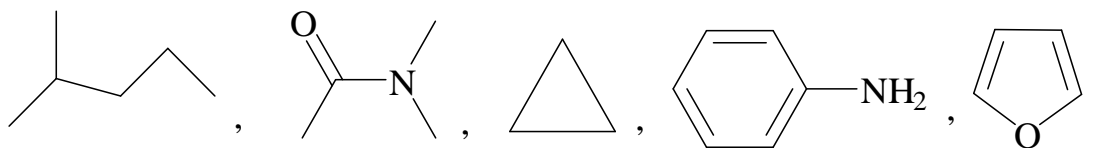
Валентний штрих, який використовується в структурних формулах, відповідає парі електронів. Якщо замість валентних рисок у структурних формулах використовувати дві крапки, що відповідають парі електронів, то ми отримаємо електронні формули:



Для зручності запису часто використовують скорочену структурну формулу, в якій частина зв'язків не позначається, а наводяться лише ті, які необхідні для однозначного описування структури молекули:



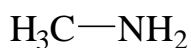
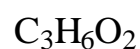
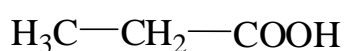
Існує також спрощений спосіб написання структурних формул, який полягає у тому, що карбоновий скелет молекули зображають тільки за допомогою валентних зв'язків без позначення атомів Карбону та зв'язків С—Н:



Цей спосіб широко використовується для зображення молекул карбоциклічних і гетероциклічних сполук.

Молекулярна формула.

Молекулярна (брутто-) формула показує, які атоми та в якій кількості входять до складу молекули, наприклад структурна і молекулярна формули пропанової кислоти та метиламіну:



структурна формула

молекулярна формула

Під час складання молекулярної формули передусім указують кількість атомів Карбону і Гідрогену, а потім в алфавітному порядку (за лат. назвами елементів) кількість решти елементів, що входять до складу молекули. Наприклад, для хлороцтової кислоти $\text{C}_1\text{H}_2\text{ClO}_2$ молекулярна формула має вигляд – $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$.

На відміну від структурних формул, молекулярні формули не дають однозначної відповіді про будову речовини. Одній і тій самій молекулярній формулі можуть відповідати дві та більше сполук. Так, молекулярну формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ має етиловий спирт – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і диметиловий етер – $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$.

З наведених варіантів зображення молекул ширше застосовують структурні формули, що дозволяють за допомогою певної символіки показати розподіл електронної густини у молекулі, виділити реакційні центри й описати можливий механізм реакції. Недоліком структурних формул є та обставина, що вони не відображають дійсного розташування атомів у просторі. Більш повне уявлення про будову молекул дають стереохімічні формули та молекулярні моделі.

1.3. Класифікація органічних сполук

Дамо визначення самому поняттю “класифікація” в широкому розумінні цього слова.

Класифікація – науковий метод, який полягає в роз'єднанні всього різноманіття об'єктів і подальшим їх об'єднанням у групи на основі якої-небудь ознаки.

Важливішими класифікаційними ознаками органічних сполук є будова карбонового ланцюга та природа функціональної групи.

Класифікація за будовою карбонового ланцюга.

Залежно від структури карбонового скелета органічні сполуки класифікують таким чином:

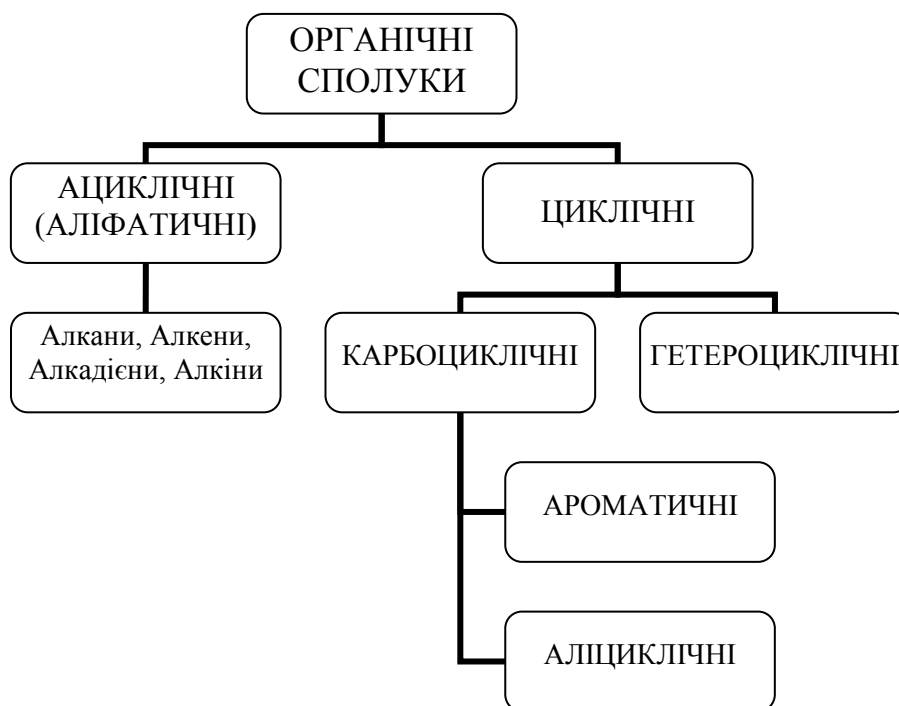
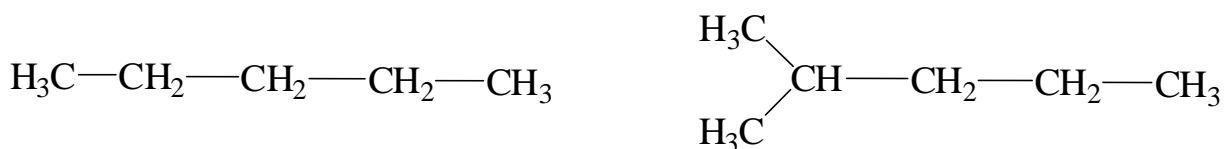
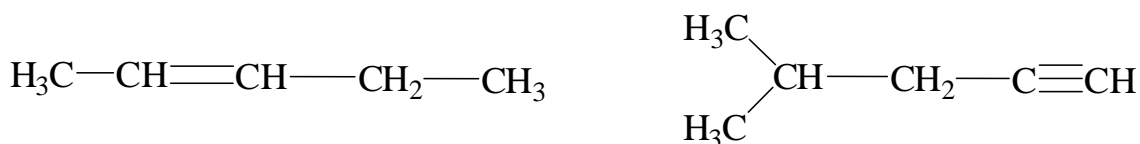


Рис. 1.1. Схема класифікації органічних сполук

Усі органічні сполуки бувають двох типів: ациклічні та циклічні. До ациклічних сполук (їх ще називають аліфатичними) відносять речовини з відкритим (незамкнутим) ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули розрізняють насичені й ненасичені аліфатичні сполуки. Насичені містять тільки прості карбон-карбонів зв'язки, ненасичені мають кратні (подвійні та потрійні) карбон-карбонів зв'язки:

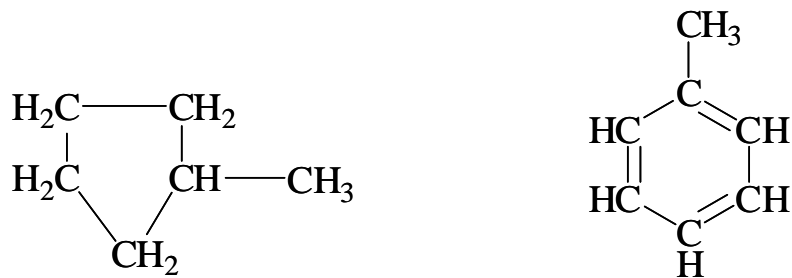


насичені аліфатичні сполуки



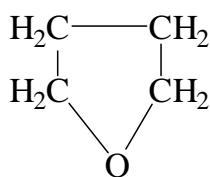
ненасичені аліфатичні сполуки

Циклічні органічні сполуки містять у своїй структурі замкнуті ланцюги атомів – цикли. Залежно від природи атомів, що входять у цикл, їх поділяють на карбоциклічні й гетероциклічні. У молекулах карбоциклічних сполук цикли складаються лише з атомів Карбону:

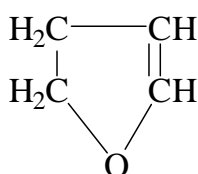


карбоциклічні сполуки

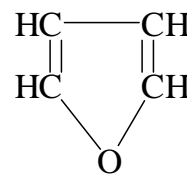
У гетероциклічних сполуках цикли поряд з атомами Карбону містять атоми інших елементів (найчастіше N, O, S). Гетероциклічні сполуки можуть бути насиченими, ненасиченими й ароматичними:



насичений
гетероцикл



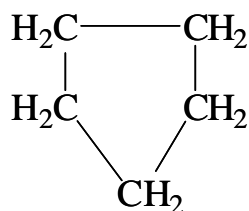
ненасичений
гетероцикл



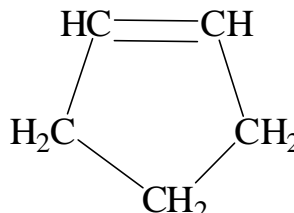
ароматичний
гетероцикл

Група карбоциклів об'єднує два ряди органічних сполук, які суттєво різняться за хімічними властивостями – аліциклічні й ароматичні.

До аліциклічних сполук належить ряд карбоциклів, що не мають ароматичного характеру. Аналогічно аліфатичним за ступенем насиченості аліциклічні сполуки розподіляють на насичені й ненасичені:

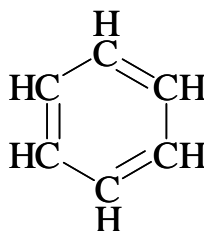


насичена аліциклічна
сполука



ненасичена аліциклічна
сполука

Для ароматичних сполук характерна наявність ароматичної системи. Родоначальником ароматичних сполук є бензен (бензол):



У межах кожного з названих рядів органічні сполуки розподіляються за класами. Сполуки, молекули яких складаються лише з атомів Карбону і Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. У разі заміщення у вуглеводнях одного або декількох атомів Гідрогену на функціональну групу утворюються інші класи органічних сполук.

Класифікація за природою функціональної групи.

Функціональна група – структурний фрагмент молекули, що визначає її хімічні властивості. Наприклад, властивості карбонових кислот визначаються, головним чином, наявністю карбоксильної групи —COOH, спиртів – наявністю гідроксилу —OH і т. д. За природою функціональної групи розрізняють різноманітні класи органічних сполук, основні з яких наведені в таблиці 1.1.

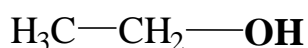
Таблиця 1.1

Класифікація органічних сполук

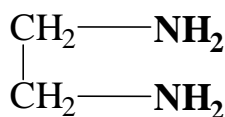
Клас сполук	Загальна формула	Клас сполук	Загальна формула
Алкани		Карбонові кислоти	
Алкени		Ангідриди карбонових кислот	
Алкіни		Аміди карбонових кислот	
Алкадієни		Естери	
Арени		Нітрили	$R-C\equiv N$
Галогенопохідні	$R-Hal$ (F, Cl, Br, I)	Сульфокислоти	$R-SO_3H$
Спирти і тіоспирти	$R-OH$; $R-SH$	Нітросполуки	$R-NO_2$
Феноли		Аміни	$R-NH_2$
Етери і тіоетери	$R-O-R_1$; $R-S-R_1$	Гідрокси- та оксокислоти	
Альдегіди		Амінокислоти	
Кетони	$R-C(=O)-R_1$	Гетероциклічні сполуки	

За кількістю і однорідністю функціональних груп органічні сполуки поділяють на монофункціональні, поліфункціональні та гетерофункціональні.

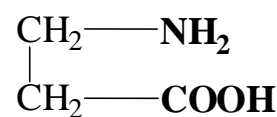
Монофункціональні містять одну функціональну групу, поліфункціональні – декілька однакових, а гетерофункціональні – декілька різних груп:



монофункціональна
сполука



поліфункціональна
сполука



гетерофункціональна
сполука

Сполуки певних класів об'єднуються у гомологічні ряди. **Гомологічний ряд** – це ряд сполук, в якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на групу $-CH_2-$, яка називається гомологічною різницею.

Наприклад, сполуки, що утворюють клас насичених одноатомних спиртів, можна розташувати у вигляді гомологічного ряду:

CH_3OH – метанол; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – етанол; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – пропанол; $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ – бутанол тощо.

Усі класи органічних сполук тісно взаємопов'язані. Існує багато шляхів переходу від одних класів до інших через перетворення функціональних груп.

1.4. Номенклатура та ізомерія органічних сполук

Номенклатура органічних сполук складалась протягом усього періоду розвитку органічної хімії. В історичному аспекті слід виділити три основні номенклатурні системи: **тривіальну, раціональну і міжнародну (ІЮПАК).**

Тривіальна номенклатура

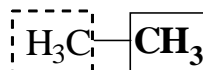
Перші назви, які давали органічним сполукам, були випадкові. Вони, як правило, відображали способи одержання речовин (пірогалол – продукт піролізу галової кислоти), їх відмінні властивості (флюоресцеїн – флюоресціює) або природне джерело, з якого сполуки вперше виділялись (мурашина кислота, цитринова тощо). Такі назви складають тривіальну номенклатуру. Тривіальні назви органічних сполук міцно вкоренилися і багато з них понині є загальновизнаними. Особливо широко їх використовують у хімії природних і гетероциклічних сполук.

Раціональна номенклатура

Це перша номенклатура, за якою почали враховувати у назві речовини її будову. В основі раціональних назв використовується принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди. За раціональною номенклатурою усі речовини у певному гомологічному ряді розглядаються як похідні найпростішого представника даного ряду, зокрема в алканів – метану в молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на радикали, які називають, починаючи з найменшого:



метан



метилметан

Однак для назв складних хімічних структур раціональна номенклатура виявилась непридатною.

Міжнародна номенклатура (ІЮПАК).

Номенклатура ІЮПАК передбачає декілька варіантів утворення назв органічних сполук, з яких найбільш широко використовуються замісниковий і радикало-функціональний.

Замісникова номенклатура. Утворюючи назви за замісничовою номенклатурою, органічні сполуки розглядають як похідні найпростіших вуглеводнів, у молекулі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів.

Складаючи назви за замісниковим варіантом номенклатури ІЮПАК передусім визначають, які функціональні групи входять до складу сполуки, і вибирають серед них старшу, якщо вона є. За наявності в сполуці однієї такої

групи вона вважається за старшу. У назві органічної речовини старша функціональна група позначається у суфіксі, а усі інші – у префіксі. Згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, деякі функціональні групи не розглядають за старшинством і позначають у назві завжди у префіксі (фтор-, хлор-, бром-, йод-, алкокси-, нітрито-, нітро-).

Після визначення старшої групи встановлюють так звану родоначальну структуру сполуки. Родоначальна структура – це структурний фрагмент молекули, що покладений в основу назви. В ациклічних сполуках родоначальною структурою є головний карбоновий ланцюг, у карбоциклічних і гетероциклічних – цикл.

За головний карбоновий ланцюг обирається той, який містить максимальне число функціональних груп, наведених у таблиці 1.2; кратних (подвійних і потрійних) зв'язків; атомів Карбону; замісників.

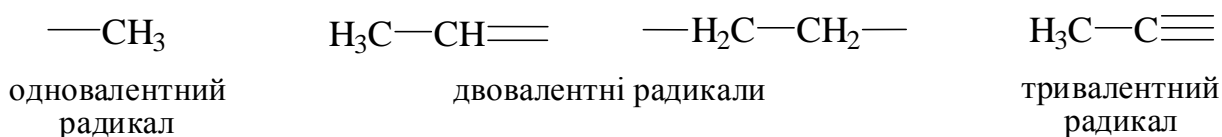
Таблиця 1.2

Головні функціональні групи за порядком зменшення старшинства

№ з/п	Клас сполук	Функціональна група	Позначення	
			у префіксі	у суфіксі
1	Карбонові кислоти	—COOH	Карбокси-	-ова кислота
2	Сульфонові кислоти	—SO ₂ OH (—SO ₃ H)	Сульфо-	сульфонова кислота
3	Естери (складні ефіри)	—COOR	R...оксикарбоніл-	-оат, R...карбоксилат
4	Аміди	—CONH ₂	Карбамоїл-	-карбоксамід
5	Нітрили	—C≡N	Ціано-	-карбонітрил -нітрил
6	Альдегіди	—CHO	Форміл- Оксо-	-карбальдегід -аль
7	Кетони	=C=O	Оксо-	-он
8	Спирти	—OH	Гідрокси-	-ол
9	Тіоли (тіоспирти)	—SH	Меркапто-	-тіол
10	Аміни	—NH ₂	Аміно-	-амін

Замісником називають будь-який атом або групу атомів, що не входять до родоначальної структури. Поняття “замісник” містить у собі функціональну групу й алкільний залишок (радикал).

Радикал є залишком молекули вуглеводню, що утворюється у результаті видалення одного або декількох атомів Гідрогену. Вільну валентність у радикалах означають рискою. За кількістю вільних валентностей розрізняють одно-, дво- і тривалентні алкільні залишки:



Визначивши родоначальну структуру, нумерують її атоми Карбону таким чином, щоб старша група дістала менший номер. Якщо сполука не має старшої групи, перевагу під час нумерації надають положенням кратних зв'язків, а за їх відсутності – замісникам.

Нарешті, складають назву сполуки в цілому, дотримуючись такої послідовності: спочатку вказують в алфавітному порядку функціональні групи, окрім старшої, та вуглеводневі радикали (префікс), потім – назву родоначальної структури (корінь), у кінці – кратні зв'язки і старшу функціональну групу (суфікс).

Радикало-функціональна номенклатура. Для деяких органічних сполук номенклатура ІЮПАК, поряд із замісником, передбачає радикало-функціональний варіант утворення назв. В основу цих назв покладено назву функціонального класу (ефір, кетон та ін.), якому передують назви вуглеводневих залишків, наприклад:



Ізомерія – явище, що полягає в існуванні сполук, однакових за якісним і кількісним складом (з однаковими молекулярними формулами), але різних за порядком зв'язування атомів у молекулі або розташуванням їх у просторі, а внаслідок цього, які мають різні фізичні й хімічні властивості.

Розрізняють два основних види ізомерії – структурну і просторову (стереоізомерію).

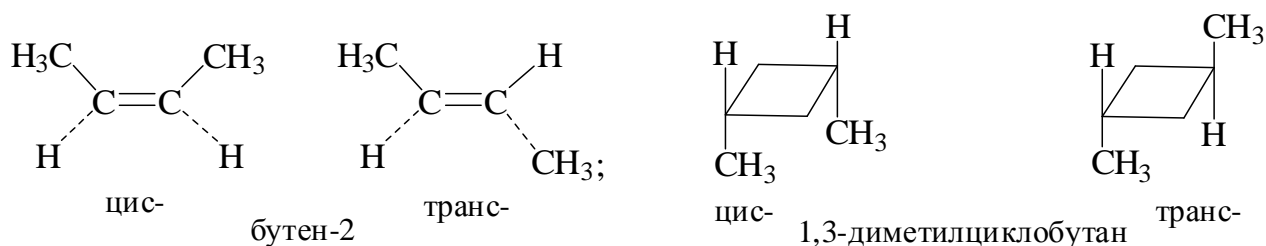
Структурна ізомерія поділяється на ізомерію карбонового скелета, ізомерію положення функціональних груп і ізомерію функціональних груп різної природи (див. табл. 1.3).

Просторова (стерео-) ізомерія поділяється на конформаційну та конфігураційну ізомерію (див. табл. 1.3). Конформаційна (поворотна) ізомерія обумовлена можливістю відносно вільного обертання атомів або груп атомів навколо простого σ -зв'язку, що характерно, наприклад, для алканів.

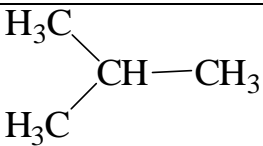

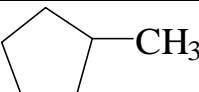
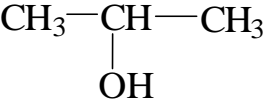
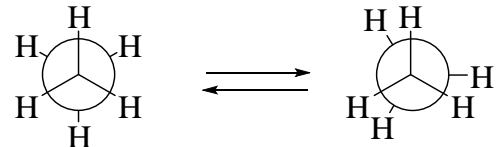
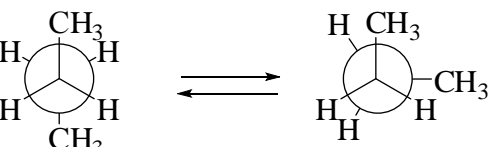
Конфігураційна ізомерія поділяється на геометричну та оптичну ізомерію.

Геометричними ізомерами називають речовини, що мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів у молекулах, але різне розташування замісників у просторі відносно площини подвійного зв'язку або площини циклу.

Ізомер, що має однакові групи з одного боку площини π -зв'язку або площини циклу, має назву *цис*-ізомер, а той, в якому однакові групи розміщені по різні боки – *транс*-ізомер:



Структурна і конформаційна ізомерія органічних сполук

Формула	Назва ізомера	Особливості ізомерів
Ізомерія карбонового ланцюга		
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Бутан	Ізомерія пов'язана із розгалуженням карбонового ланцюга
	Ізобутан (2-метилпропан)	
	Циклогексан	Ізомерія пов'язана із зміненням величини циклу
	Метилциклопентан	
Ізомерія положення функціональних груп		
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пропанол-1	Ізомерія пов'язана із положенням функціональної групи або ненасиченого зв'язку у карбоновому ланцюзі
	Пропанол-2	
$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$	Бутен-1	
$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3$	Бутен-2	
Ізомерія функціональних груп		
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$	Етилметиловий етер	Ізомерія пов'язана із різною природою функціональних груп
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пропанол-1	
Конформаційна ізомерія		
 <p>загальмована форма затулена форма</p>	Етан	Конформаційна ізомерія обумовлена обертанням (ротацією) атомів або окремих груп атомів навколо одинарних (σ -) зв'язків. Загальмована форма має мінімальну, а затулена – максимальну енергію відштовхування
 <p>анти-форми гош-</p>	<i>n</i> -Бутан	Якщо найбільш об'ємні замісники максимально віддалені один від одного, такі форми називаються <i>анти</i> -, а у іншому випадку <i>гош</i> -формами

Геометричні ізомери мають різні фізичні властивості (температури плавлення і кипіння, розчинність і т. д.), спектральні характеристики та хімічні властивості. Така відмінність у властивостях дозволяє доволі легко встановити їх конфігурацію за допомогою фізичних і хімічних методів.

Для характеристики оптичної ізомерії важливе значення мають такі поняття, як оптична активність і хіральність молекул.

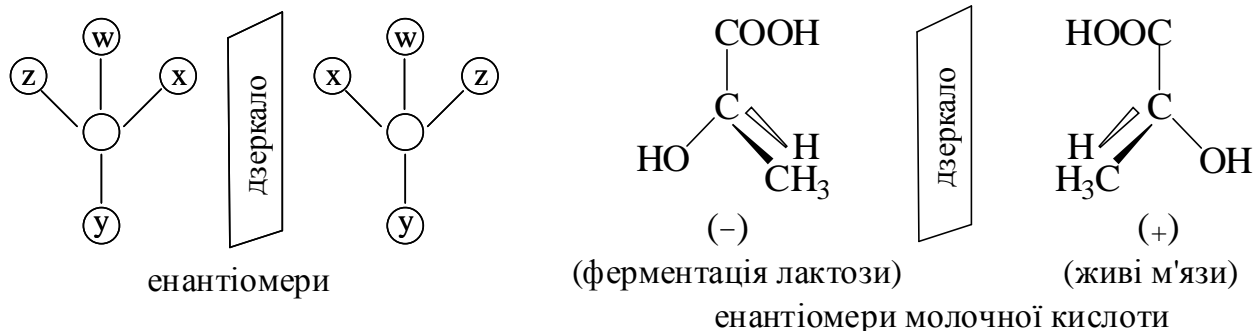
Під **оптичною активністю** стереоізомерів розуміють здатність сполуки обертати площину поляризованого світла.

Сtereoізомери – молекули, побудовані з однакових атомів і з однаковою послідовністю зв'язків, що відрізняються конфігурацією або розташуванням атомів у просторі.

За умови проходження поляризованого світла крізь оптично активну речовину, площина поляризації обертається на певний кут α вправо (за годинниковою стрілкою) або вліво (проти годинникової стрілки). Праве обертання позначають знаком (+), ліве – знаком (–).

Для спостереження оптичної активності використовують прилади, що називаються поляриметрами.

Оптична ізомерія була теоретично обґрунтована на прикладі сполук із чотирма різними замісниками біля одного атома Карбону. Такі сполуки існують у вигляді енантіомерів або оптичних антиподів, і відносяться один до одного як дзеркальні відбиття, які не збігаються під час суміщення чи накладання:



Дзеркальні відбиття, що не суміщаються між собою, називаються **енантіомерами**, а явище їх існування – **енантіомерією** (від грец. enantio – протилежний).

Усі фізичні й хімічні властивості енантіомерів однакові. Виключенням є два важливі моменти:

1. Енантіомери відрізняються між собою лише знаком обертання площини поляризованого світла.

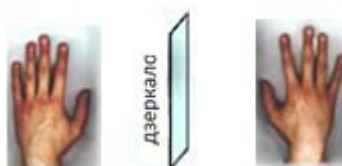
2. Енантіомери можуть по-різному (з різними швидкостями) реагувати з енантіомерними реагентами певного знака обертання (+ або –). Іноді ці швидкості можуть бути дуже близькими і різниця не має жодного практичного значення, в інших випадках швидкості можуть настільки відрізнятись, що один енантіомер може вже прореагувати, а інший за той же час зовсім не вступити в реакцію. В цьому, наприклад, міститься причина того, що багато сполук виявляють біологічну активність, в той же час як їх енантіомери зовсім неактивні. Як правило, під час синтезу енантіомерних сполук утворюються рівні кількості

ліво- і правообертальних енантіомерів – так звані рацемічні суміші, властивості яких у розчинах подібні до властивостей складових енантіомерів. Для кристалічного стану енантіомерів здебільшого характерне утворення їх молекулярної сполуки – так званого рацемату, фізичні властивості якого відрізняються від властивостей кожного з цих енантіомерів. Рацемати позначаються через r або (\pm) .

Рацемат – екімолекулярна суміш пари енантіомерів з індивідуальними фізичними властивостями.

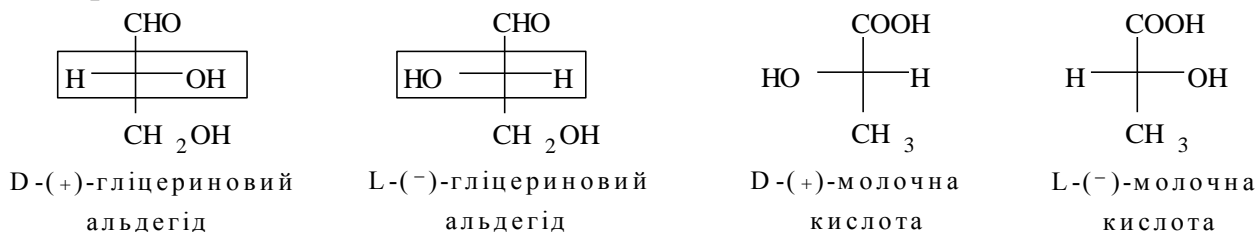
Існування енантіомерів можливо тоді, коли атом Карбону сполучений із чотирма різними замісниками. Такий атом Карбону називається **хіральним** (від грец. *cheir* – рука) і може позначатися зірочкою **C***. Молекула молочної кислоти хіральна, атом Карбону, сполучений із чотирма різними замісниками – хіральний.

Яскравий приклад хіральності – наші руки, кожна з них є дзеркальним відображенням іншої, і під час накладання вони не збігаються:

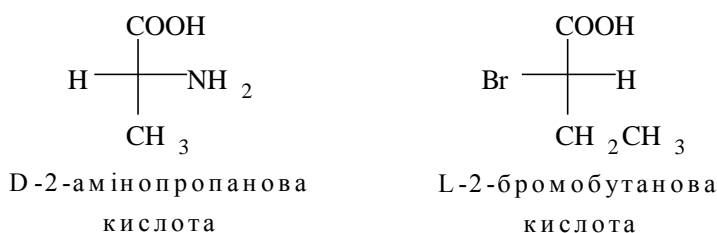


Тому під виразом “хіральний атом” або “хіральна молекула” слід розуміти існування атома або молекули у вигляді пари енантіомерів після дзеркального відбиття. Тобто, властивість об’єкта не збігатися зі своїм дзеркальним відбиттям називають хіральністю. Хіральність є обов’язковим критерієм наявності оптичної активності, це одночасно необхідна і достатня умова.

У стереохімії розрізняють поняття абсолютної конфігурації, тобто дійсного розміщення лігандів в оптично активному стереоізомері, і відносної конфігурації, в якій розміщення лігандів порівнюють із стандартним. За стандарт було взято правообертальний (+) гліцеринний альдегід, якому довільно приписали абсолютну конфігурацію D, а його лівообертальному енантіомеру конфігурацію L. D-конфігурація відповідає розташуванню атома водню у проекції Фішера зліва, а L – справа:



Це дало змогу визначити конфігурацію інших сполук (гідроксикислот, амінокислот тощо) щодо відношення до D-, L-конфігурацій гліцеринного альдегіду:

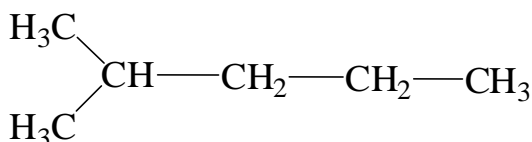
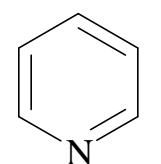
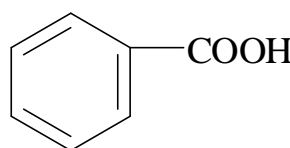
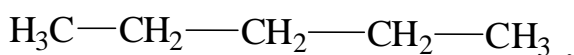
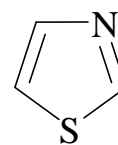
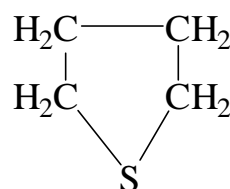
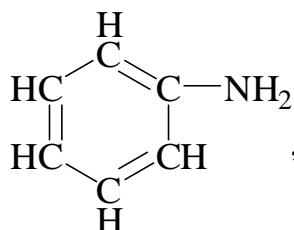
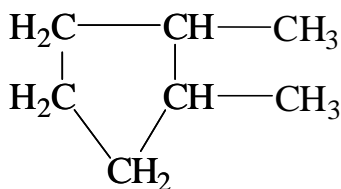


Контрольні завдання

1. Наведіть способи зображення органічних молекул.

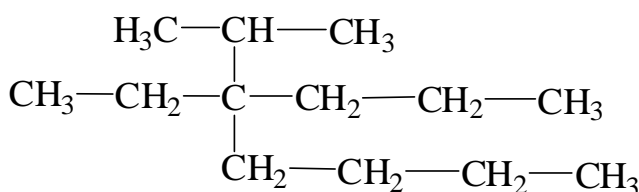
2. Яким чином класифікуються органічні сполуки?

Вкажіть, які з наведених нижче речовин відносяться до аліфатичних, які – до карбоциклічних, а які – до гетероциклічних:



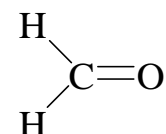
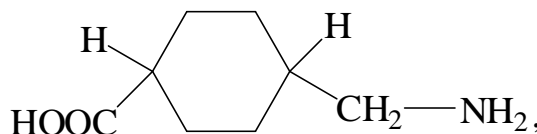
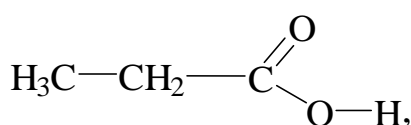
Що таке гомологічний ряд і гомологічна різниця? Наведіть структурні формули представників гомологічних рядів.

3. У наведеній сполуці визначте головний ланцюг і замісники:



У чому полягає сутність радикало-функціональної номенклатури?

Дайте визначення поняттю функціональна група, вкажіть її в наведених нижче молекулах:



4. Дайте визначення поняттю ізомерія. Наведіть приклади сполук, для яких можлива структурна та геометрична ізомерія.

Напишіть усі структурні ізомери для наведеної сполуки та назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК:



5. Проілюструйте прикладами такі поняття:

а) хіральна молекула;

б) пара енантіомерів;

в) D, L-конфігурація.

Дайте визначення поняттю *рацемат*.

2. Електронні уявлення в органічній хімії

2.1. Типи хімічних зв'язків

Атоми в молекулах певним чином сполучаються між собою і утримуються разом унаслідок електростатичної взаємодії електронів та ядер атомів (ядерно-електронна взаємодія). Таке об'єднання двох атомів називається хімічним зв'язком, природа якого залежить, головним чином, від природи атомів (учасників зв'язку), що його утворили.

Наявна класифікація хімічних зв'язків поділяє їх на іонні, ковалентні, водневі, металічні та вандерваальсові. Для органічної хімії найважливіші перші три. Такий розподіл певною мірою умовний, оскільки фізична природа хімічного зв'язку одна – ядерно-електронна взаємодія. Але наявна класифікація допомагає орієнтуватись у реакційній здатності сполук, їх фізико-хімічних властивостей, механізмах реакцій та інших питаннях.

2.1.1. Іонний зв'язок

Іонний зв'язок – зв'язок, який утворюється внаслідок електростатичної взаємодії між двома іонами під час переходу електронів від одного атома до іншого. Наприклад, іонний зв'язок для фториду натрію виникає в результаті переходу від атома натрію до атома фтору з подальшою електростатичною взаємодією утворених іонів (Na^+ і F^-) між собою. Зв'язок такого типу ще називається електровалентним або гетерополярним. Іонний зв'язок не має певної направленості у просторі, і кожний іон оточує себе максимальною кількістю іонів протилежного заряду. Отже, ізольовані молекули, наприклад, фториду натрію, за нормальних умов не спостерігаються, і дана сполука існує у формі іонного кристала.

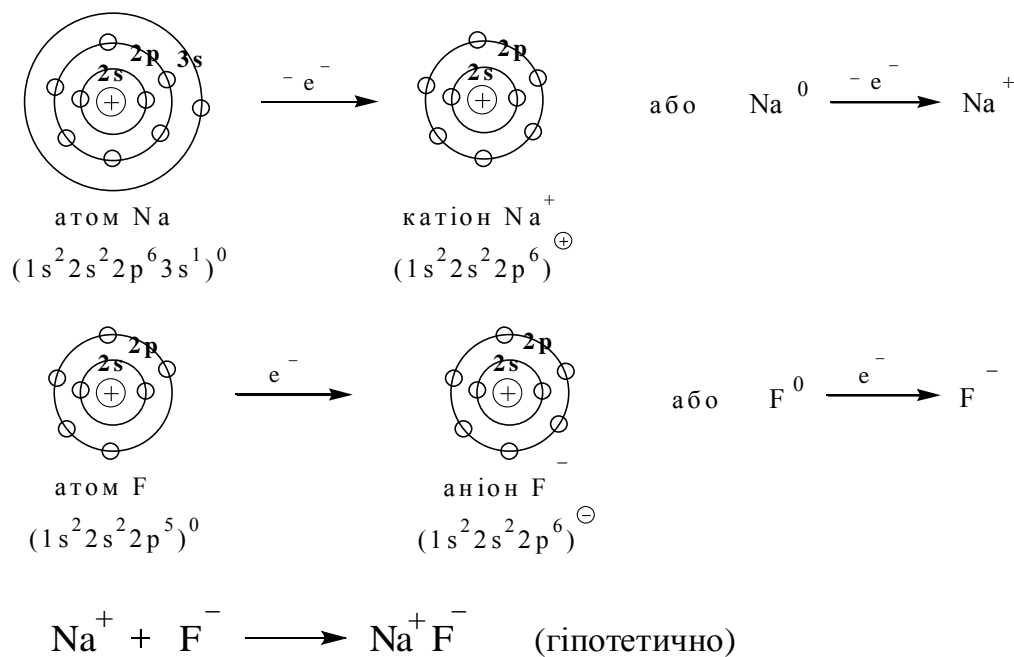


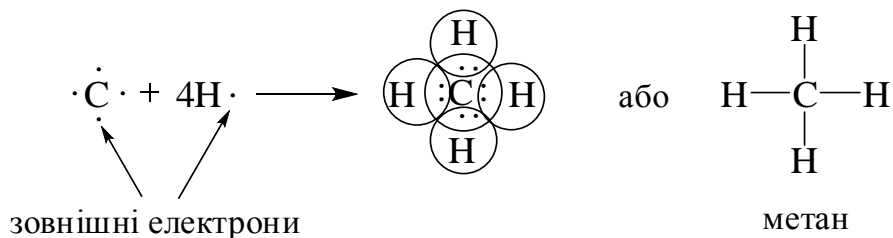
Рис. 2.1. Схема утворення іонного зв'язку фториду натрію

2.1.2. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок – зв'язок утворений між атомами внаслідок узагальнення їх зовнішніх валентних електронів.

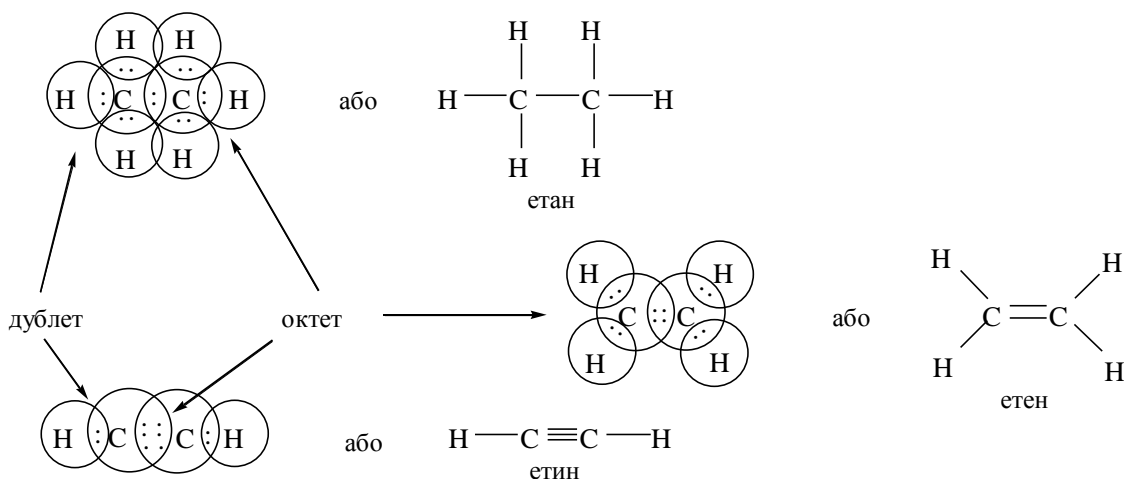
Льюїс розробив октетну теорію на таких засадах.

Зв'язок між атомами в молекулі утворюється двома валентними електронами, кожен з яких належить різним атомам. Унаслідок об'єднання вони стають спільними для атомів, учасників зв'язку:



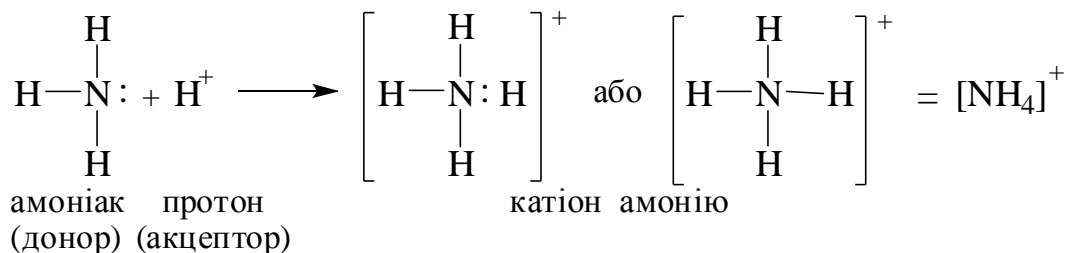
Найстабільнішими є сполуки, в атомах яких загальна кількість зовнішніх валентних електронів становить вісім (октет) або два (дублет).

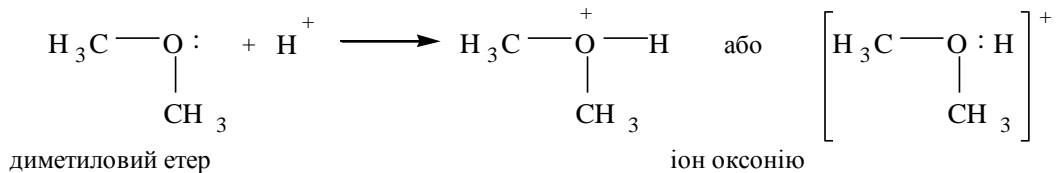
Застосування октетних формул Льюїса дає змогу відобразити структурні формули багатьох органічних сполук:



На підставі октетної теорії Перкінс запропонував варіант, у якому для утворення ковалентного зв'язку один атом надає пару неподілених електронів (донор), а інший, якому до октету не вистачає двох електронів (акцептор), їх приймає. Такий різновид ковалентного зв'язку отримав назву донорно-акцепторний (координаційний).

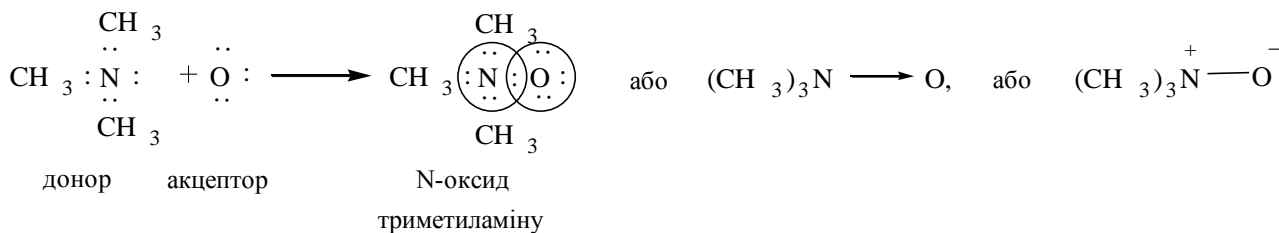
Донорно-акцепторний зв'язок – зв'язок, що утворюється в результаті взаємодії пари електронів атома-донора та вільної орбіталі атома-акцептора.



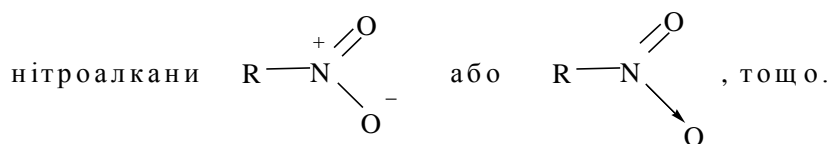
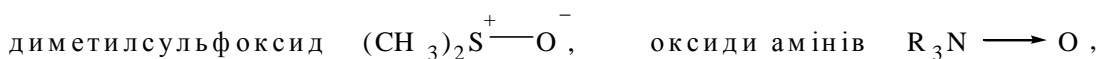


У наведених прикладах спостерігаємо появу відповідних іонів (амонію, оксонію) внаслідок утворення ковалентного зв'язку донорно-акцепторної природи без перерозподілу електронної густини атомів, учасників зв'язку.

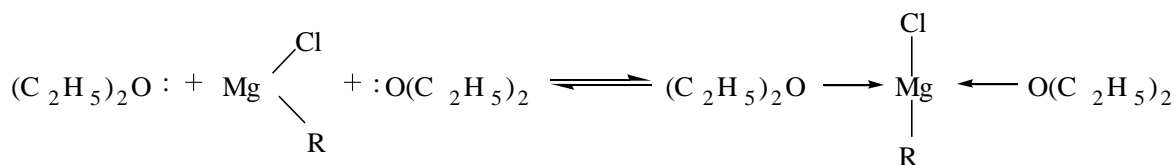
У деяких випадках відбувається перерозподіл густини, в результаті якого на атомах виникають формальні заряди. До моменту утворення зв'язку такі атоми були електронейтральними:



Цей різновид донорно-акцепторного зв'язку поєднує в собі риси ковалентного й іонного та називається **семіполярним** (напівполярним). Характерними сполуками з семіполярними зв'язками є:



Семіполярний зв'язок – зв'язок, що утворюється за донорно-акцепторним механізмом із появою іонної складової на атомах учасників зв'язку. Донорно-акцепторний зв'язок поширений у металоорганічних комплексних сполуках, тому його ще називають **координаційним**. Наприклад, розчинність реактивів Грін'єра (магнійгалогеналканів) в ефірі пояснюється утворенням комплексу з донорно-акцепторними зв'язками між молекулами ефіру (донор) і атомом магнію (акцептор).

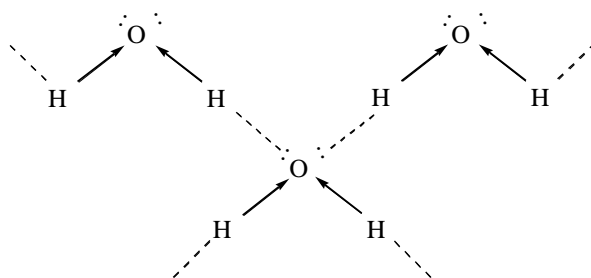


Існують численні комплексні або хелатні (клішнєподібні), сполуки металів (гліколяти, гліцерати), природні пігменти (гемоглобін, хлорофіл) і т. ін., що мають координаційний зв'язок і відіграють значну роль у хімічних і біологічних процесах.

2.1.3. Водневий зв'язок

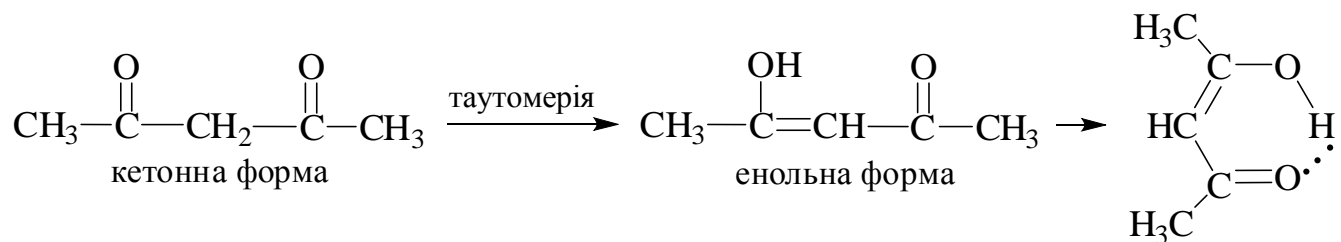
Ще одним різновидом хімічного зв'язку є водневий, який помітно впливає на хімічні та фізичні властивості речовин.

Водневий зв'язок – зв'язок утворений між атомом Гідрогену і сильноелектронегативним атомом унаслідок їх електростатичної взаємодії і частково донорно-акцепторної взаємодії. Водневий зв'язок виникає внаслідок як електростатичної взаємодії між електропозитивними атомами Гідрогену і електронегативними атомами O, S, N, Hal (дипольна взаємодія), так і донорно-акцепторної взаємодії Гідрогену (електронно-дефіцитні властивості) з зазначеними вище атомами, які мають неподілену пару електронів. Водневий зв'язок визначає взаємодію молекул води, спиртів, фенолів, органічних кислот, первинних і вторинних амінів і позначається крапками:

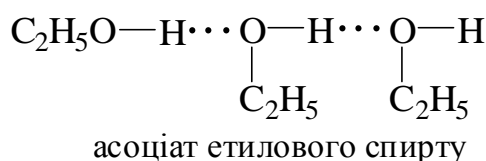
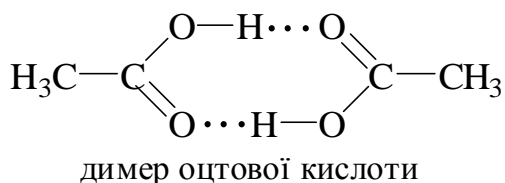


Енергія утворення водневих зв'язків мала (2–28 кДж/моль), однак завдяки значній їх кількості вони суттєво впливають на фізико-хімічні властивості речовин.

Розрізняють **внутрішньомолекулярні** та **міжмолекулярні** водневі зв'язки. Як правило, внутрішньомолекулярні зв'язки міцніші і можуть впливати на конформацію молекули. Наприклад, для ацетилацетону характерна не лінійна будова, а циклічна внаслідок кето-енольної таутомерії й утворення водневого зв'язку, що є енергетично вигідним (зменшується внутрішня енергія молекули):



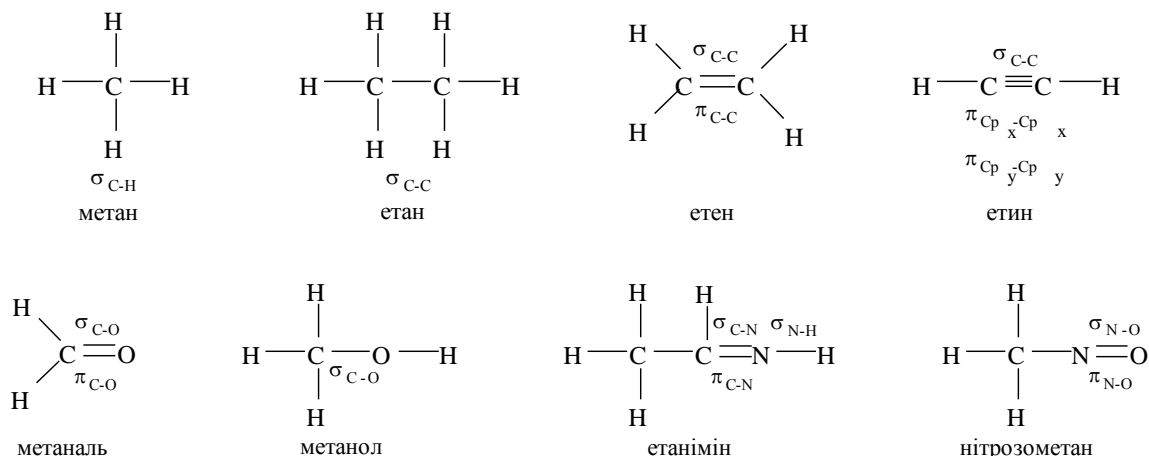
Міжмолекулярні водневі зв'язки виникають між двома або кількома молекулами з утворенням димерів або асоціатів:



Водневий зв'язок відіграє особливо значну роль у біологічних системах, оскільки визначає просторову будову полімерних вуглеводів, поліпептидів, білків, токсинів.

2.2. Основні характеристики ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок – це зв'язок, що утворений перекриванням електронних орбіталей і локалізований у просторі між атомами, учасниками зв'язку, з обов'язковим зменшенням енергії молекули. Існують різні випадки утворення σ - та π - зв'язків:



До основних характеристик ковалентного зв'язку належать: довжина, енергія, просторова напрямленість, полярність, полярізованість і делокалізація.

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомів, що його утворили. Довжина вимірюється в нанометрах (нм), пікометрах (пм) або ангстремах (Å);

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 100 \text{ пм}$$

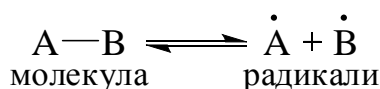
Таблиця 2.1

Довжина ковалентних зв'язків

Зв'язок	Тип зв'язків	Тип гібридизації	Довжина (нм)	Сполука
C–C	σ	$sp^3 - sp^3$	0,154	H_3C-CH_3
C=C	$\sigma + \pi$	$sp^2 - sp^2$	0,134	$H_2C=CH_2$
C \equiv C	$\sigma + \pi + \pi$	$sp - sp$	0,120	$HC\equiv CH$
C–H	σ	$sp^3 - H$	0,111	H_3C-H
C–O	σ	$sp^3 - O$	0,141	$H_3C-O-CH_3$
C=O	$\sigma + \pi$	$sp^2 - O$	0,120	$H_2C=O$
C \equiv N	$\sigma + \pi + \pi$	$sp - N$	0,116	$HC\equiv N$

Загалом, як видно з даних таблиці 2.1, довжина зв'язку залежить від типу гібридизації атомів. Із збільшенням частки s-АО в гібридній орбіталі або ненасиченості (кратності), довжина зв'язку зменшується. Частіше за все це пояснюють тим, що зі збільшенням s-характеру гібридної орбіталі вона дужче утримується ядром.

Енергія зв'язку належить до одного з фундаментальних понять у теорії хімічного зв'язку. **Енергія зв'язку** – це енергія, що необхідна для гомолітичного розриву зв'язку на радикали або атоми:



Енергію зв'язку вимірюють у кілоджоулях на моль або кілокалоріях на моль (1кДж = 4,187 ккал). Енергія хімічного зв'язку є мірою його міцності та змінюється в широких межах залежно від природи від 2–20 кДж/моль для водневих зв'язків до 1000–1050 кДж/моль для міцних іонних. Для органічних сполук із ковалентними зв'язками енергії коливаються в межах 220–500 кДж/моль.

У таблиці 2.2 наведені енергії зв'язків, що найбільш розповсюджені в органічних сполуках.

Таблиця 2.2

Значення енергії ковалентних зв'язків за 298 К

Сполука	Тип зв'язку	Е, кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	C—C	331,2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C=C	591,6
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	C≡C	813,9
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	C=O	686,7
$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CN}$	C≡N	647
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{SH}$	C—S	267,9

Для зв'язків між атомами Карбону зі збільшенням кратності зв'язку або частки s-АО в гібридній орбіталі міцність зв'язку зростає:

$$E_{\text{C}\equiv\text{C}} > E_{\text{C}=\text{C}} > E_{\text{C}-\text{C}}$$

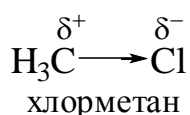
Енергія іонізації атома – це мінімальна кількість енергії, яка необхідна для відриву електрона від атома в газовій фазі, тобто для перетворення атома в позитивно заряджений іон (катіон).

Спорідненість до електрона – це енергія, що виділяється за умови приєднання електрона до нейтрального атома, тобто в разі перетворення атома в негативно заряджений іон (аніон).

Просторова напрямленість зв'язків – це розташування зв'язків у просторі між атомами в молекулі згідно з електронними конфігураціями орбіталей, що їх утворюють.

Просторова напрямленість зв'язків характеризує їх взаємну орієнтацію та в цілому визначає конфігурацію молекул.

Полярність зв'язку – це зміщення електронної хмари зв'язку до одного з атомів у наслідок їх різної електронегативності. Так, у молекулі хлорметану зв'язок C—Cl полярний, оскільки атом хлору має більшу електронегативність, ніж атом Карбону:



Поляризація цього зв'язку приводить до утворення на атомі Карбону часткового позитивного, а на атомі хлору негативного заряду. Значення ефективного заряду залежить головним чином від електронегативності атомів, які утворюють зв'язок.

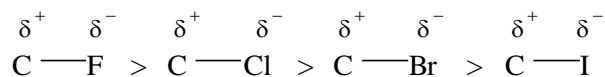
Електронегативність – це здатність атома або групи атомів притягати до себе зовнішні електрони. Чим більше електронегативність елемента, тим сильніше притягування між атомом і його зовнішніми електронами.

Кількісно полярність зв'язку у сполуках оцінюють за допомогою **дипольних моментів** (μ). Одиниця виміру дипольного моменту дебай (D). Значення диполів для сполук іонного типу становить приблизно 4–11, а для ковалентних – 0–4 D.

Полярність хімічних зв'язків визначає тип хімічної взаємодії (тип реакції) і є кількісною характеристикою реакційної здатності речовини.

Поляризованість зв'язку – це змінювання розподілу його електронної густини під дією зовнішніх чинників (реагентів, розчинників, каталізаторів).

До поляризованості схильні зв'язки з відносно високою рухливістю своїх зовнішніх електронних хмар. У першу чергу це π -зв'язок, елементи з великим атомним радіусом. Чим полярніший зв'язок, тим менше він здатний до поляризованості; поляризованість π -зв'язків більша, ніж σ -зв'язків; вплив її на перебіг хімічної реакції більший, ніж полярності.



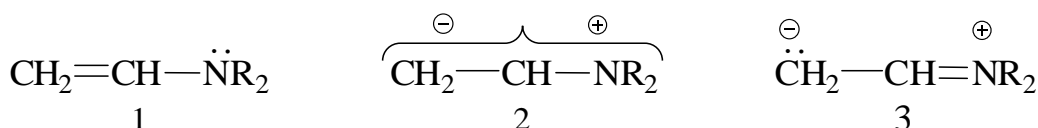
Для наведеного ряду галогенопохідних **полярність** зменшується зліва направо, а **поляризованість**, навпаки, зростає і найвищою є для C–I-зв'язку.

Отже, зі збільшенням атомного радіуса елемента, здатність його зовнішніх електронних хмар до деформації (поляризованості) зростає.

Делокалізація зв'язку. Хімічний зв'язок характеризується певною локалізацією електронної густини в між'ядерному просторі й утворюється під час перекривання відповідних орбіталей. Зв'язок має певні параметри (довжина, енергія, дипольні моменти) і знаходиться в молекулі між двома атомами. Зв'язок такого типу називається локалізованим і позначається рискою в структурах Льюїса.

Але існують випадки особливо для ненасичених, спряжених ароматичних сполук, коли відбувається перерозподіл електронної густини і характер зв'язку змінюється. Внаслідок цього зв'язувальна орбіталь належить вже не двом атомам, а охоплює три ядра та більше, фактично делокалізуючись (розосереджуючись) між атомами. Таку делокалізацію зв'язків ще називають вирівнюванням, і вона енергетично завжди вигідна. **Делокалізований** (багатоцентровий) **зв'язок** – це зв'язок у ненасичених сполуках, здатний перерозподіляти свої валентні електрони між атомами, кількість яких більш ніж два.

Наприклад, для етенамінів розподіл електронної густини можна відобразити структурами 1–3:



Реально, хімічним властивостям похідних етенаміну відповідає структура 2 (мезомерна структура). Вона є проміжною між двома граничними структурами 1 і 3. Для наведених формул π -електрони локалізовані вже не між двома атомами Карбону або Карбону та Нітрогену, а між трьома, тобто електрони делокалізовані.

2.3. Механізми і типи органічних реакцій, взаємний вплив атомів у молекулі

Загальні схеми хімічних реакцій, за допомогою яких описують перетворення органічних сполук, не відображають повною мірою процеси, що відбуваються під час реально протікаючих взаємодій. Більшість органічних реакцій відбувається, як правило, у декілька елементарних стадій, сукупність яких складає механізм реакції. Інакше кажучи, **механізмом реакції** називають загальний шлях, за яким відбувається перехід від вихідних речовин до кінцевих продуктів реакції.

Встановлення механізму реакції становить доволі складне завдання, рішенням якого займається переважно фізична органічна хімія. Для доведення механізму реакції застосовують хімічні методи (метод мічених атомів, ізотопний метод, кінетичні і стереохімічні методи) та фізичні методи. Найкращим доведенням механізму реакції є виділення з реакційного середовища проміжних продуктів або виявлення їх за допомогою фізичних методів. Механізм реакції повинен пояснювати всі експериментально одержані дані та включати відомості про те, яким чином, в якій послідовності та які зв'язки розриваються у ході реакції, як утворюються проміжні й кінцеві продукти, з яких елементарних стадій складається реакція, які відносні швидкості кожної стадії тощо. Не зважаючи на це все, механізм реакції завжди слід розглядати як гіпотезу з достатнім ступенем достовірності. Немає жодного механізму, який був би відомий повністю. Із виникненням нових фактів механізм може уточнюватись і навіть змінюватись.

2.3.1. Типи механізмів реакцій

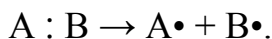
Розглядаючи типи механізмів реакцій, для зручності умовно прийнято одну з реагуючих речовин називати субстратом, а іншу – атакуючим реагентом.

Субстрат – це основна молекула складнішої структури, яка вступає в реакцію.

Атакуючий реагент – частинка або сполука простішої структури, що взаємодіє з реагуючою молекулою.

Залежно від способу розриву зв'язків в атакуючому реагенті та субстраті розрізняють три типи механізмів реакцій: гомолітичний (радикальний), гетеролітичний (іонний) і періциклічний (молекулярний).

Гомолітичним, або вільнорадикальним, називають механізм, за якого в разі розриву зв'язків у реагуючих молекулах у кожного з фрагментів, що утворюються, залишається по одному електрону. Такі частинки називають радикалами:



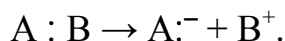
Вільнорадикальний механізм позначають символом R.

Для радикальних реакцій є характерним:

- прискорення в разі опромінення світлом ($h\nu$), підвищення температури та наявності сполук, які легко утворюють радикали;
- уповільнення під час уведення речовин, які легко реагують із радикалами;
- взаємодія компонентів у газовій фазі або в разі дії неполярних апротонних розчинників;

- ланцюгово-радикальний механізм прискорення, за якого один ініціатор може викликати безліч хімічних перетворень;
- висока залежність хімічних перетворень від просторових ефектів.

Гетеролітичним, або іонним, називають механізм, в якому у випадку розриву зв'язків у реагуючих молекулах обидва електрони залишаються на одному з фрагментів, що утворюються. Такі частинки називають іонами:



Для гетеролітичних реакцій є характерним:

- прискорення за наявності кислот або основ (кисотно-основний каталіз);
- проходження взаємодії в розчинах;
- відсутність впливу акцепторів (інгібіторів) вільних радикалів на швидкість реакції;
- критична залежність швидкості реакції від типу розчинника.

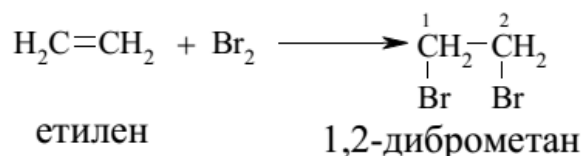
Реакції є моно- та бімолекулярними. У лімітуючій (найповільнішій) стадії **мономолекулярної реакції** беруть участь молекули одного реагенту, у **бімолекулярній** – молекули двох реагентів.

Порядок реакції визначають сумою показників ступеня концентрації у виразі закону діючих мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються.

Поза гомо- і гетеролітичними відомі реакції, що відбуваються за так званим **періциклічним (молекулярним)** механізмом. Молекулярний механізм характеризується одночасним (узгодженим) розривом і утворенням зв'язків у реагуючих молекулах. Молекулярні реакції відбуваються без утворення іонів або радикалів, вони супроводжуються синхронним переміщенням електронів у субстраті та реагенті.

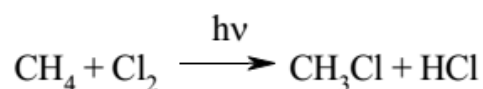
2.3.2. Класифікація органічних реакцій за типом перетворень органічних сполук

Реакції приєднання (позначаються символом А), характерні, наприклад, для алкенів і алкінів (ненасичених вуглеводнів):



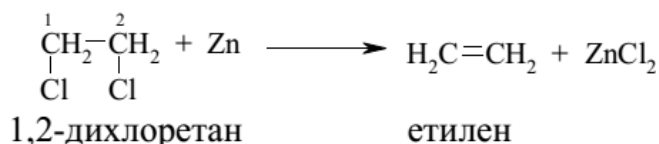
За механізмом реакція може бути: А_Е – електрофільного приєднання; А_Н – нуклеофільного приєднання та А_Р – радикального приєднання.

Реакції заміщення (позначаються символом S), характерні для алканів (насичених вуглеводнів):



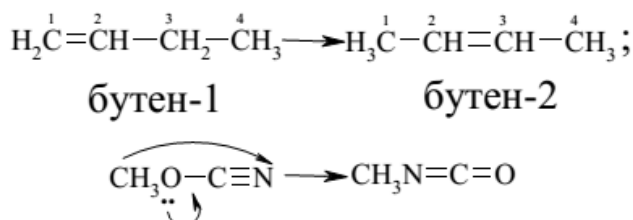
За механізмом реакція може бути: S_Е – електрофільного заміщення; S_Н – нуклеофільного заміщення та S_Р – радикального заміщення.

Реакції відщеплення або елімінування (позначаються символом E):

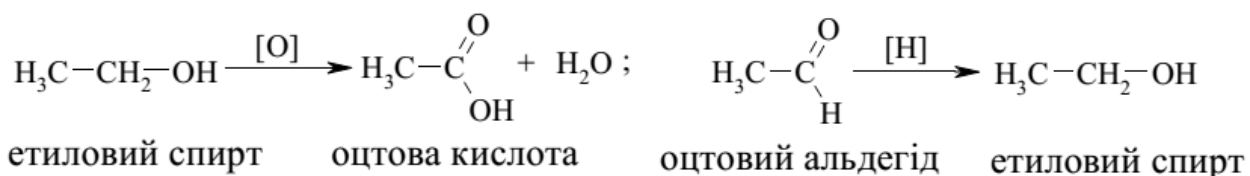


Від органічних сполук найчастіше відщеплюються такі речовини, як вода, галогеноводні, амоніак. Реакції відщеплення характерні для галогенопохідних вуглеводнів, спиртів, галогено-, гідрокси- і амінокислот.

Реакції ізомеризації та перегрупування, наприклад:



Реакції окиснення та відновлення, наприклад:



Процеси окиснення і відновлення нерозривно пов'язані між собою.

2.3.3. Нуклеофільні й електрофільні реагенти

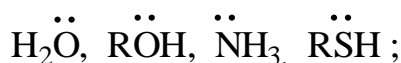
У нуклеофільних реакціях реагент, який атакує, є нуклеофіл (Nu^-), в електрофільних – електрофіл (E^+).

Нуклеофільними (шукаючими ядра) називають реагенти, що віддають електронну пару за утворення хімічного зв'язку з субстратом.

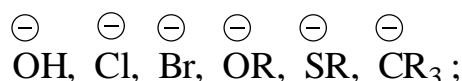
До нуклеофільних реагентів належать: молекули, що містять одну або декілька неподілених пар електронів; іони, що несуть негативний заряд (аніони); молекули, що мають центри з підвищеною електронною густиною.

Нижче наведені найважливіші нуклеофільні реагенти:

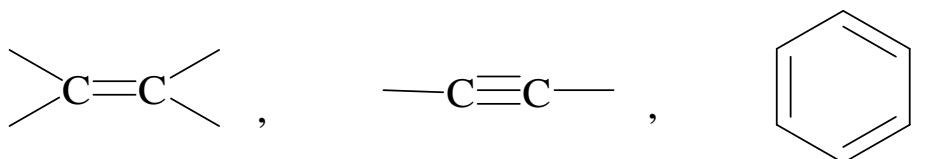
– нейтральні молекули, що мають неподілені пари електронів:



– аніони:



– сполуки, що містять центри з підвищеною електронною густиною:

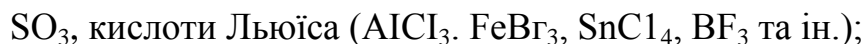


Нуклеофіли здатні утворювати ковалентний зв'язок з субстратом, атакуючи в його молекулі центри з пониженою електронною густиною.

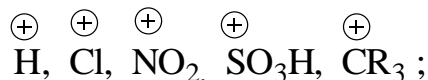
Електрофільними називають реагенти, що приймають електронну пару від субстрату під час утворення з ним хімічного зв'язку.

До електрофільних реагентів належать катіони та нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь або центри з пониженою електронною густиною. Типовими електрофільними реагентами є:

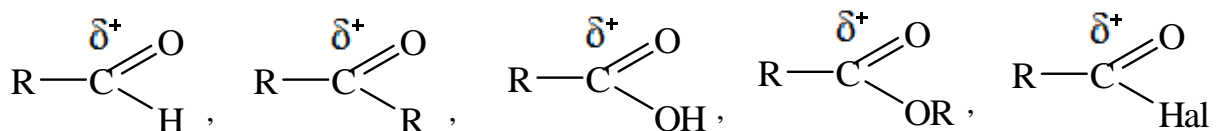
– нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь:



– катіони:



– молекули, що мають центри з пониженою електронною густиною:

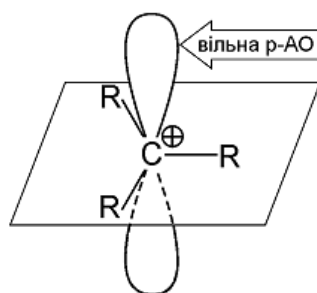


Електрофільні реагенти здатні утворювати ковалентний зв'язок із субстратом, атакуючи в його молекулі центри з підвищеною електронною густиною.

2.3.4. Проміжні активні частинки

Карбокатион – це катіон, в якому позитивний заряд локалізований на атомі Карбону.

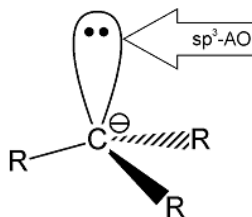
Атом Карбону, що несе позитивний заряд, перебуває у карбокатионі у sp^2 -гібридизації: три його σ -зв'язки з іншими атомами розташовані в одній площині; р-атомна орбіталь, вісь якої перпендикулярна до площини σ -зв'язків, є вакантною:



Назви карбокатионів складаються з додавання до найменування відповідного радикала слова “катіон” (метил-катіон).

Стійкість карбокатионів визначається можливістю делокалізації заряду в молекулі. Чим більшою мірою позитивний заряд розподілений між іншими атомами у молекулі, тим стійкішим є катіон. Ступінь делокалізації заряду в карбокатионі зумовлений його будовою. Електронодонорні групи збільшують електронну густиною в катіонному центрі, а отже, і сприяють делокалізації позитивного заряду у катіоні, надаючи йому тим самим стабілізуючого впливу.

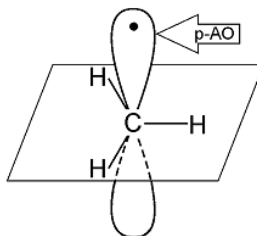
Карбаніон – це аніон, в якому негативний заряд неподіленої пари електронів локалізований на атомі Карбону:



Назви карбаніонів складаються з додавання до назви відповідного радикала слова “аніон” (пропіл-аніон).

Стійкість карбаніонів визначається можливістю делокалізації негативного заряду. Чим більшою мірою заряд розсосереджений між іншими атомами у молекулі, тим стійкіший карбаніон.

Вільний радикал – це атом або група атомів, що мають неспарений електрон (одноелектронну орбіталь):



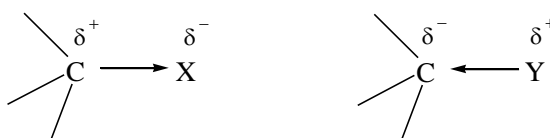
Стійкість вільних радикалів, визначається можливістю делокалізації неспареного електрона. Чим більша делокалізація, тим вища стійкість.

2.3.5. Індукційний ефект

Поява індукційного ефекту зумовлена різною електронегативністю атомів, учасників зв'язку.

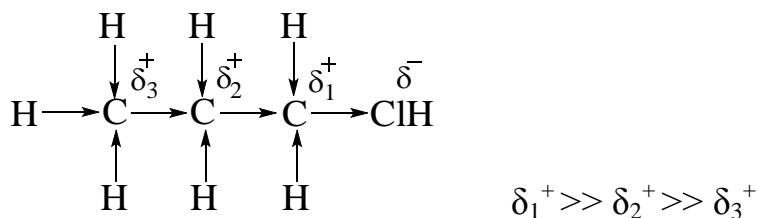
Індукційний ефект – це передавання електронного впливу під час поляризації σ -зв'язків унаслідок різної електронегативності атомів, учасників зв'язку.

Індукційний ефект може діяти на електронну густину хімічного зв'язку у двох протилежних напрямках. Для електроноакцепторного замісника X, який притягує до себе електрони, проявляється негативний індукційний ефект $-I$. У разі електронного замісника Y, який надає електрони, проявляється позитивний індукційний ефект $+I$.



Для розмежування замісників, які існують, на типи X і Y індукційний ефект атома Гідрогену вважається рівним нулю ($I_H = 0$).

Замісники, які виявляють $-I$ -ефект. Для 1-хлорпропану зв'язок C–Cl полярний, і електронна хмара σ_{C-Cl} зв'язку зміщена до атома хлору вздовж лінії цього зв'язку, а на суміжних атомах Карбону та Гідрогену утворюються ефективні заряди δ^+ різного значення.

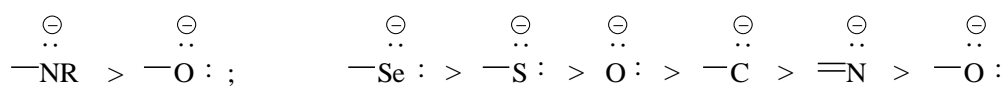


Такий зсув позначається рисочкою за σ -зв'язком у напрямку електронного зміщення (поляризації) $\text{C}^{\delta^+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta^-}$, тобто атом хлору проявляє $-I$ -ефект, і зв'язок $\text{C}-\text{Cl}$ стає полярним. Вплив атома хлору швидко затухає за ланцюгом одинарних зв'язків і через два-три атоми практично не відчувається.

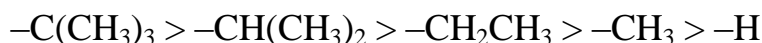
Найвідоміші замісники можна розташувати в ряд, у якому буде зменшуватися сила проявлення $-I$ -ефекту:



Замісники, які виявляють $+I$ ефект. До замісників, що виявляють $+I$ -ефект, належать атоми елементів, менш електронегативні, ніж вуглець: лужні метали, бор, групи атомів з повним негативним зарядом на атомі: $+I$ -ефект тим більший, чим лівіше та нижче розташовані елементи в періодичній таблиці (протилежно $-I$ -ефектові):



Для алкільних груп характерні слабкі **електронодонорні** властивості та виявлення їх $+I$ -ефекту залежить від структури вуглеводневого залишку. Так, третинні алкіли виявляють найбільший, а первинні – найменший $+I$ -ефект:

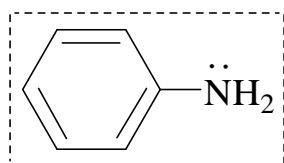


Загалом атоми або групи атомів виявляють негативний або позитивний індукційний ефект в основному залежно від своєї електронегативності.

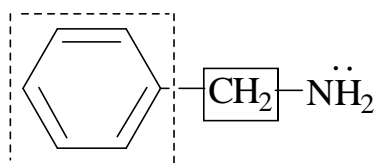
2.3.6. Мезомерний ефект

Процес передавання електронного впливу замісника за спряженою системою π -зв'язків називають **мезомерним ефектом (М)** або **ефектом спряження (С)**. Мезомерний ефект виявляється лише в тому випадку, коли замісники входять до спряженої системи молекул. Спряженою називається система, що складається з простих і кратних зв'язків, що чергуються.

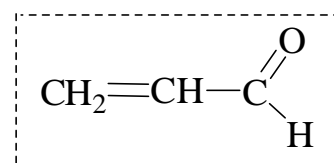
Наприклад, аміногрупа в молекулі аніліна та альдегідна група в акролеїні входять у спряжену систему і, таким чином, виявляють мезомерний ефект, а в молекулі бензиламіна аміногрупа мезомерний ефект не виявляє, тому що $-\text{CH}_2-$ група виконує роль "ізолятора".



анілін



бензиламін



акролеїн

Виразніше, ніж за індукційного ефекту, електронні зміщення відбуваються для ненасичених сполук загальної формули $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, біля подвійного зв'язку яких знаходиться замісник X із π -електронами, неподіленою парою p-електронів або валентною орбіталлю р-електронів (див. табл. 2.3).

Таблиця 2.3

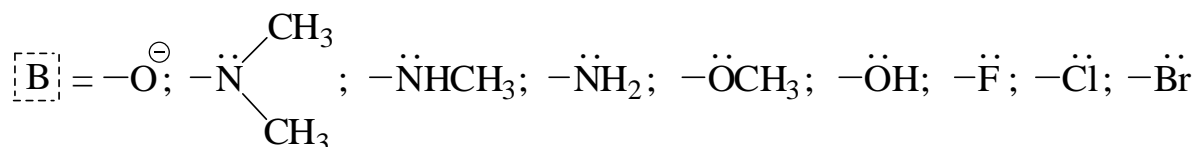
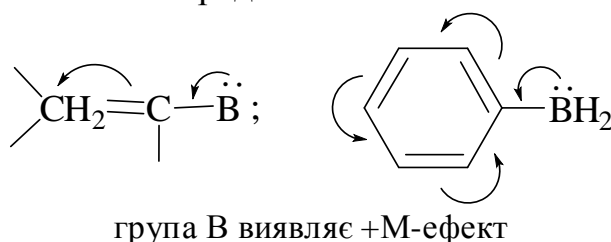
Види замісників X, здатних до спряження

Природа замісника X	π -електрони \equiv або \equiv	$-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}\equiv\text{CH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{>C}=\text{O}$; $-\text{N}=\text{O}$
	p-електрони $\cdot\cdot$	$-\text{NH}_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{Cl}$
	вакантні p-орбіталі \oplus	$-\text{CH}_2^+$; $-\text{CH}^+-\text{CH}_3$; $-\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$

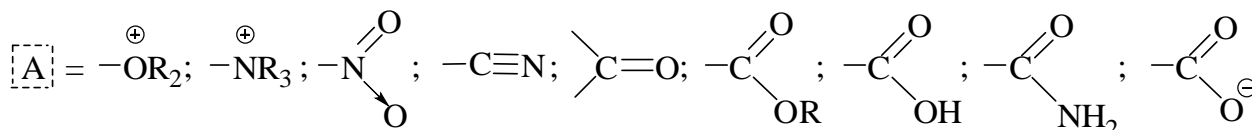
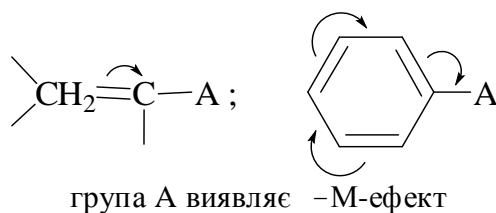
Розрізняють мезомерний ефект замісника позитивний (+M) і негативний (-M).

Позитивний мезомерний ефект виявляють замісники, що подають (постачають) електрони в спряжену систему.

До них відносяться атоми, що містять неподілені пари електронів або негативний заряд, а також атомні групи, що мають на першому атомі неподілені електронні пари або негативний заряд:



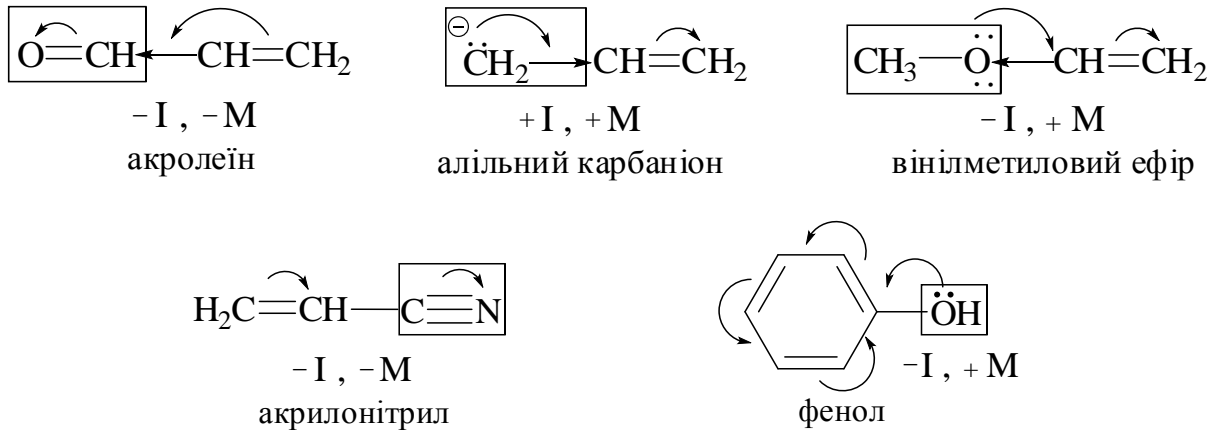
Негативний мезомерний ефект виявляють замісники, що відтягають на себе електронну густину спряженої системи. Негативний мезомерний ефект мають замісники, перший атом яких несе позитивний заряд, а також атомні групи, в яких перший атом пов'язаний кратним зв'язком із більш електронегативним атомом, чим він сам:



Направлення зміщення електронної густини π -зв'язків і неподілених пар електронів позначається вигнутими стрілками (\curvearrowright), початок якої вказує, які електрони зміщуються, а кінець – зв'язок або атом, до яких вони зміщуються.

Замісники, що підвищують електронну густину в молекулі, називають електронодонорними, а замісники, які її знижують – електроноакцепторними.

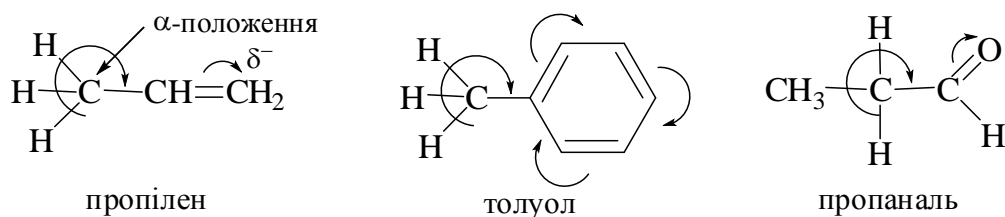
Таким чином, індукційний і мезомерний ефекти можуть існувати як у статичних, так і в динамічних умовах під час перебігу реакцій. Напрямок їх дії може збігатися або бути протилежним:



В останньому випадку такий напрямок дії електронних ефектів зменшує їх результуючу силу, тобто ефекти ніби “нейтралізують” один одного, що впливає відповідним чином на реакційну здатність сполук. Частіше сила виявлення М-ефекту більша, ніж І-ефекту. Це пов'язано з тим, що π -електрони слабкіше утримуються ядрами, легше поляризуються й активніші до відповідних електронних зміщень.

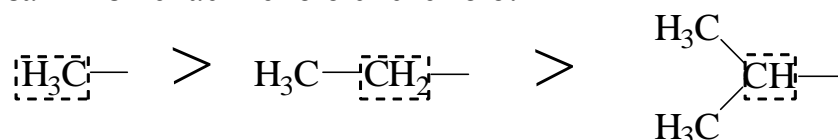
2.3.7. Ефект надспряження

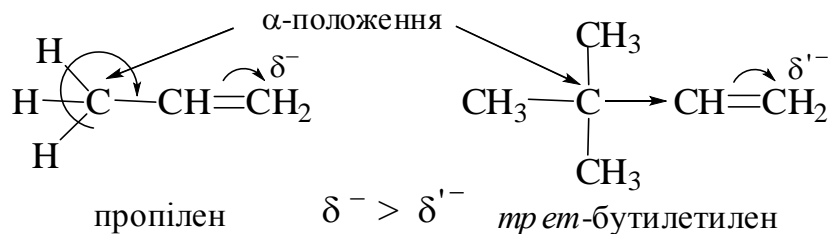
Надспряження (гіперкон'югація) характерне для сполук, в яких атом Карбону, який несе принаймі один атомом Гідрогену, зв'язаний із ненасиченою групою:



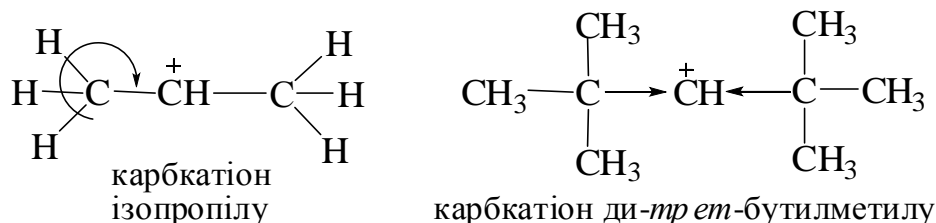
У молекулах таких сполук електронна густина σ -зв'язків С-Н Карбону, зв'язаного з ненасиченим угрупованням, зміщується в бік кратного зв'язку. Таке зміщення електронів називають **надспряженням** (σ_{C-H} , $\pi_{(=)}$ -спряження) і схематично зображують зігнутою стрілкою.

Ефект надспряження тим сильніший, чим більше атомів Гідрогену має Карбон, який зв'язаний з ненасиченою системою:





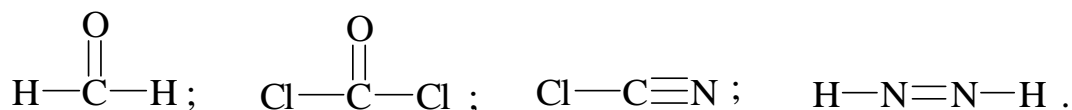
Гіперкон'югація пояснює, що ізопропільний карбкатіон стабільніший від карбкатіона ди-*трет*-бутилметилу, якому ефект гіперкон'югації не властивий:



Контрольні завдання

1. Наведіть приклад сполуки, яка містить іонний зв'язок.
2. Дайте визначення поняттю ковалентний зв'язок.

Напишіть наведені нижче сполуки у вигляді структур Льюїса: C_2H_6 ; C_2H_2 ;



Дайте визначення поняттям:

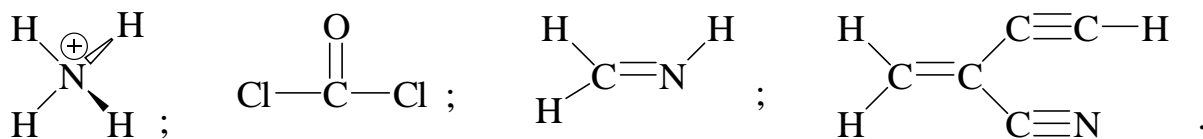
- довжина зв'язку;
- енергія зв'язку;
- енергія іонізації;
- полярність, полярізованість і делокалізація зв'язку.

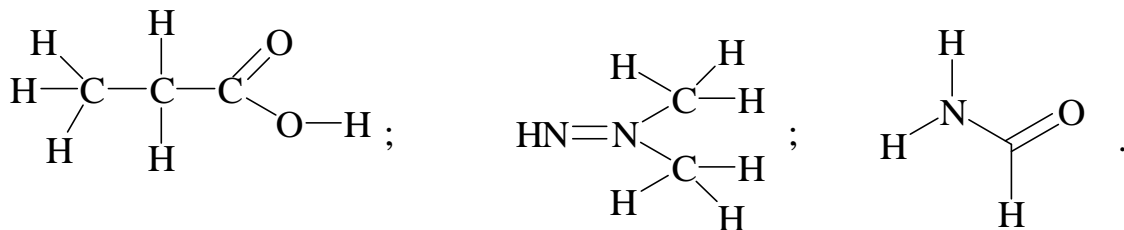
Чим відрізняються електронегативність і спорідненість до електрона?

3. Діетиловий ефір і бутиловий спирт мають однакову молекулярну формулу ($C_4H_{10}O$). Поясніть причину значно вищої температури кипіння спирту (118°C), ніж ефіру (35°C)?

4. Наведіть схеми утворення внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків.

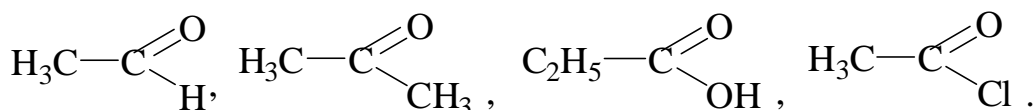
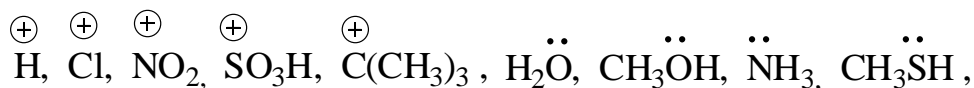
5. Вкажіть, які зв'язки в молекулах наведених сполук належать до σ -, а які – до π -типу:





Наведіть схеми реакцій приєднання, заміщення та відщеплення.

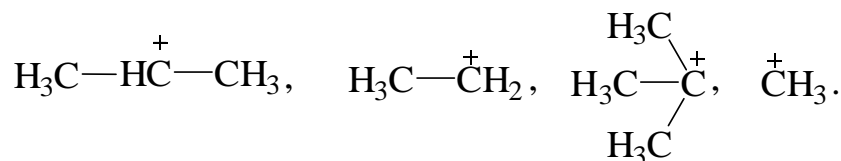
Серед наведених нижче реагентів виберіть нуклеофільні й електрофільні реагенти:



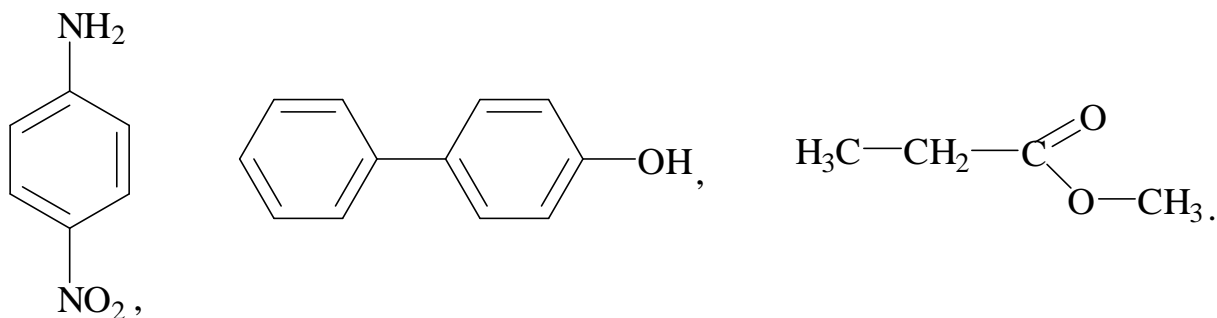
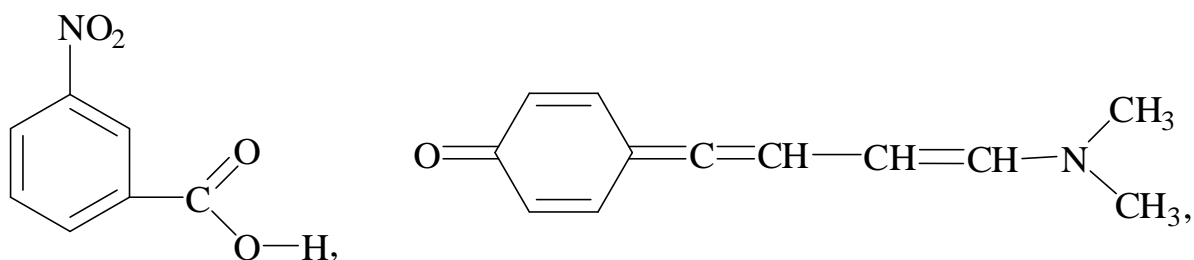
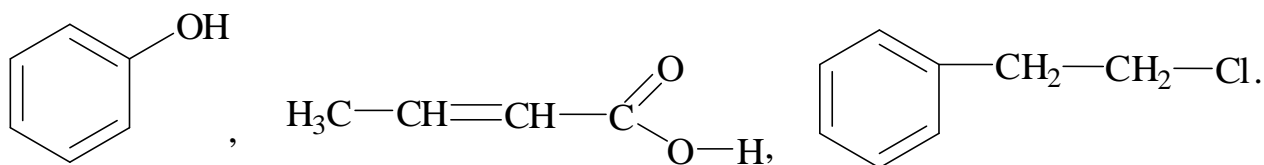
Дайте визначення поняттям: карбкатіон і карбаніон, індукційний та мезомерний ефекти.

Поясніть, чим визначається стійкість карбкатіонів, карбаніонів і радикалів?

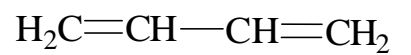
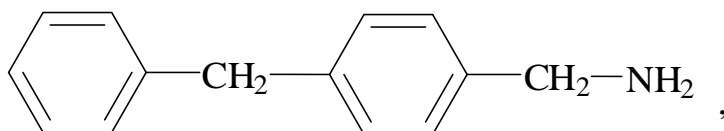
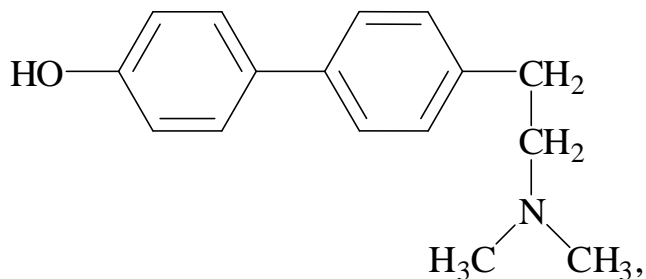
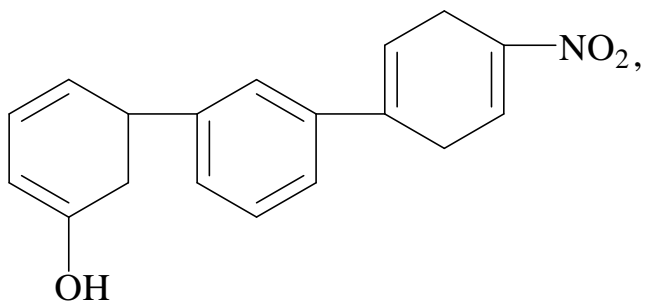
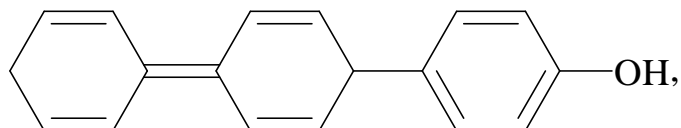
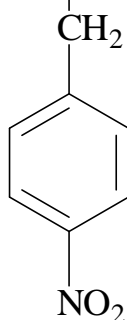
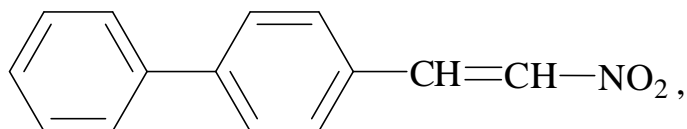
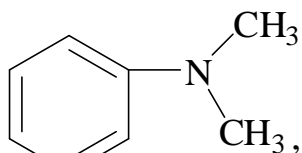
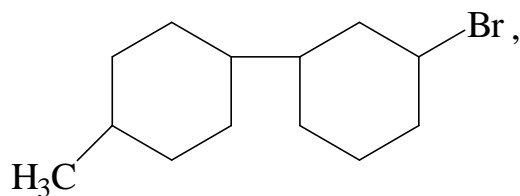
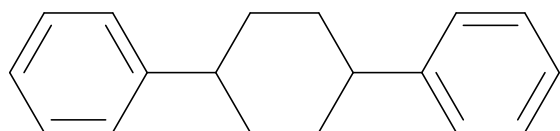
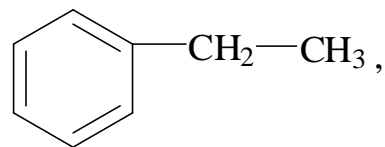
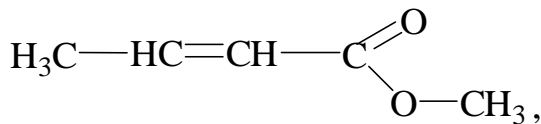
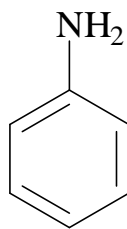
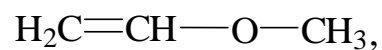
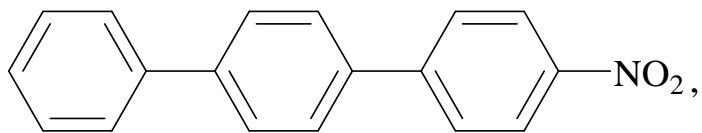
Розташуйте в ряд наведені нижче карбкатіони за зростанням їх стійкості:



Поясніть, які електронні ефекти виявляються в наведених сполуках?



У наведених сполуках вкажіть спряжену систему:

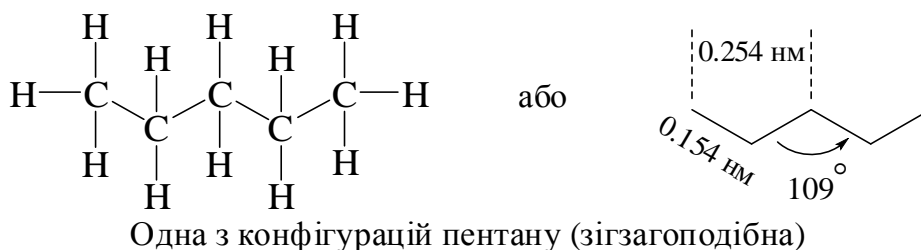


3. Алкани

3.1. Номенклатура та ізомерія

Алканами (парафінами) або аліфатичними насиченими вуглеводнями, називають сполуки з відкритим (нециклічним) ланцюгом, у молекулах яких атоми Карбону сполучені між собою лише σ -зв'язком. Атом Карбону в алканах знаходиться в стані sp^3 -гібридизації. Алкани утворюють гомологічний ряд, в якому кожен член відрізняється на постійну структурну одиницю $—CH_2—$ (гомологічну різницю). Загальна формула алканів C_nH_{2n+2} .

Структура алканів нелінійна, її ланцюги зберігають валентні кути sp^3 -гібридних орбіталей атомів Карбону:



Перші чотири алкани мають тривіальні назви – метан, етан, пропан, бутан. Починаючи від C_5 , назви гомологів утворюються від грецьких і латинських числівників, що вказують на кількість атомів Карбону в алкані, з додаванням суфікса – **ан**, наприклад: пентан, гексан. У таблиці 3.1 наведено гомологічний ряд насичених вуглеводнів та деякі їх фізичні константи.

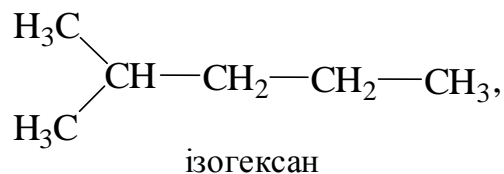
Таблиця 3.1

Назви та фізичні властивості алканів

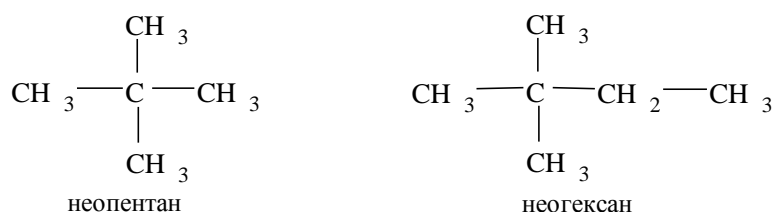
Назва	Формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Кількість ізомерів
Метан	CH_4	-161,5	-184,0	1
Етан	C_2H_6	-88,3	-172,0	1
Пропан	C_3H_8	-42,2	-189,9	1
Бутан	C_4H_{10}	-0,5	-135,0	2
Пентан	C_5H_{12}	36,2	-131,0	3
Гексан	C_6H_{14}	69,0	-94,3	5
Гептан	C_7H_{16}	98,4	-90,5	9
Октан	C_8H_{18}	125,8	-56,5	18
Нонан	C_9H_{20}	150,8	-53,7	35
Декан	$C_{10}H_{22}$	174,0	-30	75
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	195,8	-26	159
Додекан	$C_{12}H_{26}$	214,5	-12	355
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	234,0	-62	802

Номенклатура IUPAC включає певні положення і правила, згідно з якими будуються назви алканів. У назвах алкілів використовуються префікси **н-**, **втор-**, **ізо-**, **трет-**, **нео-**. Так, **н-** означає нормальну (нерозгалужену) будову карбонового ланцюга і часто не вживається, наприклад, *n*-пентан або пентан $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; **втор-** застосовується лише для вторинного бутилу;

трет- означає алкіл третинної структури; **ізо-** дві метильні групи знаходяться на одному кінці карбонового ланцюга, який немає інших розгалужень, наприклад:

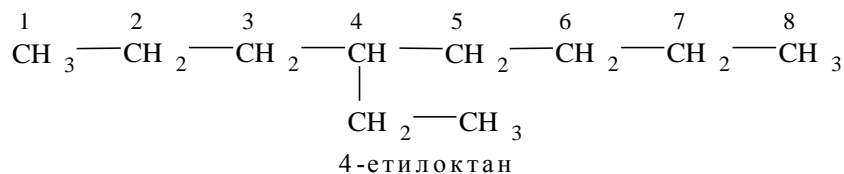
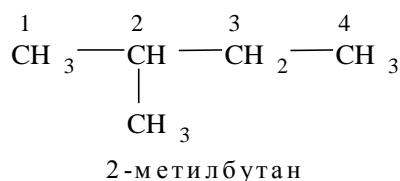


нео- на кінці карбонового ланцюга міститься три метильні групи від неопентану, наприклад:

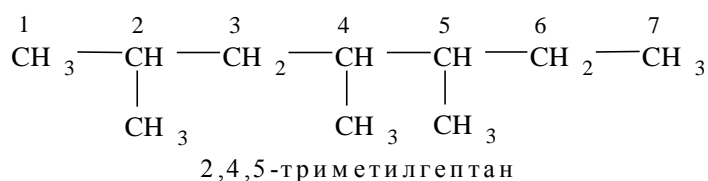


Під час утворення назви розгалужених алканів дотримуються таких правил:

1. Для побудови назви вибирають найдовший ланцюг атомів Карбону й нумерують його арабськими цифрами (локантами), починаючи з того кінця, ближче до якого розміщений замісник, наприклад:

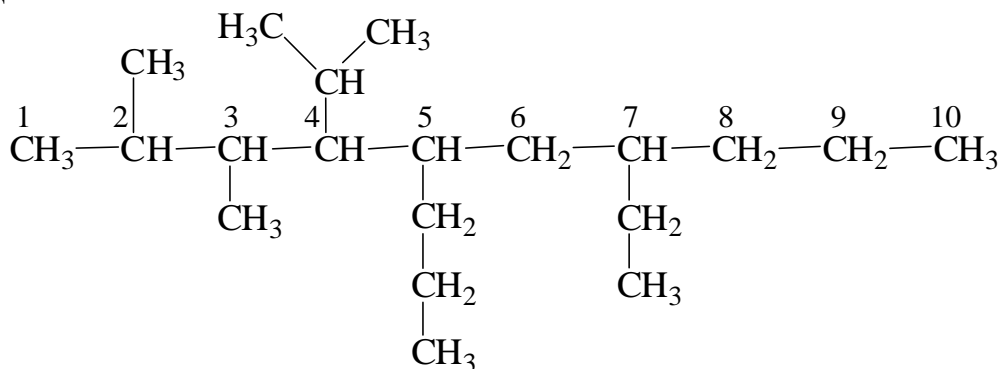


2. Якщо одна і та сама алкільна група зустрічається більше одного разу, то в назві перед нею ставлять помножувальні префікси **ди-** (перед голосною ді-), **три-**, **тетра-** і позначають цифрою кожний алкіл окремо, наприклад:



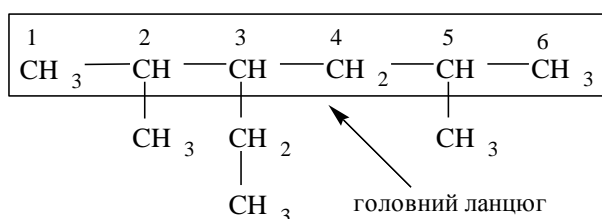
3. Якщо в бокових відгалуженнях головного ланцюга розміщені різні алкільні замісники, то їх перераховують за алфавітом (при цьому помножуючи

префікси ди-, тетра-, а також префікси *n*-, *втор*-, *трет*- не беруться до уваги, наприклад:

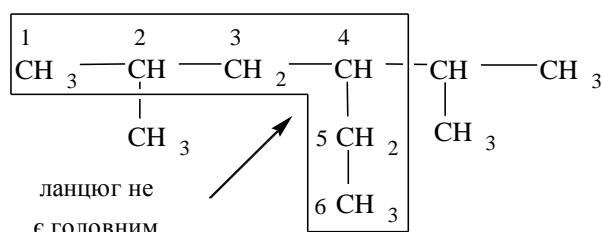


7-етил-4-ізопропіл-2,3-диметил-5-пропілдекан

4. Якщо можливі два або більше варіантів найдовшого ланцюга, то вибирають той, який має максимальну кількість бічних розгалужень, наприклад:



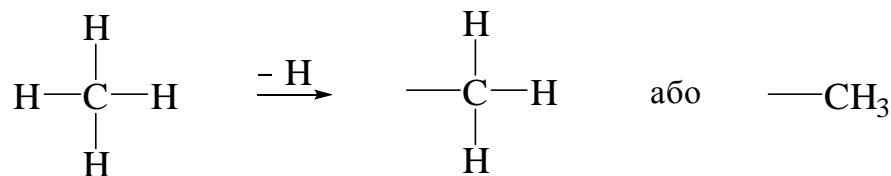
3-етил-2,5-диметилгексан
(три бічних замісника)



4-ізопропіл-2-метилгекан
(два бічних замісника)

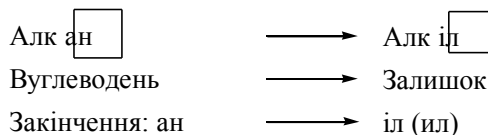
Замісниками при головному карбоновому ланцюгу в алканах є залишки алканів, так звані **алкіли** або **алкільні групи**.

Алкіл – залишок алкану, що утворюється під час відщеплення атома (атомів) Гідрогену:



метан (сполука)

метил (залишок)



Алкіли, часто позначаються як R– або Alk– і бувають одно-, дво- та тривалентними залежно від кількості вилучених атомів Гідрогену. Для одновалентних залишків закінчення – **ан** змінюється на – **ил** (**іл**), наприклад метан CH₄, метил CH₃–, етан C₂H₆, етил CH₃–CH₂–. Для двовалентних залишків із двома вільними валентностями біля одного й того самого атома вуглецю закінчення – **ан** змінюється на – **іліден** (**иліден**). Для залишку CH₂= дозволено застосовувати назву метилен. Для тривалентних залишків відповідно – **ан** змінюється на – **ілідин** (**илідин**) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

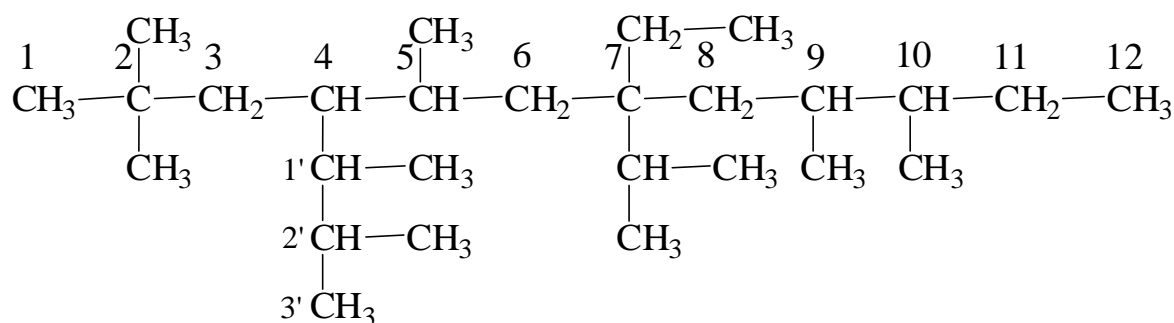
Алкільні залишки

Залишок	Назва
Одновалентні залишки	
$\text{CH}_3\text{—}$	Метил
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$	Етил
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Пропіл
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{—} \end{array}$	Ізопропіл
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{—} \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил
Двовалентні залишки	
$\text{H}_2\text{C=}$ або $\text{—CH}_2\text{—}$	Метилен
$\text{CH}_3\text{—CH=}$	Етиліден
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=}$	Пропіліден
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопропіліден
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=}$	Бутиліден
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH=} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутиліден
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C=} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутиліден
Тривалентні залишки	
$\text{HC}\equiv$	Метин (метилідин)
$\text{CH}_3\text{—C}\equiv$	Етилідин
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv$	Пропілідин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—C}\equiv \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутилідин
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv$	Бутилідин

Назви **складніших алкільних груп** створюються за тим же принципом, що і назви алканів, але нумерація ланцюга алкілу завжди автономна і починається з того атома Карбону, який має вільну валентність, наприклад:

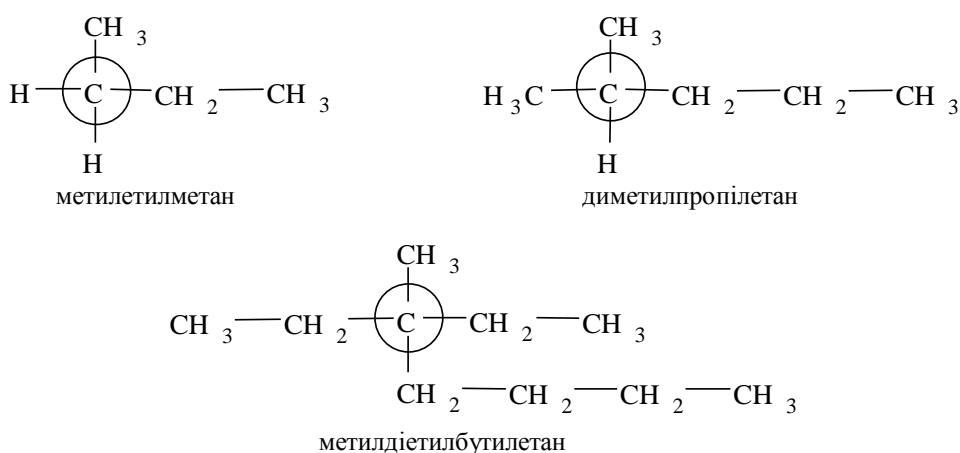


Під час використання в назві такої групи її беруть у дужки, локанти позначають рисою і в алфавітному переліку враховується вже перша літера всієї назви:

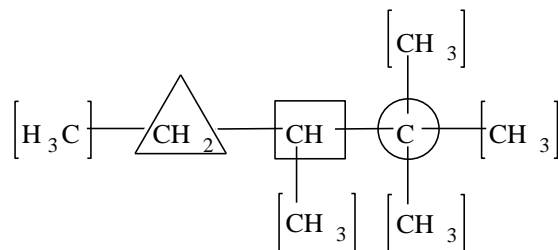


7-етил-7-ізопропіл-4-(1',2'-диметилпропіл)-2,2,5,9,10-пентаметилдодекан

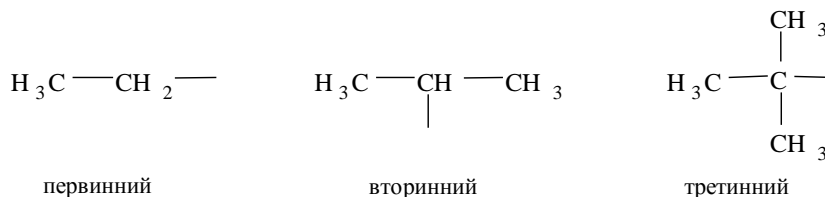
Рациональна номенклатура для алканів майже не використовується, але в деяких випадках зручна під час вживання. Алкани розглядаються як похідні метану CH₄, в якому атом або декілька атомів Гідрогену заміщені залишками. Порядок переліку замісників навколо “метанового” Карбону здійснюється за зростанням їх молекулярної маси або складності, наприклад:



Атом Карбону залежно від кількості інших атомів Карбону, з якими він сполучений, буває первинний – [], вторинний – △, третинний – □ та четвертинний – ○, наприклад:



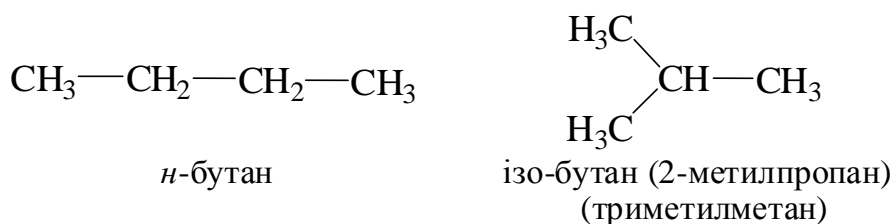
Первинний атом Карбону сполучений тільки з одним суміжним атомом Карбону, вторинний – з двома та ін. Відповідно до існування вільної валентності у того чи іншого атома Карбону залишки також бувають первинні, вторинні та третинні.



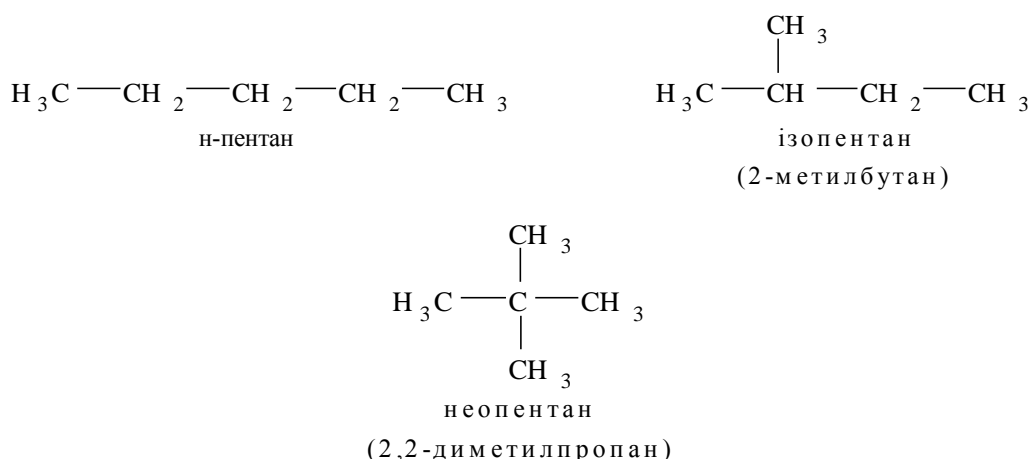
З бутану C₄H₁₀ для алканів виникає **структурна ізомерія**.

Кількість структурних ізомерів зростає зі збільшенням кількості карбонових атомів у молекулі алканів. Так, для пентану C₅H₁₂ відомо три ізомери, для октану C₈H₁₈ – 18, а для декану C₁₀H₂₂ – 75, а для ейкозану C₂₀H₄₂ – 366319.

Наприклад, *n*-бутан і ізобутан:



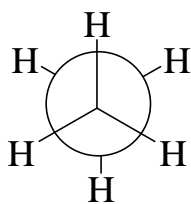
Для пентану C₅H₁₂ існує три ізомери:



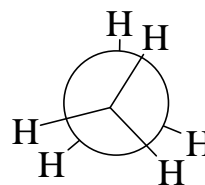
Для алканів крім структурної існує **конформаційна ізомерія**.

Стабільніші конформації, в яких молекула знаходиться переважну частину часу, називаються **конформерами**, і з їх великої кількості найважливішими є крайні форми, наприклад для етану загальмована і затулена (затінена), які

позначаються за допомогою проєкцій Ньюмена:



загальмована форма



затулена форма

Конформери, для яких відштовхування між замісниками та їх зв'язками з атомом Карбону мінімальні, стабільніші називаються загальмованою формою. Для затуленої форми відштовхування між зв'язками та атомними угрупованнями максимальні. Тому загальмована форма приблизно на 12 кДж/моль вигідніша, ніж затулена. Оскільки енергія різних конформерів неоднакова, то неоднакова і ймовірність їх існування.

3.2. Методи одержання

3.2.1. Промислові методи одержання

Добування алканів з нафти і газу. Природний газ складається, головним чином із метану і невеликих домішок етану, пропану, бутану. Газ під тиском за знижених температур розділяють на відповідні фракції.

Метан – один із основних джерел енергії в сучасному суспільстві. Під час згоряння 16 г метану (1 моля) виділяється 213 ккал ($819,79 \cdot 10^3$ Дж) тепла, якого достатньо для того, щоб підвищити температуру 2,13 л води від 0 до 100 °С.



Одна фізична властивість пропану має практичне значення – це **критична температура**, тобто температура, вище якої газ не може бути перетворений у рідину ні за якого тиску. Для метану $T_{\text{кр.}}$ складає -82 °С (тому рідкий метан не може існувати за кімнатної температури). Для пропану ця температура має значення $+97$ °С і під тиском пропан перетворюється в рідину. Враховуючи, що пропан випаровується за атмосферного тиску, його застосовують як паливо в балонах.

Хімічний склад нафти досить складний, але в багатьох випадках її основу складають алкани, за винятком тих сортів нафти, в яких домінують інші типи вуглеводнів, наприклад, ароматичні або циклоалканові. Так, Бориславське нафтородовище (Західна Україна) має типову алканову нафту.

Таблиця 3.3

Фракції що одержують після розгонки нафти

Фракція	$T_{\text{кип.}}$, °С	Суміш алканів
Петролейний ефір	20–60	$\text{C}_5\text{--C}_6$
Бензин	60–180	$\text{C}_6\text{--C}_{10}$
Гас	180–230	$\text{C}_{11}, \text{C}_{12}$
Дизельне пальне	230–300	$\text{C}_{13}\text{--C}_{17}$
Мазут	вище 300	C_{18} та вище

Сиру нафту після очищення піддають переробці (розгонка, фракціонування, крекінг) і з продуктів переробки отримують суміші або індивідуальні сполуки (див. табл. 3.3).

Бензин – це летка суміш вуглеводів (циклічних та нециклічних) і якість бензину залежить від їх будови.

Якість бензину визначається його октановим числом. **Октанове число** – це умовний показник, що характеризує властивість палива забезпечити бездетонаційну роботу двигунів із примусовим запаленням. Тому була запропонована шкала, за якою октанове число будь-якого бензину визначалось як рівне відсотковому вмісту 2,2,4-триметилпентану (октанове число 100) в такій його суміші з гептаном (октанове число 0), яка детонує в тих же самих умовах.

Низькооктановий бензин горить із вибухом, створюючи вибухову хвилю, яка ударяє в поршень і стінки циліндрів і є причиною детонації – стуку в двигуні.

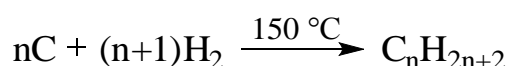
Октанове число бензину можна підвищити добавкою антидетонувальних агентів, наприклад: тетраетилсвинець (ТЕС)



Достатньо 3 мл ТЕС щоб, підвищити октанове число 4,5 л бензину з 70 до 84.

Нафтопродукти, також використовуються як запальні суміші (напалм) для спорядження запалювальних боєприпасів (бомб, снарядів, гранат, тощо) і як вогнесуміші для різного типу вогнеметів. При цьому запалювальні суміші застосовуються або в рідкому стані, або у вигляді в'язких рецептур.

Гідрування вугілля. Кам'яне або буре вугілля в автоклавах за (300 ат.) за наявності каталізаторів (оксиди та сульфідів Fe, Mo,) в середовищі вуглеводів гідрується і перетворюється в алкани, так зване моторне паливо:

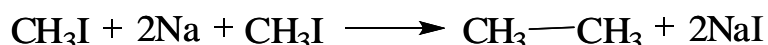


Останнім часом метод набуває економічної доцільності в країнах, де є родовища вугілля (Україна).

Суха перегонка. У відносно невеликих кількостях алкани одержують за допомогою сухої перегонки або нагрівання вугілля, деревини, торфу, без доступу повітря. Приблизний склад отриманої суміші при цьому становить 60 % Гідрогену, 25 % метану і 3 – 5 % етилену.

3.2.2. Лабораторні методи одержання

Одержання з галогеналканів. Відома реакція Вюрца полягає у взаємодії металічного натрію з галогеналканом і застосовується для синтезу вищих симетричних алканів:

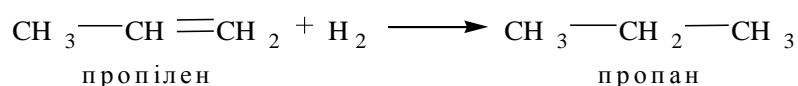


У разі участі в реакції двох різних галогеналканів утворюється суміш алканів.

Одержання з солей карбонових кислот. Солі лужних металів карбонових кислот під час сплавлення з лугом утворюють алкани:



Гідрування ненасичених сполук. Реакція гідрування ненасичених вуглеводнів відбувається за наявності як каталізатора дрібнопомелених металів – платини, паладію або нікелю:

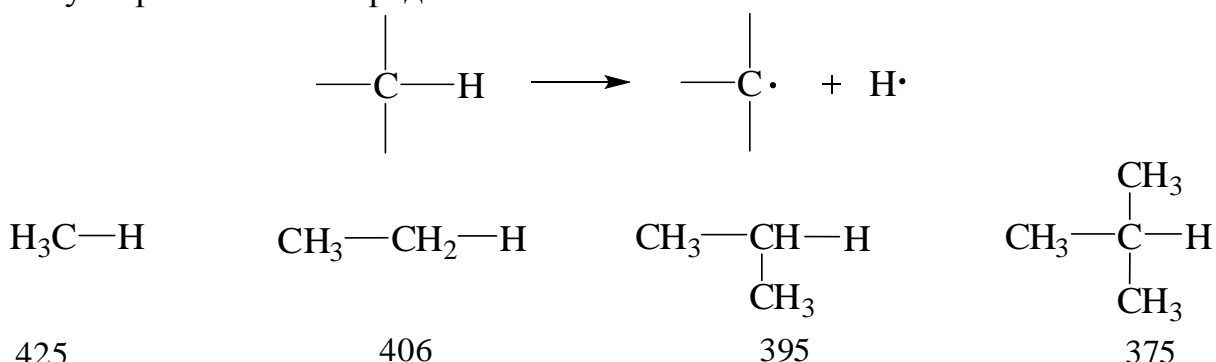


3.3. Хімічні властивості

Алкани за своєю природою повністю насичені сполуки і через це не вступають у реакції приєднання. Вони досить інертні і не взаємодіють за нормальних умов із кислотами, лугами, окисниками, активними металами.

Зв'язки С—Н і особливо С—С малополярні, важко поляризуються. Утворення з них іонів, на відміну від утворення радикалів, вимагає значної енергії. Тому для насичених вуглеводнів найхарактерніші реакції за радикальним механізмом.

Енергія зв'язку С—С складає 330–360 кДж/моль, а зв'язку $\sigma_{\text{C-H}} = 402\text{--}455$ кДж/моль. Однак частіше розщеплюються стійкіші С—Н-зв'язки, оскільки вони доступніші для атаки реагентів. Реакційна здатність С—Н-зв'язку змінюється під час переходу від алканів лінійної структури до алканів розгалуженої структури. Наприклад, енергія дисоціації зв'язку С—Н (кДж/моль) під час утворення вільних радикалів змінюється таким чином:



Отже, у вільно радикальних процесах реакції відбуваються переважно біля третинного атома Карбону, далі біля вторинного і в останню чергу біля первинного. Однак із підвищенням температури наведена тенденція зменшується або зовсім нівелюється.

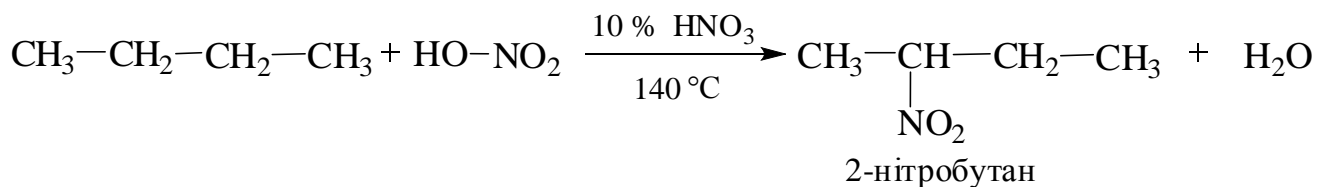
Таким чином, для алканів характерні два типи хімічних реакцій:

- 1) заміщення Гідрогену, в основному за радикальним механізмом;
- 2) розщеплення молекули за зв'язками С—С або С—Н.

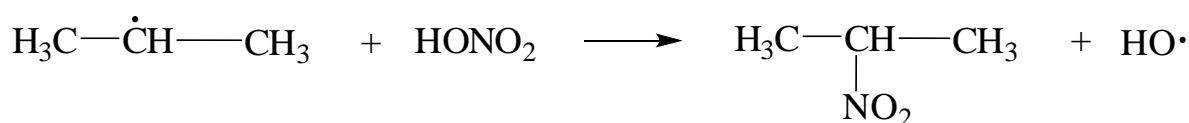
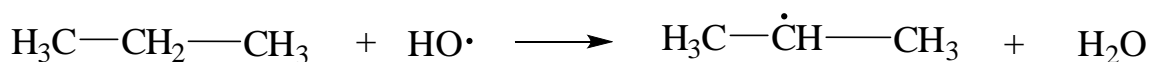
3.3.1. Реакції заміщення

Нітрування – реакція введення нітрогрупи —NO_2 до сполуки. Під час нітрування в рідкій фазі концентрованою нітратною кислотою, остання поводить як окисник карбонових ланцюгів з одночасним їх розщепленням. Тому застосовують розведену нітратну кислоту (метод Коновалова), причому легкість заміщення Гідрогену біля карбонових атомів збільшується в ряду:

первинний < вторинний < третинний.

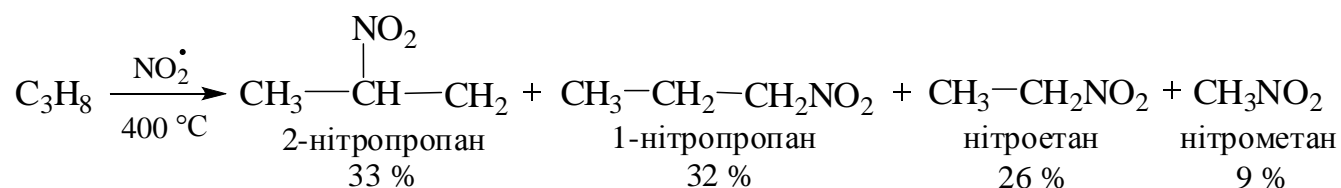


Швидкість рідкофазного нітрування невелика, і вихід нітроалканів низький. У промисловості алкани нітрують парофазним методом за температури 300–500 °С і об'ємному співвідношенні алкан: нітратна кислота 2:1. Нітрувальним агентом вважається двооксид Нітрогену NO₂, що за природою є радикалом:



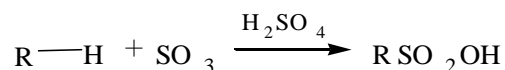
2-нітропропан

Нітрування алканів у газовій фазі, як і в рідкій, відбувається з розщепленням С–С-зв'язків (деструкцією) з утворенням суміші нітропохідних і оксигеновмісних сполук (спиртів, альдегідів, кетонів, кислот, естерів нітритної кислоти R–O–N=O), причому селективності нітрування не спостерігається:



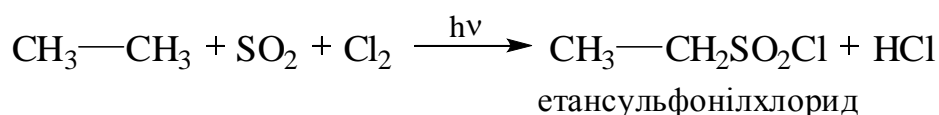
Таким чином, нітрування алканів відбувається за радикальним механізмом, з частковою їх деструкцією й окисненням.

Сульфохлорування та сульфоокиснення. Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. Під час нагрівання сульфатна кислота виступає як окисник. Лише “димуча” сульфатна кислота (олеум) здатна сульфувати алкани, але цю реакцію важко реалізувати у промислових умовах із необхідною ефективністю.

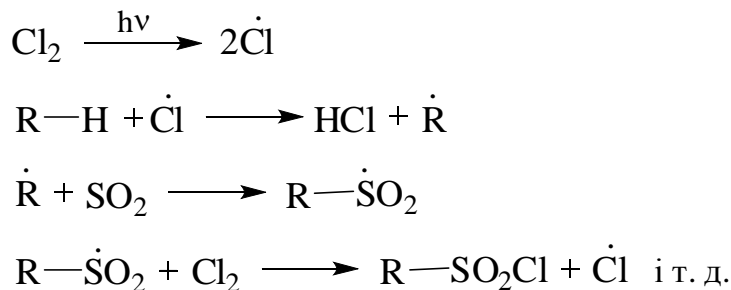


Тому перспективним методом отримання сульфопохідних є сульфохлорування і сульфоокиснення.

Сульфохлорування – реакція введення сульфонілхлоридної групи SO₂Cl до сполуки. Реакція сульфохлорування полягає у дії на алкан молекул хлору та двооксиду Сульфуру в газоподібному стані:



Реакція відбувається за механізмом радикального заміщення S_R на світлі або за наявності речовин, які утворюють вільні радикали (діазосполуки, пероксиди, тетраетилплумбум тощо):

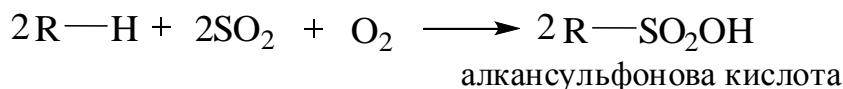


У реакцію фотохімічного сульфохлорування за кімнатної температури вступають всі алкани, починаючи з метану. Атоми Гідрогену біля вторинних карбонових атомів заміщуються легше, ніж первинні. Біля третинного атома Карбону атом Гідрогену в сульфонілхлоридною групою не заміщується, мабуть унаслідок просторових перешкод.

Алкансульфонілхлориди за лужного гідролізу утворюють солі відповідних сульфоокислот, що застосовуються як мийні (пральні) засоби, поверхнево-активні речовини (ПАР) під час проведення дезактивації озброєння і військової техніки:



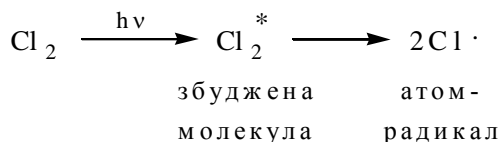
Сульфоокиснення – реакція введення сульфогрупи SO_2OH до сполуки. Застосовується для одержання алкансульфонової кислоти. Механізм цієї реакції також вільнорадикальний, і дія УФ – опромінювання або застосування радикальних ініціаторів сприяють процесу:



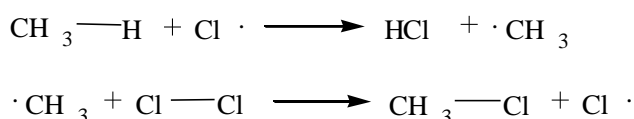
3.3.2. Загальна уява про радикально-ланцюговий механізм реакції заміщення

Розглянемо цей механізм на прикладі реакції **хлорування алканів**. Хлорування алканів під час нагрівання, опромінювання і за наявності радикалоутворювальних ініціаторів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом S_R і складається з трьох основних стадій:

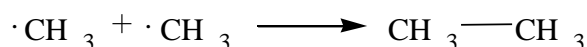
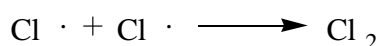
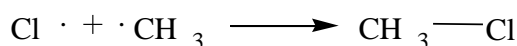
Зародження ланцюга (ініціювання):



Зростання ланцюга:

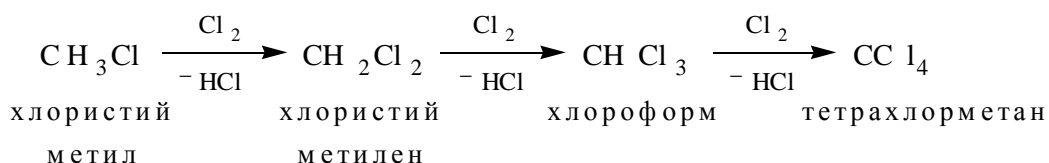


Обрив ланцюга (рекомбінація):

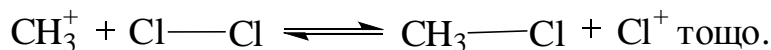
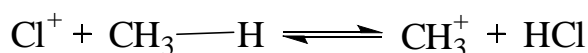
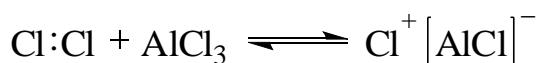


Отже, молекула хлору Cl_2 під дією світла ($h\nu$) або під час нагрівання отримує надлишок енергії, стає збудженою і розпадається на два атоми, які за своєю природою є радикалами. Атом-радикал хлору в процесі зіткнень чи взаємодії з іншими молекулами відщеплює атом водню від молекули метану CH_4 з утворенням метильного радикала $\cdot \text{CH}_3$. Метильний радикал, у свою чергу, відщеплює атом хлору від наступної молекули Cl_2 і т. д. Таким чином, один утворений радикал ініціює багато повторень стадії зростання ланцюга. Кількість таких повторень визначає довжину кінетичного ланцюга всієї реакції, яка для хлорування може досягати 10 000 і більше.

Хлорування метану та інших алканів за таких температур – важкокерований процес, який зазвичай не зупиняється на стадії утворення хлористого метилу CH_3Cl і може відбуватися далі:



За наявності каталізаторів (кислот Льюїса AlCl_3 , SbF_5), що сприяють **іонному механізму** реакції, процес хлорування в кислому середовищі має електрофільний характер (S_E). Хімізм взаємодії електронакцепторного хлориду алюмінію з молекулою хлору полягає у значній поляризації неполярного зв'язку Cl—Cl , що викликає його дисоціацію з утворенням електрофілу Cl^+ :



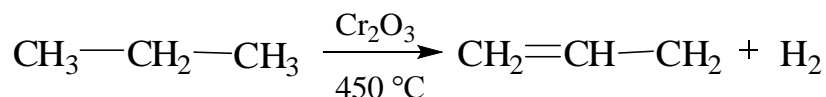
Без таких каталізаторів реакція хлорування за іонним механізмом майже не відбувається, оскільки гетеролітичне розщеплення молекули хлору на катіон та аніон потребує значної енергії (1130 кДж/моль).

3.3.3. Реакції розщеплення

Реакція розщеплення для алканів відбувається, як зв'язком C—H (відщеплення Гідрогену або дегідрування), так і C—C -зв'язком (окиснення і крекінг).

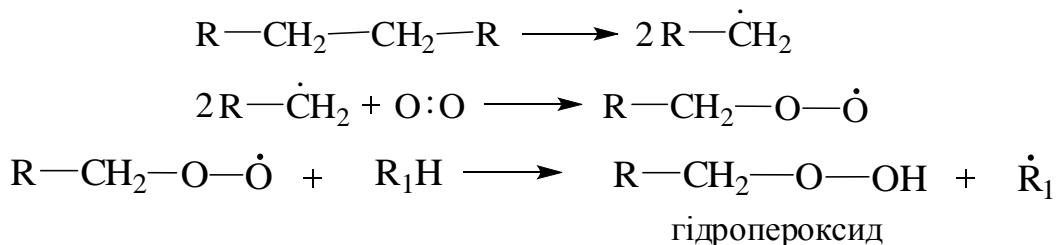
Унаслідок надзвичайної важливості останніх двох процесів для промислової технології вони будуть розглянуті окремо.

Дегідрування – реакція відщеплення Гідрогену. Дегідрування алканів застосовується для одержання ненасичених вуглеводнів (алкенів і дієнів):

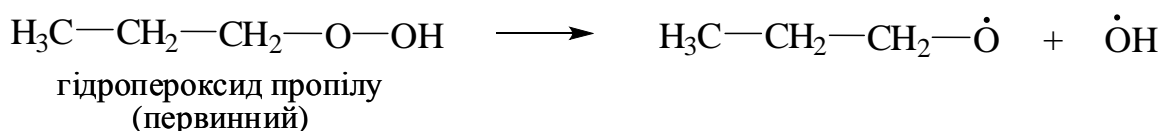


Окиснення алканів. Алканам властиво окиснюватись, як правило, за високих температур. Окиснення алканів – це складний, дуже екзотермічний процес, для якого характерні розрив С–С-зв'язків і частково повне окиснення до CO_2 . За високих температур реакцію важко регулювати, тому часто застосовують невеликі температури 120–150 °С і каталізatori (солі Mn, V, Co). Як окисники використовуються молекулярний Оксиген, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо.

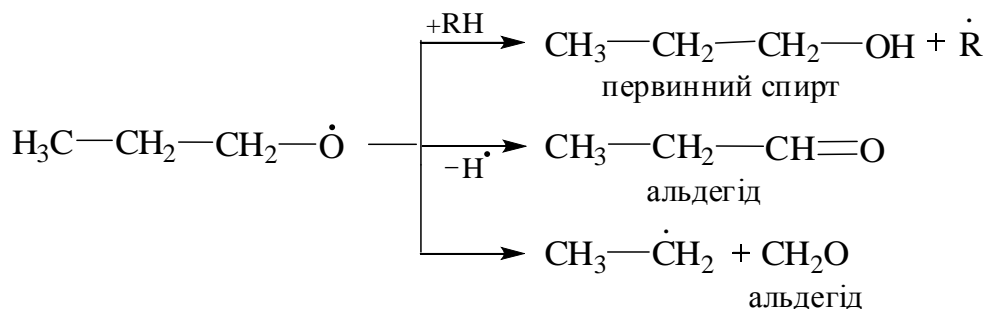
У першому наближенні за високих температур унаслідок відщеплення атомів Гідрогену від зв'язку С–Н або під час розриву зв'язку С–С утворюються вільні радикали $\text{R}\cdot$, що взаємодіють з молекулярним Оксигеном із появою пероксидного радикала:



Такі пероксидні радикали відщеплюють атоми Гідрогену від інших молекул алкану і перетворюються у відповідні гідроперокси, причому в сполуках $\text{R}_1\text{—H}$ під дією пероксидного радикала найлегше відщеплюються атоми Гідрогену від третинного атома Карбону, потім від вторинного, а тоді вже від первинного. В умовах реакції окиснення (високі температура і тиск) утворені гідроперокси розкладаються на вільні радикали залежно від розгалуженості гідропероксиду, причому будова гідропероксиду визначає природу кінцевого продукту реакції:



Алкоксирадикали, у свою чергу, беруть участь у різних реакціях з утворенням кисневмісних сполук (спиртів, альдегідів і т. ін.), або знову алканів:



Одержані альдегіди та первинні спирти можна далі окиснювати до відповідних кислот.

3.3.4. Крекінг алканів

Крекінгом називається термічне перетворення алканів за температур 470–540 °С. Перетворення алканів за вищих температур (700–1000 °С) називається піролізом.

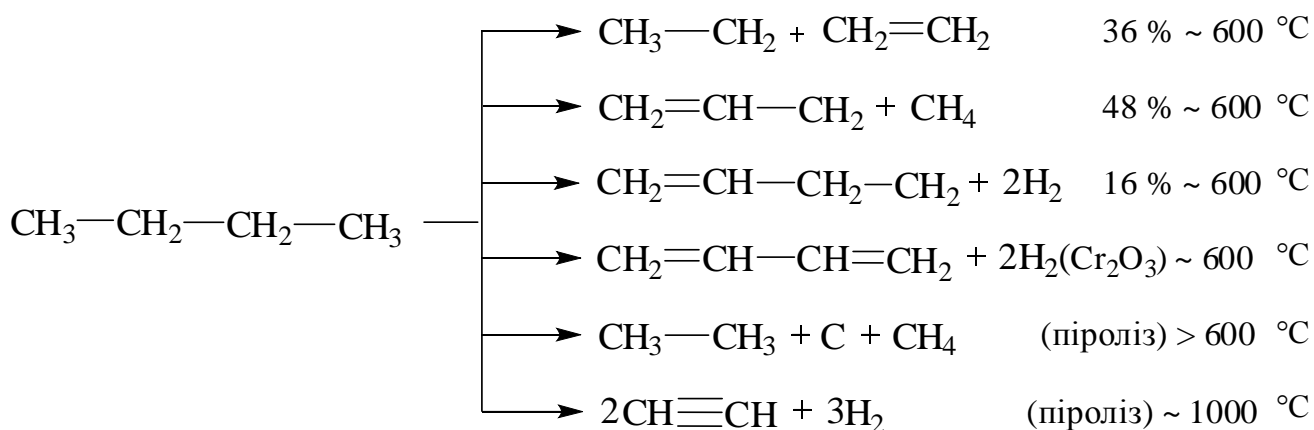
Розрізняють **термічний** і **каталітичний** крекінг. Головними процесами під час крекінгу є розщеплення (деструкція) карбонового ланцюга зв'язком С–С з одночасним дегідруванням, ізомеризацією та циклізацією. При цьому утворюються, головним чином, ненасичені вуглеводні. Будова продуктів крекінгу визначається:

- 1) природою вихідного алкану;
- 2) умовами проведення процесу (температурою, тиском, часом, природою каталізатора).

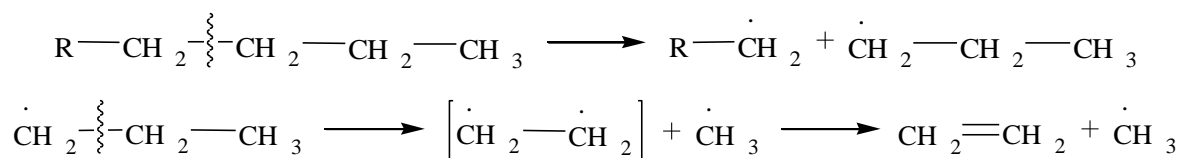
Початкова температура крекінгу алканів залежить від їхньої молекулярної маси. Чим більша молекулярна маса, тим легше розщеплюються алкани.

Існують такі тенденції розриву зв'язку С–С:

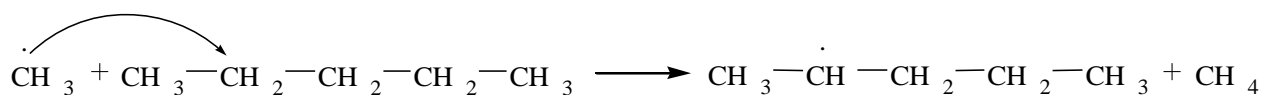
- з підвищенням температури спостерігається зміщення місця розриву до краю молекули;
- з підвищенням тиску вуглецевий ланцюг розщеплюється ближче до середини. Так, з бутану за різних умов можуть утворитися такі сполуки:



Термічний крекінг – вільнорадикальний процес, у результаті якого утворюється, головним чином, ненасичені вуглеводні (мономери). За температур 450–550 °С алкани розщеплюються на вільні радикали, здатні далі розщепитися на простіші етильні та метильні радикали, наприклад:

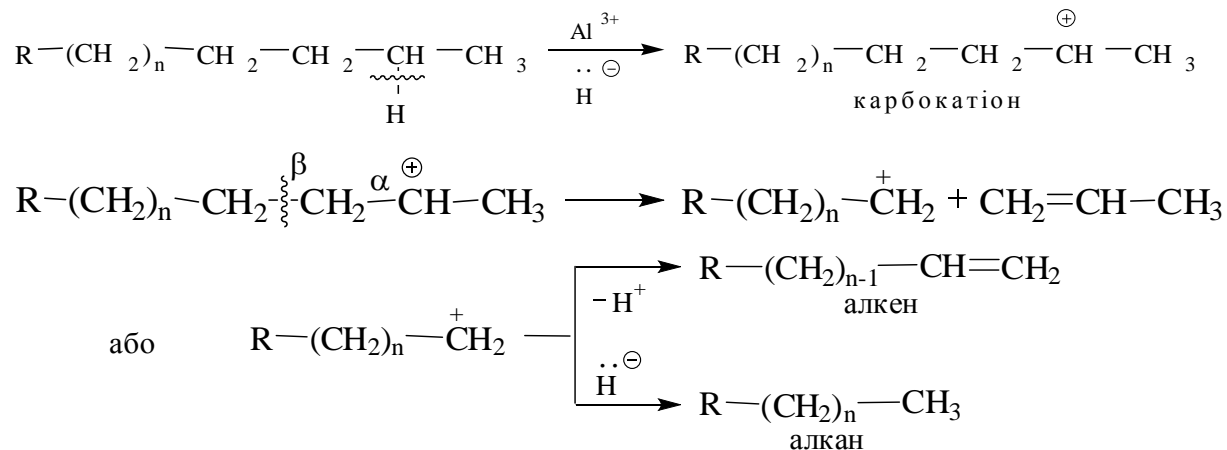


Активні метильні радикали відщеплюють атоми Гідрогену від молекул інших алканів з утворенням нових вільних радикалів:



В умовах піролізу (вищі температури) спостерігається глибший розклад алканів з утворенням ацетиленових вуглеводнів, сажі або коксу, Гідрогену тощо.

Каталітичний крекінг застосовують, головним чином, із метою одержання розгалужених алканів (моторного палива) і ненасичених вуглеводнів. У промислових умовах процес відбувається за наявності алюмосилікатних каталізаторів або кислот Льюїса (AlCl_3 , BF_3) за $450\text{--}530\text{ }^\circ\text{C}$ і приблизно атмосферному тиску. Реакція починається з відщеплення гідрид-іона (H^-) від алкану з утворенням карбокатиону, який завдяки β -розпаду зазнає подальших змін:



3.4. Екологічні питання

Екологічні питання хімії алканів пов'язані, перш за все, з їх добуванням (нафтова, газова, вугільна промисловість), первинним переробленням (нафтопереробні, газопереробні та коксохімічні заводи) та її використанням як сировини для хімічних підприємств, а також як побутового та промислового пального. В паливно-енергетичному комплексі України (за винятком гідро- та атомних електростанцій) частка цих складових є і буде визначальною. Тому й екологічні питання, що стосуються добування, первинного перероблення та використання алканів має визначальний (глобальний) характер стосовно забруднення довкілля:

- утворення великої кількості побічних хімічних речовин, наприклад, відпрацьованих лужних розчинів під час очищення сирової нафти від сірчистих продуктів (сульфідів, гідросульфідів та меркаптанів);
- спалювання супутніх газів під час нафтодобування;
- забруднення територій, пов'язане із транспортуванням та обслуговуванням нафтових і газових магістралей;
- утворення під час добування вугілля великих територій (“териконів”), що потребують рекультивації, а також питання підтоплення відпрацьованих шахт;
- робота теплових електростанцій, що супроводжується викиданням величезної кількості токсичних газів у атмосферу та накопиченням відпрацьованої золи;
- робота заводів хімічного комплексу (технології основного органічного та нафтохімічного синтезу) з виробництва багатотоннажних органічних продуктів;
- робота мільйонів двигунів внутрішнього згорання легкових і вантажних автомобілів, що кожний день супроводжується викиданням в атмосферу величезної кількості “парникових” газів: оксидів Карбону та Нітрогену.

Ці проблеми є глобальними і стосуються не лише України.

Контрольні завдання

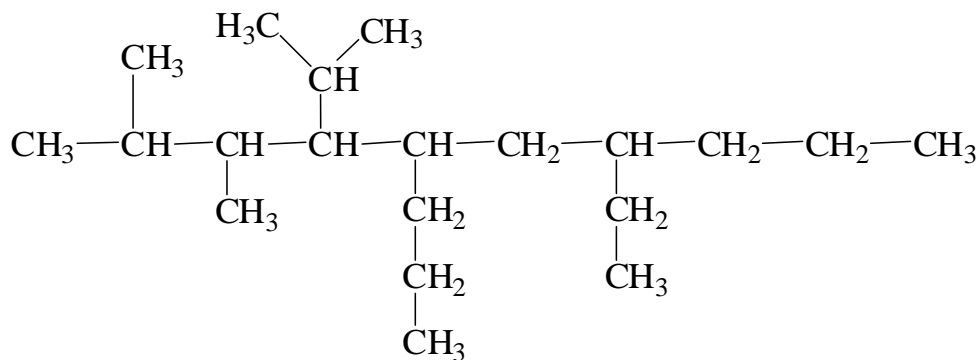
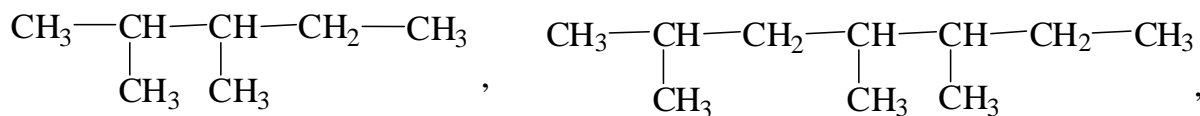
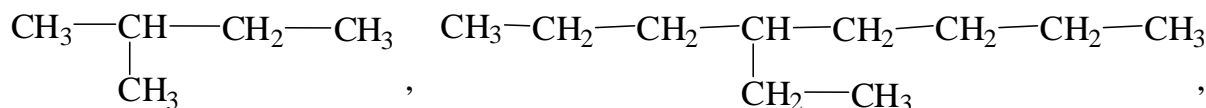
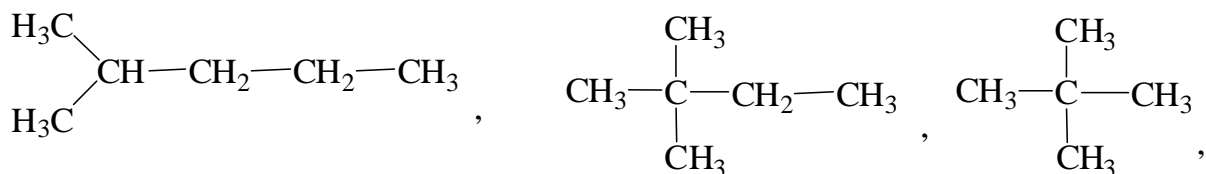
1. Напишіть структурні формули відповідних алкільних залишків: етил, ізопропіл, *втор*-бутил, *трет*-бутил, ізобутил.

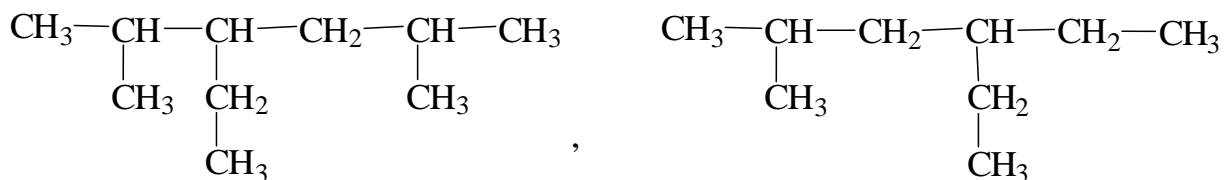
Напишіть структурну формулу сполуки, в якій одночасно містяться первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми Карбону. Напишіть структурні ізомери *n*-пентану.

2. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

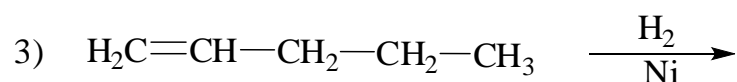
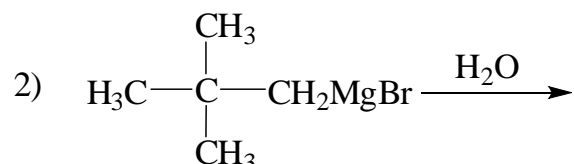
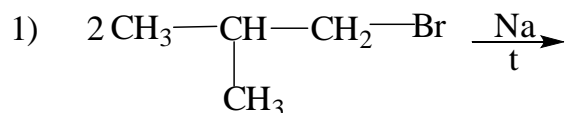
- 1) бутан;
- 2) метилпропілметан;
- 3) диметилбутилметан;
- 4) метилетилметан;
- 5) триметилпропілметан;
- 6) метилдіетилпропілметан;
- 7) ізогексан;
- 8) неопентан;
- 9) 2-метилбутан;
- 10) 4-етилотан;
- 11) 2,3-диметилпентан.

3. Назвіть відповідні сполуки за замісничовою номенклатурою IUPAC:

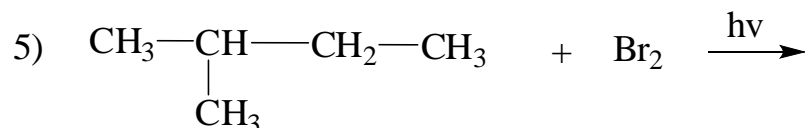
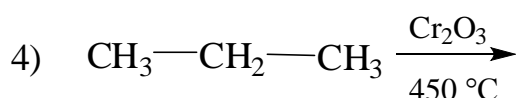
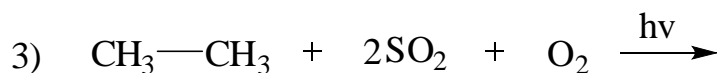
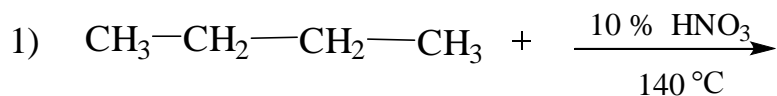




4. Напишіть, які речовини утворюються в результаті таких реакцій:



5. Напишіть продукти реакцій за такими схемами перетворень:



Наведіть механізм реакції хлорування метану під час опромінювання:



Напишіть схему реакції Коновалова для ізопентану, наведіть механізм реакції.

4. Алкени та алкадієни

4.1. Номенклатура та ізомерія алкенів

Алкенами називають вуглеводні, в молекулах яких міститься один подвійний зв'язок С=С. Загальна формула алкенів C_nH_{2n} . Їх також називають етиленовими вуглеводнями або олефінами. Алкени утворюють гомологічний ряд, родоначальником якого є етен (етилен) (табл. 4.1).

За номенклатурою ІУРАС назви алкенів утворюють від назви відповідних алканів зміною закінчення – ан на – ен. Головний ланцюг обов'язково повинен включати подвійний зв'язок, його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого розташований подвійний зв'язок. Положення останнього в ланцюгу молекули позначають цифрою – положенням карбонового атома, біля якого він знаходиться. Цю цифру ставлять перед назвою головного ланцюга, але дозволяється і після суфікса – ен.

Таблиця 4.1

Назви алкенів та їх властивості

Формула	Номенклатура		T _{кип.} °С	T _{пл.} °С	Густина ρ ²⁰
	ІУРАС	Раціональна			
CH ₂ =CH ₂	Етен	Етилен	– 103,9	– 169,4	0,570
CH ₃ —CH=CH ₂	Пропен	Пропілен	– 47	– 185	0,610
CH ₃ —CH ₂ —CH=CH ₂	1-Бутен	α-Бутилен	– 5,0	– 130,0	0,630
CH ₃ —CH=CH—CH ₃	2-Бутен	β-Бутилен	<i>транс</i> 1 <i>цис</i> 3,7	– 105,6 – 139,0	0,660 0,644
CH ₃ —C(CH ₃)=CH ₂	2-Метил-пропен-1	Ізобутилен	– 6,9	– 140,3	0,631
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH=CH ₂	1-Пентен	α-Амілен	29,9	– 138,0	0,641
CH ₃ —CH ₂ —CH=CH—CH ₃	2-Пентен	β-Амілен	36,9	– 139,0	0,650
CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH=CH ₂	1-Децен	α-Децилен	170,6	– 66,3	0,740

Назви **залишків алкенів** (алкенільних груп) утворюються приєднанням до назви алкену закінчення – ил (іл). Допускається застосування тривіальних назв деяких залишків алкенів (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Назви залишків алкенів

Формула	Назва	Формула	Назва
Одновалентні залишки		Двовалентні залишки	
1	2	3	4
CH ₂ =CH–	Вініл (етеніл)	CH ₂ =C=	Вініліден (етенліден)
CH ₂ =CH—CH ₂ –	Аліл (2-Пропеніл)	CH ₂ =CH—CH=	Аліліден
CH ₃ —CH=CH–	1-Пропеніл	CH ₃ —CH=C=	Пропеніліден

1	2	3	4
$\text{H}_2\text{C}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ізопропеніл (1-метилетеніл)	$-\text{CH}=\text{CH}-$	Вінілен (етенілен)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	1-Бутеніл	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	2-Бутенілен

Для алкенів характерна структурна і геометрична ізомерія.

Структурна ізомерія алкенів пов'язана не тільки з розгалуженням карбонового скелета, але і з положенням подвійного зв'язку. Тому кількість структурних ізомерів для алкенів більша, ніж для алканів. Так, для гексену C_6H_{12} відомо 13 структурних ізомерів, у той час як для насиченого гексану C_6H_{14} лише 5 структурних ізомерів.

Крім структурної ізомерії для алкенів характерна також **геометрична (цис-, транс-) ізомерія**:



Так, відома отруйна речовина **люїзит** (β -хлорвінілдихлорарсин) може існувати у вигляді двох просторових ізомерів – *цис-* і *транс-*, які відрізняються значеннями фізичних констант (табл. 4.3).



Таблиця 4.3

Фізичні властивості ізомерів α -люїзиту

Фізична константа	<i>цис</i> -Ізомер	<i>транс</i> -Ізомер
ρ^{20} , г/см ³	1,8598	1,8793
$t_{\text{кип}}$, °C	196,6	169,8
$\rho_{\text{нас}}^{25}$, мм рт. ст.	1,562	0,4
$c_{\text{мах}}^{20}$, мг/л	2,3	4,5
$t_{\text{пл}}$, °C	-44,7	-2,4

Найбільш токсичним у суміші є *транс- α -люїзит*, який в основному й утворюється під час отримання β -хлорвінілдихлорарсину. *цис- α -Ізомер* виникає під час нагрівання або ультрафіолетовому опромінюванні *транс-ізомеру*. Смертельна шкірно-резорбтивна токсодоза для людини $\text{LD}_{50} = 20$ мг/кг.

Перші три представники алкенів – гази, сполуки C_6 - C_{17} – рідини, починаючи з C_{18} – тверді речовини. Густина алкенів вища, ніж алканів. Зі збільшенням молекулярної маси підвищуються температури топлення і кипіння. Алкени

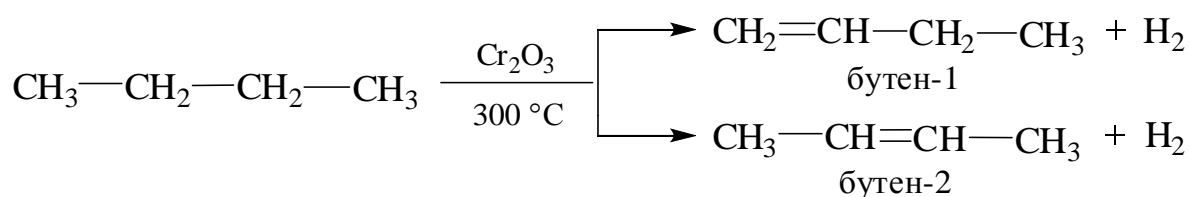
з нормальною будовою киплять за вищої температури, ніж їх розгалужені ізомери. Температура кипіння *цис*-ізомерів вища, ніж *транс*-ізомерів, а температура плавлення навпаки. Алкени погано розчиняються у воді, проте краще, ніж відповідні алкани, але добре – в органічних розчинниках.

4.2. Методи одержання алкенів

4.2.1. Промислові методи одержання

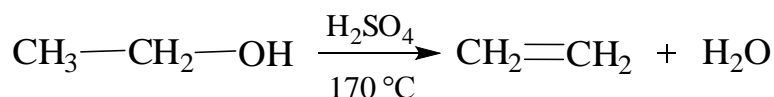
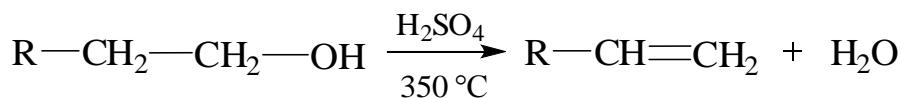
Виділення з продуктів крекінгу нафти та природного газу або безпосередньо з деяких сортів нафти – найпростіший шлях їх добування. Частіше крекінг нафти застосовують з метою отримання саме алкенів (етилен, пропилен, бутилен).

Дегідрування алканів. Відбувається за температури до 600 °С, інакше можливий розрив С–С зв'язків (крекінг):

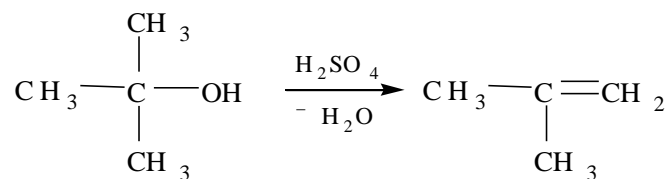


4.2.2. Лабораторні методи одержання

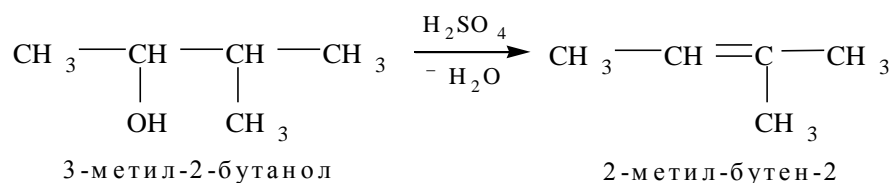
Дегідратація спиртів (елімінування води) відбувається за наявності каталізаторів на зразок водовідбірних речовин H_2SO_4 , H_3PO_4 , P_2O_5 у рідкій фазі, Al_2O_3 в газовій, наприклад:



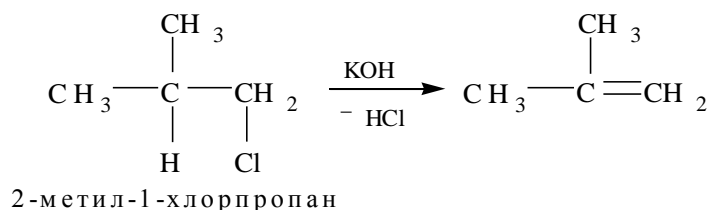
Особливо легко дегідратуються третинні спирти:



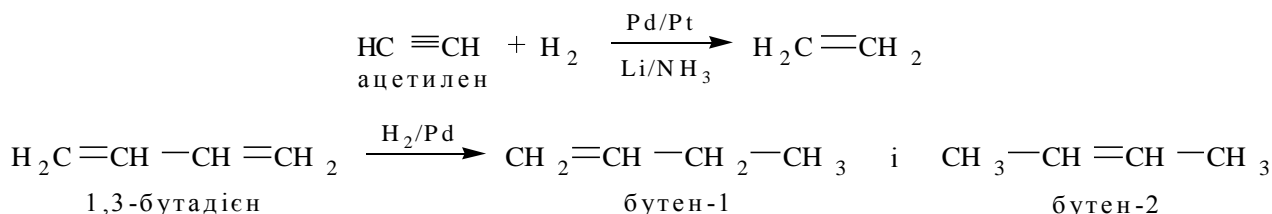
Відщеплення води від спиртів з розгалуженою структурою підпорядковується **правилу Зайцева**. Під час утворення води Гідроген найлегше відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома Карбону, що знаходиться в β -положенні до ОН-групи:



Відщеплення галогеноводнів або галогенів від моногалогеналканів (дегідрогалогенування). Під час дії на галогеналкани спиртовим розчином лугу утворюються алкени внаслідок дегідрогалогенування:



Гідрування алкінів та алкадієнів. Використовуючи селективні каталізатори, можна одержувати алкени з ненасичених сполук:



4.3. Хімічні властивості

Хімічні властивості алкенів зумовлені наявністю подвійного C=C-зв'язку, який складається з σ - і π -зв'язків (рис. 4.1):

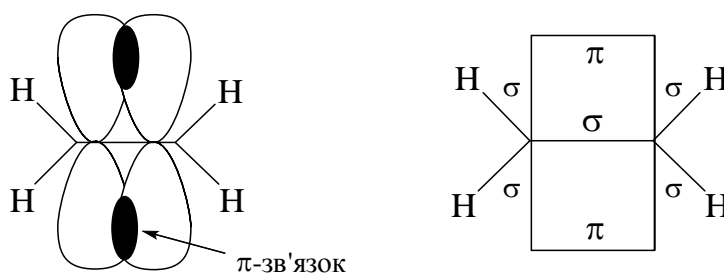
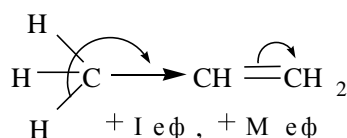


Рис. 4.1. Будова етилену

Електрони π -зв'язку розташовані далі від атомних ядер, ніж електрони σ -зв'язку, вони рухливіші, і енергія π -зв'язку менша, ніж енергія σ -зв'язку.

Легкість поляризації π -зв'язків під дією замісника збільшується в процесі реакції завдяки впливу розчинника, реагентів, каталізатора, температури. Це викликає зростання поляризованості (реакційної здатності) подвійного зв'язку практично в усіх хімічних перетвореннях алкенів:

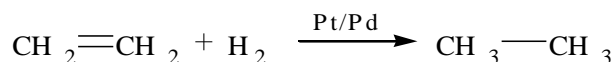


Отже, подвійний зв'язок алкенів характеризується плоскою будовою, виявляє електродонорні властивості, легко вступає в реакції електрофільного приєднання (АЕ), не дозволяє вільно обертатися замісникам навколо подвійного C=C зв'язку. Внаслідок існування перелічених характеристик алкенам властива висока реакційна здатність, їм найбільш властиві реакції приєднання. Крім того вони вступають у реакції окиснення, полімеризації та деякі реакції заміщення.

4.3.1. Реакції приєднання

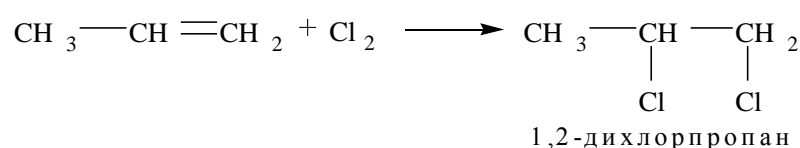
До найважливіших реакцій приєднання належать процеси гідрування, галогенування, гідрогалогенування, гідратації та алкілювання.

Гідрування алкенів. Алкени легко приєднують водень, але тільки за наявності каталізаторів, із виділенням тепла (екзотермічний процес) імовірно за радикальним механізмом:



Для розгалужених алкенів гідрування відбувається тим легше, чим менше замісників розташовано біля подвійного зв'язку. Що пов'язано із властивістю алкенів адсорбуватися на поверхні каталізатора, тобто із стеричним чинником.

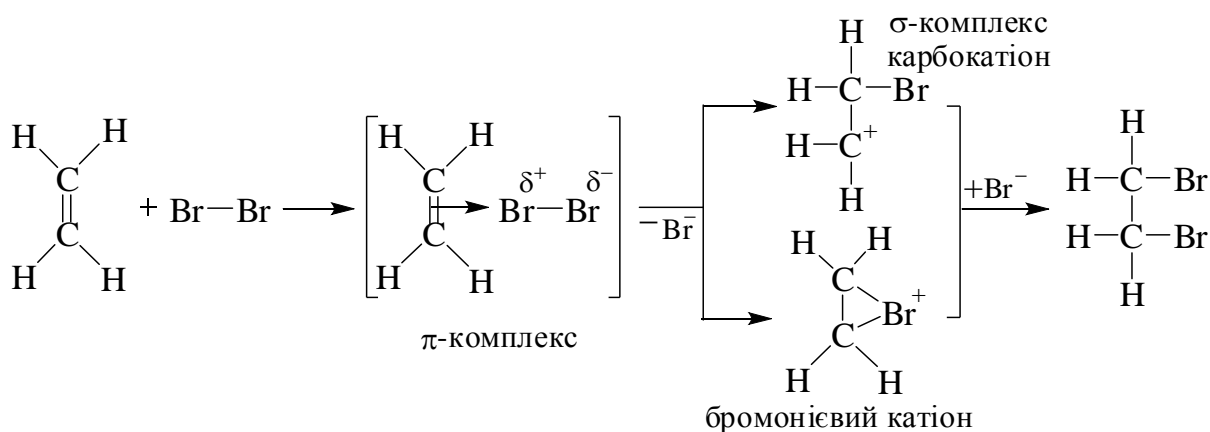
Галогенування. До алкенів легко приєднуються галогени з утворенням віцінальних галогенопохідних:



Віцінальні похідні – сполуки, для яких два однакових замісника розташовані при суміжних атомах Карбону.

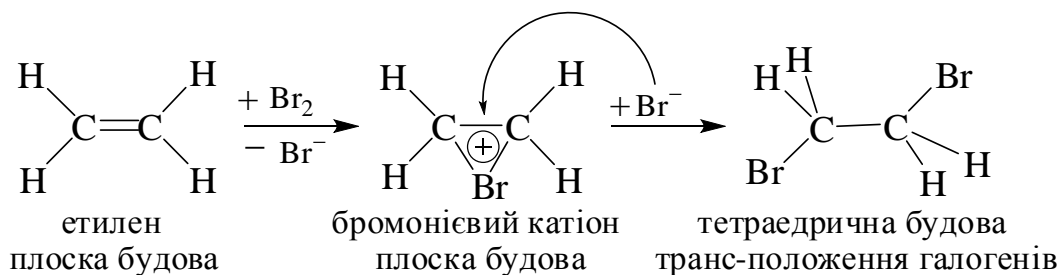
Швидкість приєднання залежить від природи галогену і будови алкену. Так фтор реагує із займанням (сильно екзотермічний процес). Хлор також легко вступає в реакцію приєднання на світлі з вибухом. Бромовання вже вимагає нагрівання (процес ендотермічний), а йодування здійснюється важко. Залежно від умов реакції приєднання галогенів відбувається за іонним або радикальним механізмом. Оскільки подвійний зв'язок виявляє електродонорні властивості, алкени переважно вступають у реакції електрофільного приєднання за двостадійним механізмом A_E2 .

Так, під дією π -електронної хмари подвійного зв'язку алкену під час зіткнення його молекули з молекулою броду відбувається поляризація зв'язку $\text{Br}-\text{Br}$, у результаті чого утворюється π -комплекс (комплекс із перенесенням заряду КПЗ) між π -зв'язком і позитивною частиною поляризованої молекули броду:

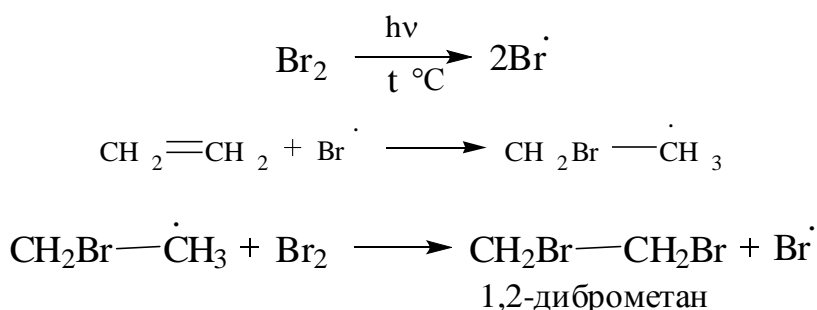


Одержаний π -комплекс швидко перетворюється, як припускають, у карбокатион (σ -комплекс) або в містковий бромонієвий катион. Такі катиони

здатні за певних умов перетворюватись один в одного та часто між собою знаходяться в рівноважному стані. Для циклічного онієвого катіону характерне стереоселективне приєднання галогену з утворенням *транс*-адукту. Це відбувається тому, що нуклеофільний реагент Br^- може атакувати проміжний катіон лише з протилежного боку відносно вже наявного в інтермедіаті атому бром:



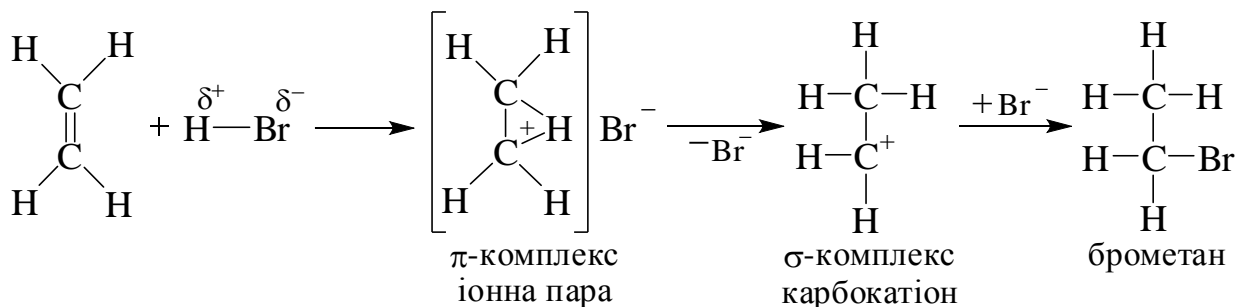
Приєднання галогенів відбувається також за радикальним механізмом у відповідних умовах, але без ознак стереоселективності:



Гідрогалогенування. Це процес приєднання галогеноводнів до ненасичених сполук. Взаємодія алкенів із галогеноводнями залежить як від будови ненасичених сполук, так і від природи галогеноводнів або сили їх кислотності. Зміна реакційної здатності галогеноводнів відносно алкенів зменшується в ряду:

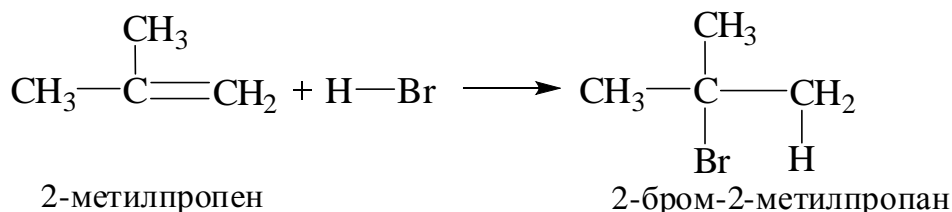


Електрофільне приєднання галогеноводнів відбувається через низку стадій. Так, спочатку утворюється π -комплекс (іонна пара), яка швидко перетворюється в карбокатион (σ -комплекс). Приєднання до останнього нуклеофільної частинки (NaI) утворює кінцевий галогеналкан. Реакція відбувається аналогічно галогенуванню в дві стадії з утворенням π - і σ -комплексів:

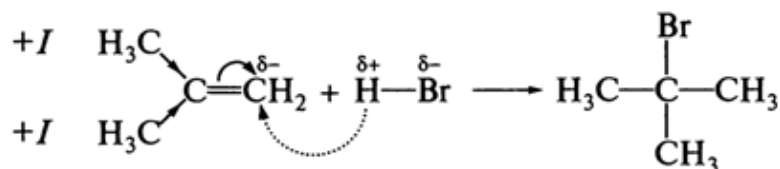


Для несиметричних алкенів приєднання галогеноводнів відбувається за **правилом Марковникова**: Гідроген приєднується у місці подвійного зв'язку до

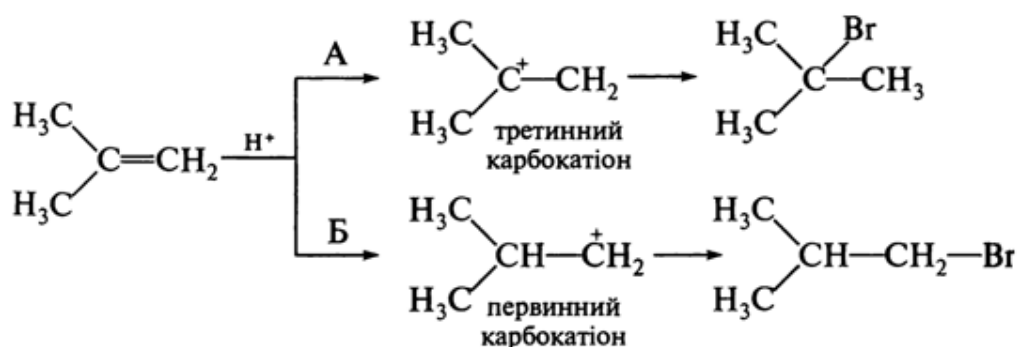
найбільш гідрованого атома Карбону, тобто до того, біля якого існує більше атомів Гідрогену:



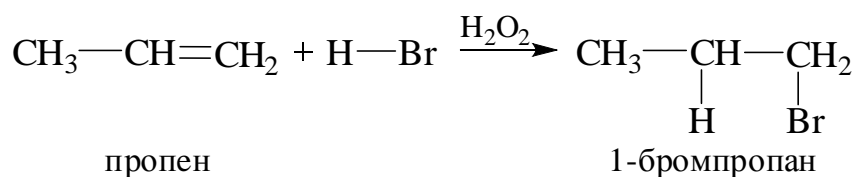
Такий напрямок приєднання визначається поляризацією молекули несиметричного алкену в nereагуючому стані (статичний фактор) і відносною стійкістю карбокатиона, який утворюється (динамічний фактор). Вплив статичного фактора полягає в тому, що в nereагуючій молекулі несиметричного алкену, внаслідок +I-ефекту з боку алкільних груп, електронна густина подвійного зв'язку зміщена до більш гідрогенізованого ненасиченого атома Карбону. Це визначає найбільш імовірне місце приєднання протона:



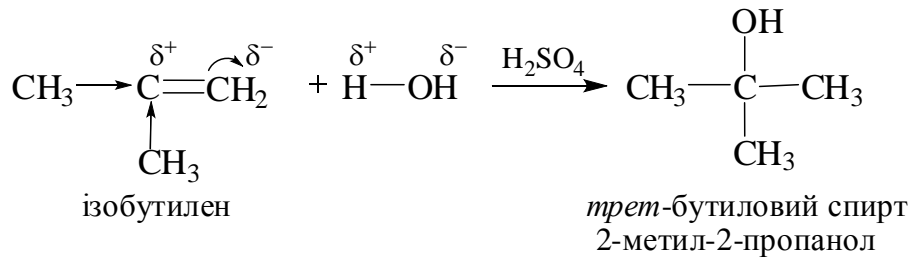
Вплив динамічного фактора зумовлений тим, що з двох імовірних варіантів приєднання протона до несиметричного алкену переважно реалізується той, де в ролі проміжного продукту приєднання утворюється стійкіший карбокатион. Стійкішому карбокатиону відповідає перехідний стан з меншою енергією, а це забезпечує більшу швидкість реакції. Оскільки делокалізація позитивного заряду, а отже, і стійкість карбокатиона зростають зі збільшенням кількості алкільних груп, третинні карбокатиони стійкіші за вторинні, а ті, у свою чергу, стійкіші за первинні. Тому, приєднання HBr до 2-метилпропену, відбуватиметься переважно за напрямком А:



Слід зазначити, що за наявності пероксидних сполук приєднання бромоводню до несиметричних алкенів відбувається всупереч правилу Марковникова:

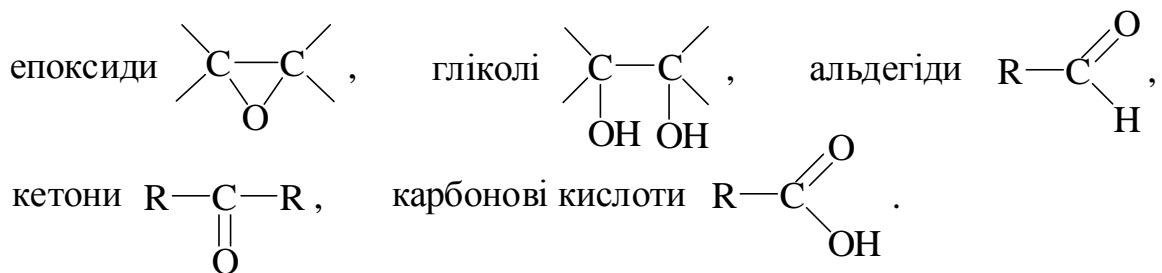


Гідратація алкенів (приєднання води до алкенів). Відбувається за наявності мінеральних кислот, найчастіше сульфатної, за правилом Марковникова:



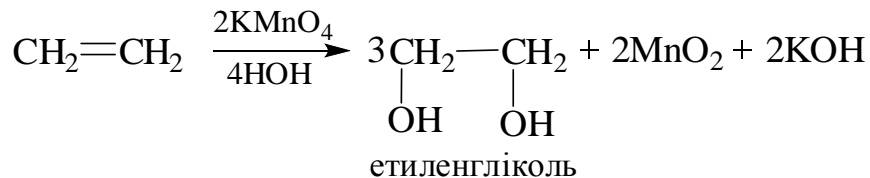
4.3.2. Окиснення алкенів

Алкени легко окиснюються і, залежно від природи окисника та умов реакції, утворюють різні продукти, тобто після їх окиснення одержують:



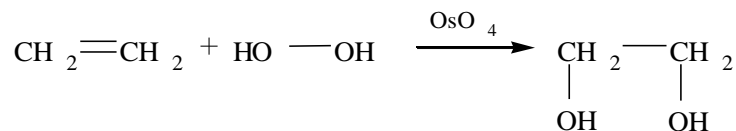
Гідроксилювання. Окиснення розчином KMnO_4 (реакція Вагнера).

Гідроксилювання – реакція введення гідроксильних груп. Під час окиснення алкенів розведеним водним розчином перманганату калію в слаболужному середовищі утворюються гліколи:

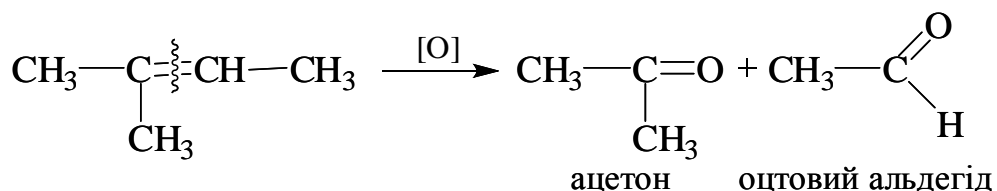


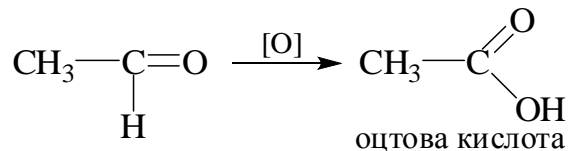
При цьому рожевий розчин KMnO_4 стає безкольоровим і випадає коричневий осад оксиду марганця. Реакція Вагнера широко застосовується в аналізі для визначення подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку.

Реакцію гідроксилювання можна здійснити під час окиснення алкену пероксидом Гідрогену за наявності тетраоксиду осмію:

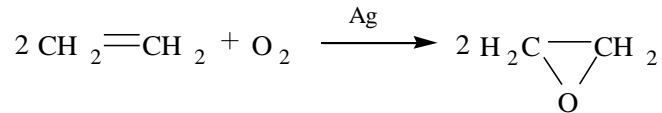


Для сильних окисників (концентрований розчин KMnO_4 , оксид хрому CrO_3 , HNO_3) під час нагрівання спостерігаються розщеплення подвійного зв'язку та утворення кетонів, альдегідів і карбонових кислот:

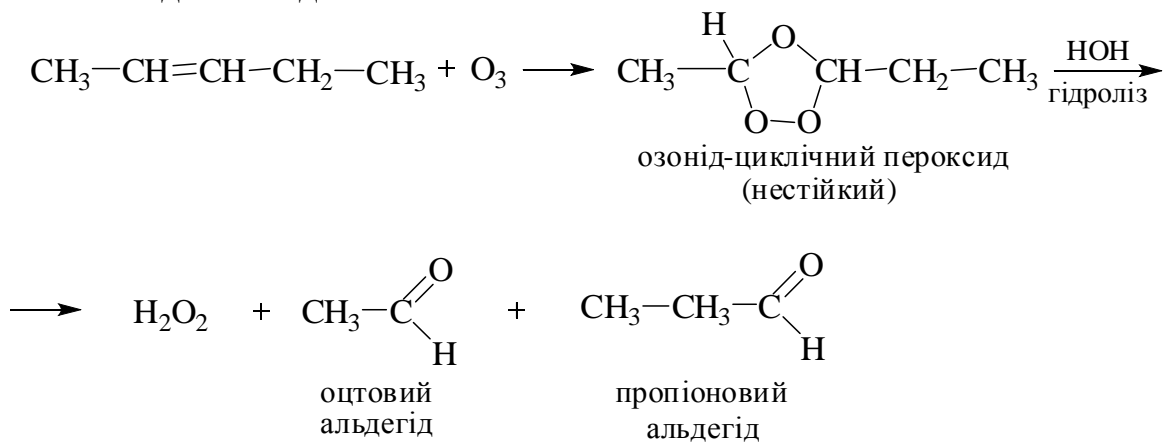




За наявності каталізаторів з алкенів під час окиснення молекулярним киснем одержують органічні оксиди (оксирани):



Реакція озонування (Гаррієс). Реакція озонування відбувається селективно за подвійним зв'язком з утворенням у кінцевому результаті пероксиду Гідрогену, альдегідів або кетонів. Механізм озонування складний і до кінця не встановлений, але основні стадії виглядають так:



В умовах озонування утворені альдегіди здатні окиснюватися до відповідних кислот. Утворені карбонільні сполуки можуть бути ідентифіковані, що дозволяє застосувати реакцію озонування для визначення положення подвійного зв'язку.

4.3.3. Реакції полімеризації

Молекули алкенів здатні приєднуватися за певних умов одна до одної з розкриттям π -зв'язку та утворенням димерів, тримерів і т. ін. (реакція олігомеризації) або високомолекулярних сполук – полімерів.

Мономер – сполука, що утворює полімери завдяки подвійному зв'язку або функціональній групі.

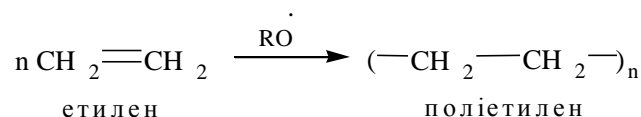
Полімер – високомолекулярна сполука, що складається з ланок мономера з молекулярною масою приблизно 50 000 і більше.

Олігомер – полімер із молекулярною масою приблизно 10 000.

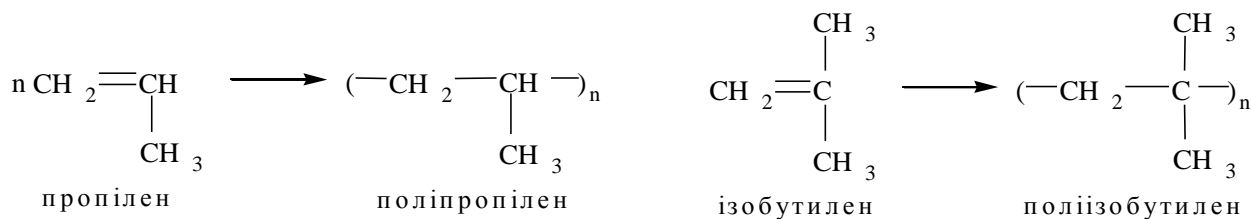
Гомополімер – полімер з однакових мономерів.

Сополімер – полімер, до складу якого входять два і більше мономерів.

Наприклад, під дією радикальних ініціаторів або під час нагрівання з етилену синтезують поліетилен, де n – це показник кількості ланок мономерного етилену в полімері:



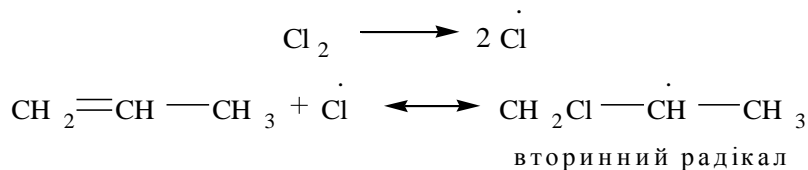
Це стосується і схем утворення інших поліолефінів:



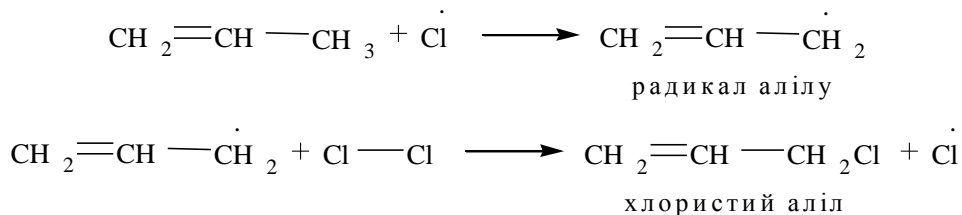
Як ініціатори полімеризації застосовують кислоти, пероксиди, метали ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ і TiCl_4 – комплекс триетилалюмінія з хлоридом титану – каталізатор Циглера-Натта – для координаційної полімеризації) тощо. Залежно від природи ініціатора й активних проміжних частинок (карбокатиона, вільного радикала) розрізняють іонну (катионну і аніонну) і радикальну полімеризацію.

4.3.4. Реакції заміщення

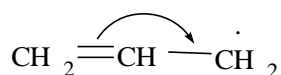
Реакції заміщення нехарактерні для алкенів, але вони спостерігаються під час утворення стійких проміжних інтермедіатів алільної природи. Наприклад, за високотемпературного хлорування пропілену (500°C , так зване аномальне хлорування) відбувається заміщення Гідрогену, який знаходиться при атомі Карбону в α -положенні до подвійного зв'язку (алільне положення) в метильній групі атомом хлору за радикальним механізмом S_R :



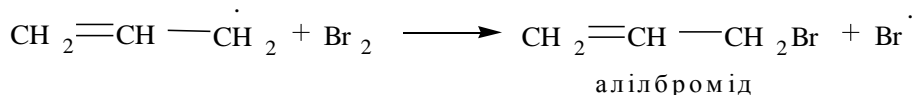
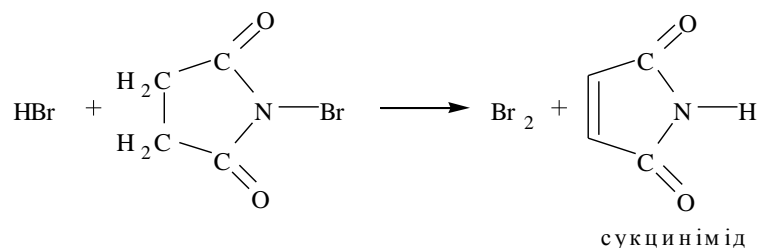
Вважають, що за таких високих температур атом хлору не встигає утворювати продукт 1,2-приєднання, оскільки вторинний радикал дуже швидко розщеплюється на вихідні сполуки і рівновага взаємодії атома хлору з пропіленом значною мірою зміщена вліво. Внаслідок цього відбувається відщеплення Гідрогену від метильної групи під дією атома хлору:



Стабільність алільного радикала, пояснюється π -р-спряженням етиленового зв'язку з р-АО неспареного електрона:



Бромовання алкенів в алільному положенні в більш м'яких умовах відбувається під дією N-бромосукциніміду (NBS). Його застосування створює постійну і невелику концентрацію Br_2 , який виконує функцію бромуючого агента:



Бромування алкенів та інших сполук з подвійним зв'язком за допомогою N-бромосукциніміду широко використовують для препаративних синтезів.

4.4. Загальна характеристика алкадієнів

Алкадієнами або дієновими вуглеводнями, називають сполуки з відкритим ланцюгом, які містять два подвійні зв'язки. Їх загальна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. За номенклатурою IUPAC вони мають закінчення – дієн. Відповідно за розміщенням подвійних зв'язків один відносно одного алкадієни поділяються на кумульовані, спряжені (кон'юговані) та ізольовані (табл. 4.4).

Кумульовані (аленові) сполуки – це сполуки, що містять подвійні зв'язки біля одного атома Карбону ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$).

Спряжені сполуки – це сполуки, в яких подвійні зв'язки розділені одним простим C–C зв'язком ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$).

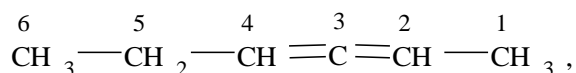
З ізольованими подвійними зв'язками – це сполуки, в яких подвійні зв'язки розділені двома або більше простими зв'язками ($\text{C}=\text{C}-(\text{C})_n-\text{C}=\text{C}$).

Таблиця 4.4

Назви алкадієнів та їх властивості

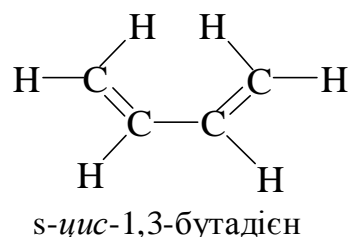
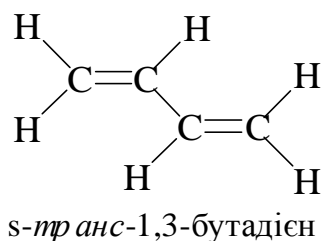
Формула	Номенклатура		$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Густина, ρ^{20}
	IUPAC	Раціональна		
Кумульовані				
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	Пропадієн	Ален	-34,5	0,662
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	1,2-Бутадієн	Метилален	10,8	0,679
Спряжені				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-Бутадієн	Дивініл	-4,4	0,650
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-Пентадієн	Піперилен	43	0,683
Ізольовані				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,4-Пентадієн	Вінілаліл	25,9	0,661
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,5-Гексадієн	Діаліл	59,6	0,688

Нумерацію карбонового ланцюга починають таким чином, щоб цифри подвійних зв'язків одержали найменші значення, наприклад 2,3-гексадієн:



але не 3,4-гексадієн. **Структурна ізомерія** алкадієнів зумовлена, як і для алкенів, розгалуженням карбонового ланцюга і взаємним положенням подвійних зв'язків.

Крім того для спряжених дієнів характерний різновид **геометричної ізомерії** – так звана цисоїдна і трансоїдна форми:



Існування цисоїдних і трансоїдних конформерів зумовлено затрудненим обертанням подвійних зв'язків довкола простого, який позначили S (від англ. single – простий). При цьому *s-транс*-форма стабільніша, ніж *s-цис* приблизно на 10 – 12 кДж/ моль. Тому близько 96 % молекул 1,3-бутадієну за нормальних умов існує у вигляді *s-транс*-конформера.

Перші представники алкадієнів C_3-C_4 – гази, решта – рідини. У молекулі алену два π -зв'язки знаходяться під кутом 90° один до одного (рис. 4.2). Атоми Гідрогену також розташовані у взаємно перпендикулярних площинах до π -зв'язків унаслідок відштовхування відповідних π -орбіталей.

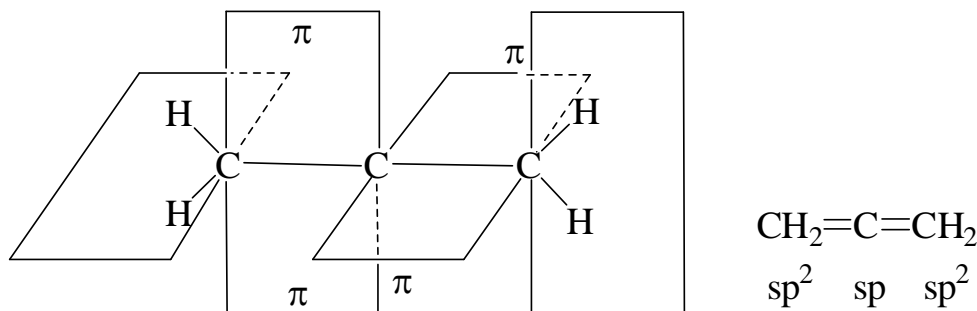


Рис. 4.2. Будова алену

Всі атоми Карбону в молекулі дивінілу розміщуються в одній площині, а два π -зв'язку утворюють спільну електронну хмару бічним перекриттям р-АО другого і третього карбонових атомів (рис. 4.3). Подібна делокалізація π -електронів збільшує стабільність молекули і називається вирівнюванням зв'язку:

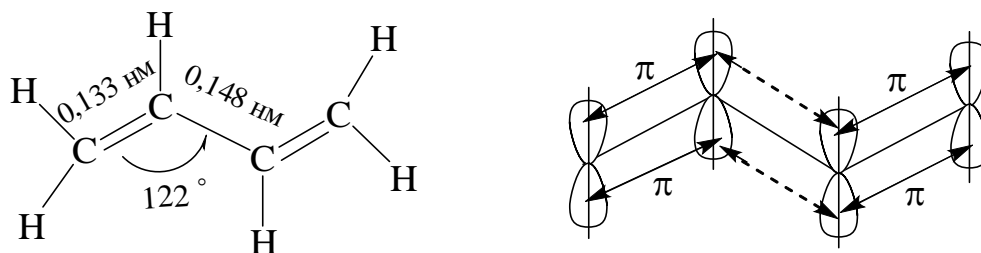
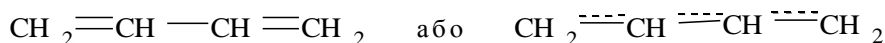


Рис. 4.3. Схема будови молекули 1,3-бутадієну

При цьому зменшується довжина зв'язку C_2-C_3 від 0,154 до 0,148 нм, і він частково набуває рис подвійного:

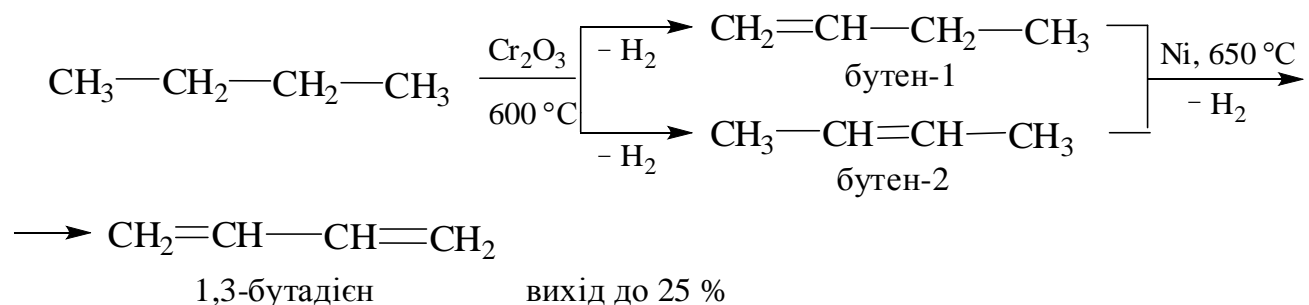


Таким чином, молекула 1,3-бутадієну є типовою сполукою з делокалізованим (багатоцентровим) зв'язком.

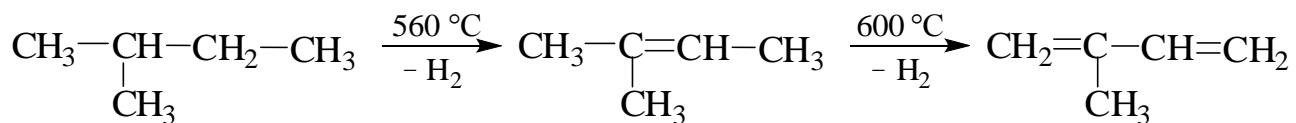
1,3-Бутадиєн – це газ із запахом часнику і хрону. Розчинний у спирті, мало розчинний у воді (0,13 г/100 мл). Використовується як мономер у виробництві синтетичних каучуків, гранично допустима концентрація (ГДК) = 0,05 мг/л. Для пацюків $LD_{50} = 5500$ мг/кг. Бутадиєн-1,3 впливає на діяльність центральної нервової системи, а також на репродуктивну функцію у пацюків.

4.4.1. Методи одержання

Дегідрування алканів. У промисловості дієни зі спряженими зв'язками у значних масштабах добувають каталітичним дегідруванням бутану (із супутних газів нафти) або частіше бутан-бутенової фракції продуктів переробки нафти (піролізу або каталітичного крекінгу алканів):

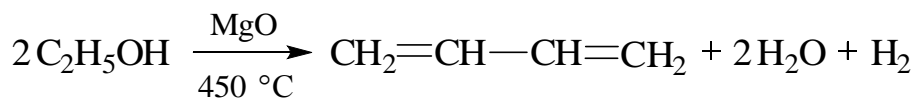


Аналогічно ізопентан-ізоаміленовій фракції (суміш 2-метилбутану та 2-метил-2-бутену) – продуктів піролізу нафти – ізопрен:



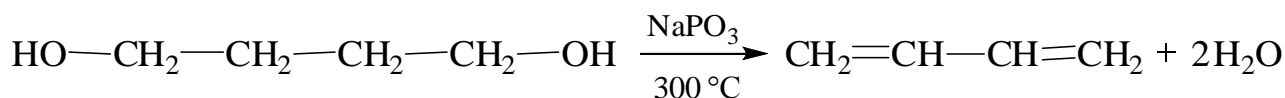
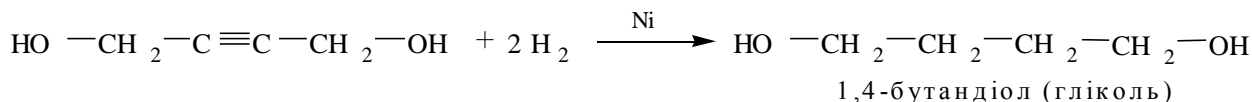
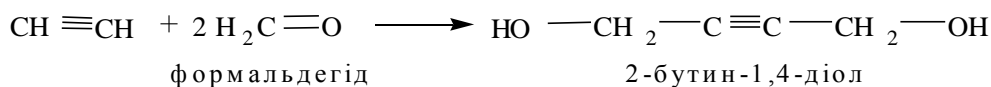
Реакція дегідрування ендотермічна і відбувається з поглинанням тепла.

Дегідратація спиртів. Першим промисловим методом одержання дивінілу з етилового спирту був метод, розроблений Лебедєвим:



Тепер цей метод не застосовується, оскільки існує дешевша сировина з нафти.

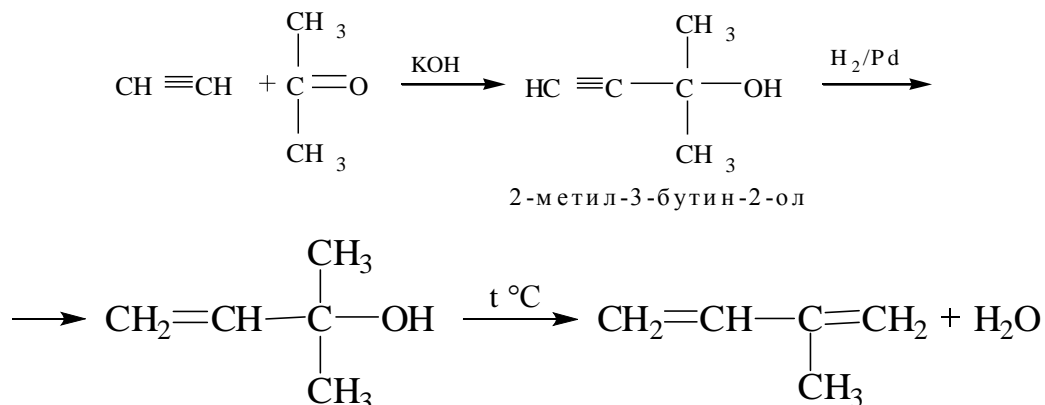
Під час дегідратації двоатомних стиртів – гліколів (метод Реппе) утворюються алкадієни за схемою:



Одержаний взаємодією ацетилену з формальдегідом ненасичений діол під час гідрування перетворюється в насичений, з якого шляхом дегідратації добувають

дивініл. Тепер цей метод використовують в основному для синтезу 1,4-бутандіолу.

Дегідратацією іншого ненасиченого спирту, який отримують конденсацією ацетону і ацетилену (Фаворський), добувають ізопрен:



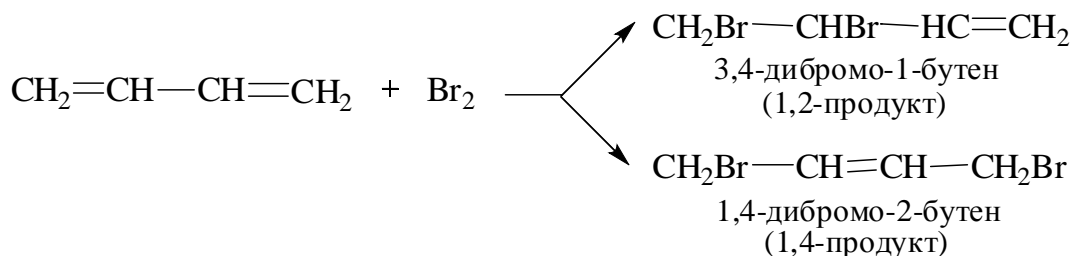
У сучасній практиці даний метод практично не застосовується.

4.4.2. Хімічні властивості

4.4.2.1. Реакції приєднання

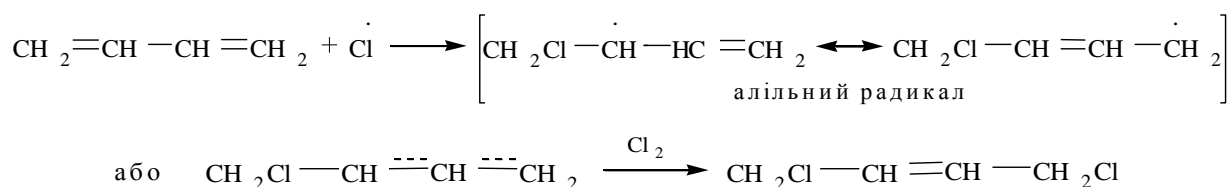
До алкадієнів приєднується Гідроген, галогени, галогеноводні та ін. за іонним або радикальним механізмом.

Приєднання галогенів. Приєднання галогенів за іонним механізмом (A_E) в положення 1,2- або 1,4-залежить насамперед від температури, потім від часу реакції і природи галогену. Механізм реакції електрофільного приєднання A_E при цьому подібний до відповідного механізму для алкенів.



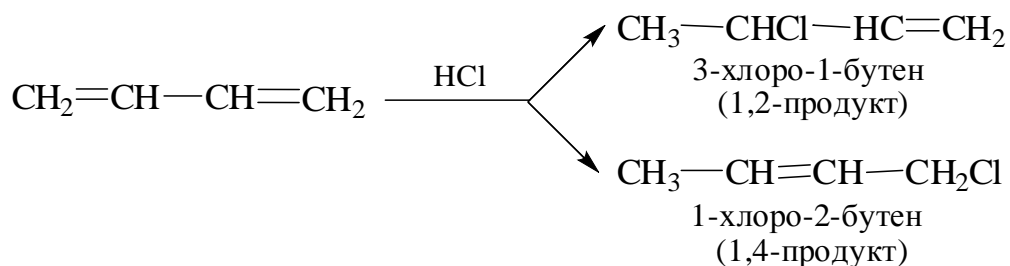
Як правило, вихід 1,4-продукту зростає з підвищенням температури, а також під час переходу від хлору до йоду.

Приєднання галогенів за радикальним механізмом A_R також відбувається через стадію утворення проміжного алільного радикала з подвійною реакційною здатністю:



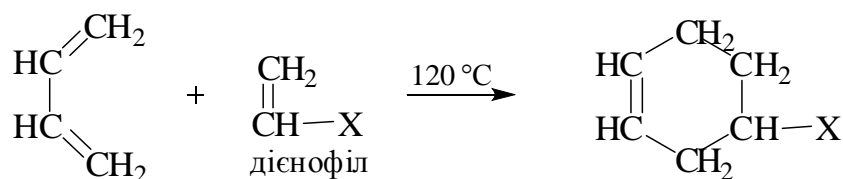
При цьому енергетично вигідніше утворення 1,4-продукту.

Приєднання галогеноводнів. Алкадієни приєднують галогеноводні як за іонним, так і за радикальним механізмом аналогічно дії галогенів з утворенням двох ізомерних хлорбутенів:



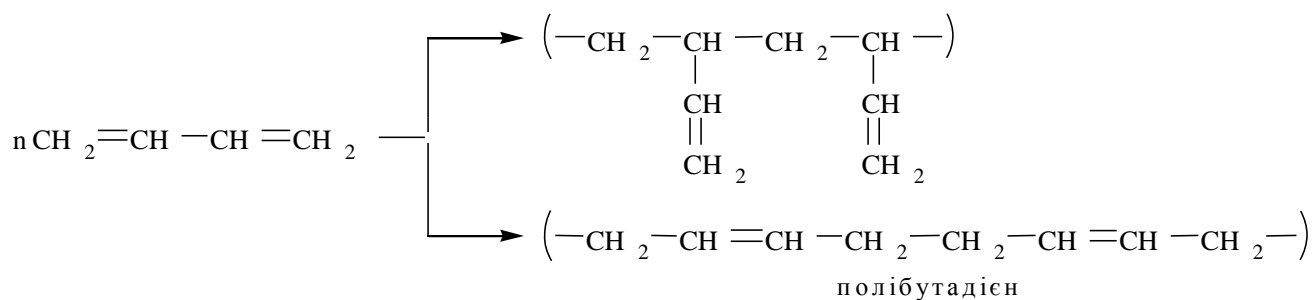
4.4.2.2 Дієновий синтез

Дієновий синтез (реакція Дільса-Альдера) – це приєднання спряжених *цис*-алкадієнів у 1,4-положенні до похідних алкенів або алкінів з утворенням циклічних сполук (реакція циклоприєднання). Такі похідні алкенів або алкінів називаються **дієнофілами**. Етилен вважається слабким дієнофілом, тому реакція за його участю відбувається у відносно жорстких умовах. Але під час існування в молекулі етилену електроакцепторних груп ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$), реакції дієнового синтезу відбуваються легко внаслідок підвищення електрофільності π -зв'язку під дією акцепторів:



4.4.2.3 Полімеризація алкадієнів

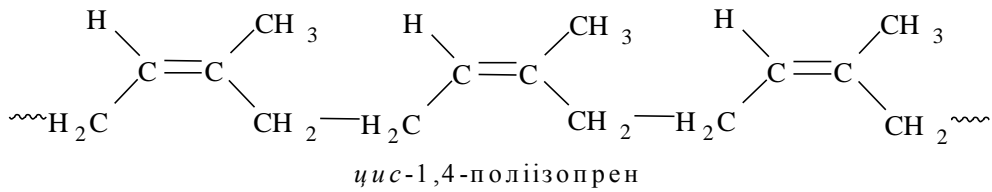
1,3-Алкадієни полімеризуються за радикальним, аніонним, катіонним та аніон-радикальним механізмами. Залежно від типу реакції полімеризації та умов її проведення дієни реагують у 1,4- або 1,2-положенні. За реальних умов, особливо під час радикального механізму, полімеризація відбувається одночасно в 1,2- і 1,4-положеннях, але переважає 1,4-приєднання:



Продукти полімеризації спряжених дієнів називають синтетичними каучуками (СК). Залежно від механізму реакції полімеризації процес ініціюють органічними пероксидами, лужними металами або металорганічними сполуками.

В окремих випадках під час застосування каталізаторів Циглера-Натта ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ і TiCl_4) або алкілпохідних літію, натрію одержують стереорегулярні полідієни.

Так, з ізопрену утворюється *цис*-1,4-поліізопрен – аналог натурального каучуку *цис*-конфігурації:



Існуючі дієнові каучуки поділяються на натуральні та синтетичні.

Натуральний каучук (НК) – природний ненасичений стереорегулярний полімер ізопрену в *цис*-формі з молекулярною масою від 15 000 до 500 000, який добувається з соку тропічних дерев (гевея бразильська та інші).

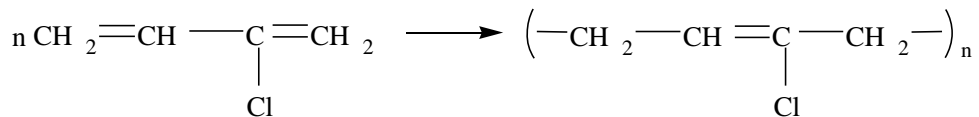
У природі існує також *транс*-1,4-поліізопрен, що називається гутаперчею, механічні властивості якого гірші (не еластичний) порівняно з *цис*-1,4-поліізопреном.

Синтетичні каучуки отримують шляхом полімеризації 1,3-дієнових мономерів. Розглянемо найважливіші з них.

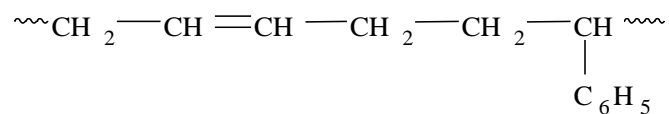
Бутадієнові каучуки (СКБ – синтетичні каучуки бутадієнові) отримують з 1,3-бутадієну за наявності пероксидних ініціаторів або каталізаторів аніонної полімеризації. Це каучуки загального призначення.

Ізопреновий каучук (СКИ) одержують полімеризацією ізопрену за наявності елементоорганічних сполук літію, ванадію, каталізаторів Циглера-Натта. За своїми властивостями каучук не поступається натуральному.

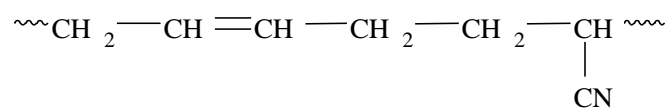
Хлоропреновий каучук (наїрит, неопрен) одержують радикальною полімеризацією хлоропрену:



Бутадієнстирольні каучуки (БСК) одержують спільною полімеризацією 1,3-бутадієну і стиролу



Бутадієннітрильний каучук (БНК) одержують спільною полімеризацією 1,3-бутадієну та акрилонітрилу:



Важливого технічного значення набув процес вулканізації каучуків (перетворення їх у гуми). Суть вулканізації полягає у виникненні нових поперечних (місткових, найчастіше ковалентних) зв'язків між полімерними макромолекулами. Вулканізацію здійснюють, як правило, сіркою та іншими сполуками (пероксидами, нітрогеносполуками). Гуми, на відміну від каучуків, не розчиняються у органічних розчинниках, виявляють меншу еластичність і більшу механічну міцність.

4.5. Екологічні питання

Екологічні питання хімії алкенів пов'язані, перш за все, обумовлені їх промисловим виробництвом як мономерів та синтезом на їх основі багатофункціональних полімерних матеріалів (пластмас). Світове виробництво полімерів зростає в середньому на 5–6 % щороку. Збільшення обсягу виробництва та використання пластмас супроводжується накопиченням виробів, які вже не використовуються, у вигляді промислових відходів, що призводить до значного погіршення стану навколишнього середовища. Більшість пластмасових відходів при цьому припадає на харчову упаковку. У загальному об'ємі полімерних відходів основна питома вага припадає на поліетилентерефталат – 25 %, на поліетилен низького тиску та поліетилен високого тиску – по 15 %, поліпропілен – 13 %, полістирол 6 %, полівінілхлорид – 5 % та інші полімерні матеріали – 21 %. Однак, наразі лише 10 % відходів полімерних матеріалів від загального їх обсягу повторно переробляються, а ті полімерні відходи, що залишаються у багатьох країнах, компостуються на спеціальних полігонах. Але оскільки вони не розкладаються протягом тривалого часу (у середньому до 80 років) стрімко збільшується кількість земельних ділянок для їх складування. Необхідність утилізації відходів є однією із найбільш гострих проблем великих мегаполісів і міст Європи, включаючи і такі міста України, як Київ, Харків, Дніпропетровськ, Донецьк, Одесу та Львів.

Екологічні питання хімії алкадієнів, обумовлені їх промисловим добуванням як основних мономерів для виробництва синтетичних каучуків (СК), гум і гумотехнічних виробів (ГТВ).

Екологічні питання промислового виробництва та використання шин і гумотехнічних виробів можна розділити на дві частини: виробництво і переробка та використання відходів шинної промисловості. Виробництво шин і гумотехнічних виробів, підвищення їх якості, освоєння нових виробів, як правило, супроводжується збільшенням викидів, що забруднюють атмосферу різними токсичними речовинами. У гумотехнічному виробництві використовується близько 30 видів синтетичних каучуків (СК) та більше 100 різних інгредієнтів, розчинників, органічних домішок. Тому викиди в атмосферу таких виробництв є найбільш значні як з якісного, так і з агрегатного складу: пари, аерозолі, тверді речовини.

Відходи, що утворюються під час виготовлення та експлуатації шин і гумотехнічних виробів, поділяють на дві категорії: відходи виробництва та споживання. Відходи виробництва знову повертаються у виробничий цикл, а відходи споживання складають найбільш масову частину відходів у вигляді зношених автомобільних покришок. Незначну частину зношених покришок використовують у незмінному вигляді для запобігання ерозії ґрунтів, ударів суден під час швартування, виготовлення бар'єрів на шосе й автострадах. Але основні зусилля щодо зменшення забруднення довкілля автомобільними покришками спрямовані на їх руйнування з метою виділення цінних компонентів. Основні методи переробки містять у собі:

– спалювання автомобільних покришок. До їх складу входять ≈ 50 % каучука, 35 % наповнювача (переважно технічний Карбон), 6 % сталюого корду. За своєю

теплотворною здатністю (35 кДж/кг) відпрацьовані шини мають перевагу над вугіллям, але під час спалювання значно забруднюють атмосферу повітря оксидами Сульфору та токсичними сполуками;

– крекінг і піроліз – найбільш поширені методи переробки не лише автомобільних шин, але й будь-якої полімерної продукції. При цьому, залежно від умов перебігу процесу, може утворюватись суміш хімічних речовин, що використовують як хімічну сировину або паливо;

– регенерація автомобільних покришок методом термоокиснювальної деструкції – автоклавний, паровий або термомеханічних процес;

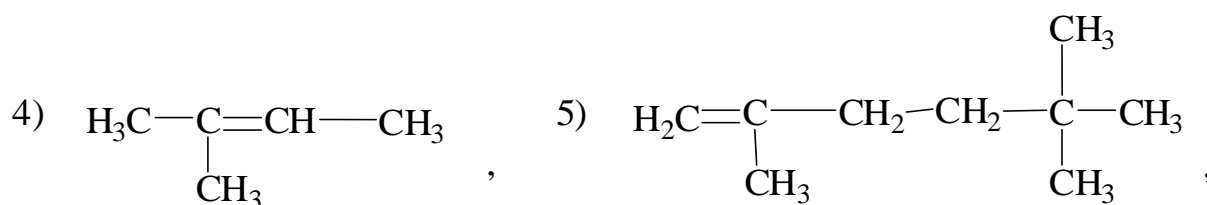
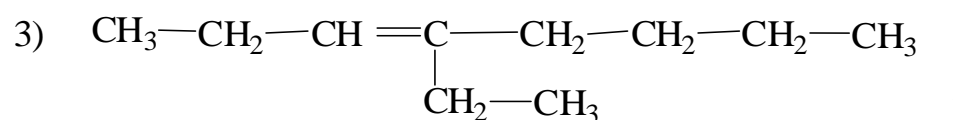
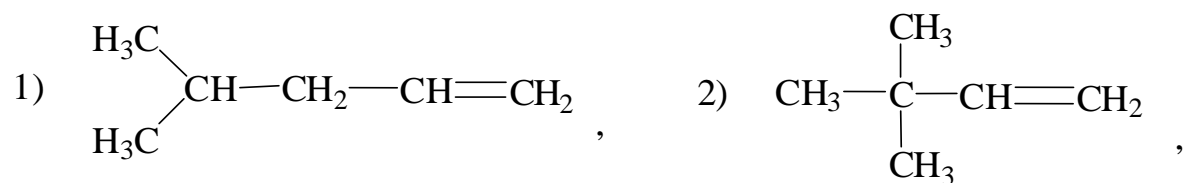
– методи переробки, що забезпечують максимальне збереження структури вихідного матеріалу: криогенне подрібнення, подрібнення у високоеластичному стані тощо. Широкого використання набула гумова крихта: інертний наповнювач в азбестових трубах – для збирання розливів нафти на поверхні води, для фільтрування води – у дорожньому будівництві, звукоізолювальні та вібропоглинальні матеріали, антикорозійні покриття, електроізоляційні матеріали. Найбільш перспективним є можливість використання гумової крихти в автомобільних шинах, що може значно знизити собівартість останніх.

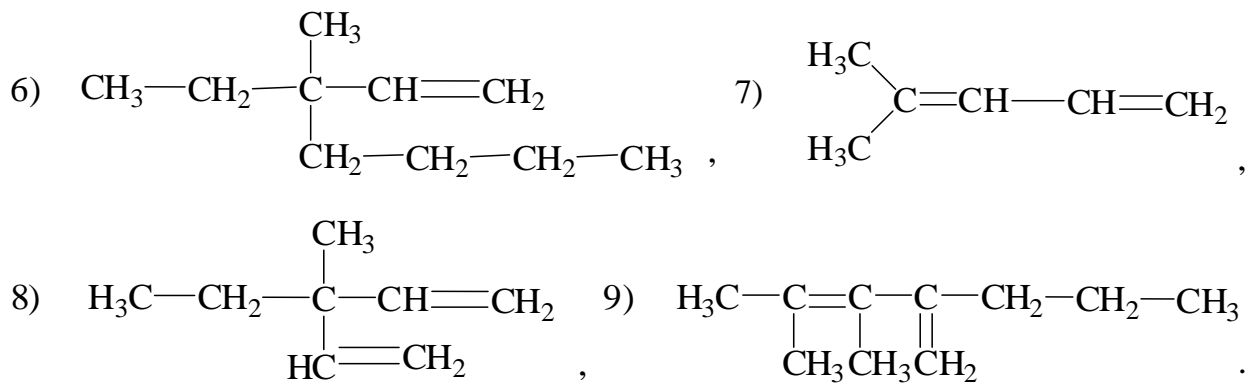
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

- 1) 2-метилпропен;
- 2) 4,4-диметилгексен-2;
- 3) 4-метил-2-етилпентен-1;
- 4) 2-метилбутен-2;
- 5) 4,5-триметилгептен-1.
- 6) дивініл;
- 7) ізопрен;
- 8) дивінілметан;
- 9) 1,2-бутадієн;
- 10) 1,3-пентадієн.

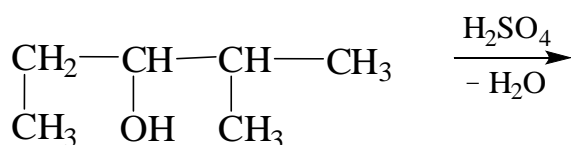
2. Назвіть відповідні сполуки за замісничковою номенклатурою IUPAC:



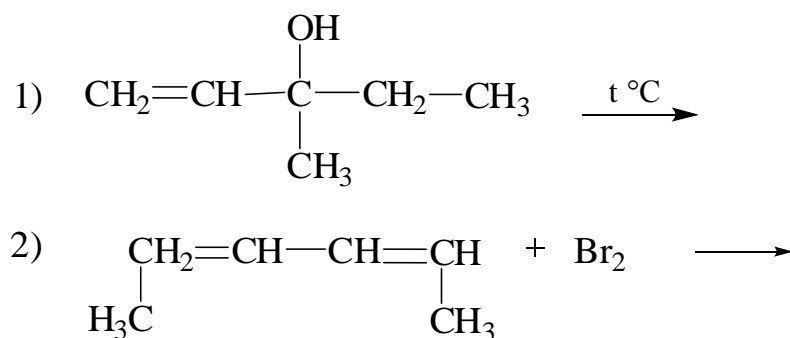


3. Які з наведених алкенів можуть існувати у вигляді *цис*- і *транс*-ізомерів: пентен-2; 2-метилпентен-2; гексен-3; 3.4-диметилгексен-3?

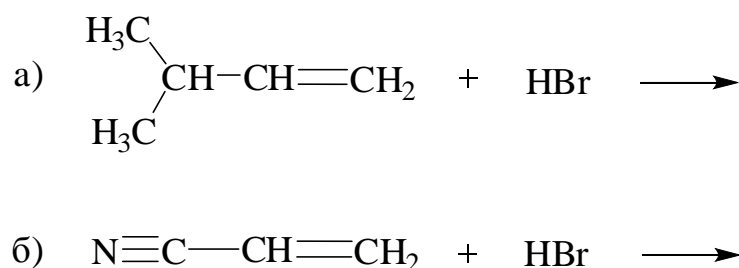
4. Вкажіть основний продукт наведеної нижче реакції. Якому правилу підпорядковується шлях відщеплення води?



Вкажіть основний продукт наведених нижче реакцій.



5. Поясніть, яким чином відбувається приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів за наведеними схемами реакцій:



Які сполуки утворяться під час дії на пропен таких реагентів:

а) Cl_2 (500 °C);

б) HBr (H_2O_2);

в) Br_2 ;

г) HBr,?

Назвіть отримані продукти. Наведіть механізм реакцій в) і г).

5. Алкіни

Алкінами називаються вуглеводні аліфатичного ряду, що містять потрійний зв'язок $-C\equiv C-$. Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} .

Першим представником гомологічного ряду є ацетилен $CH\equiv CH$, тому алкіни ще називають ацетиленовими вуглеводнями (табл. 5.1).

За **номенклатурою ІУРАС** алкіни називають, змінюючи в алканах закінчення – **ан** на – **ин (ін)**. Головний вуглецевий ланцюг повинен мати потрійний зв'язок, навіть якщо він не найдовший. Нумерацію ланцюга починають з того кінця, ближче до якого знаходиться потрійний $C\equiv C$ -зв'язок.

За **раціональною номенклатурою** алкіни називають як похідні ацетилену.

Таблица 5.1

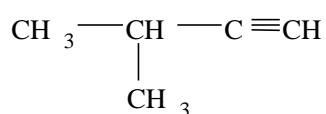
Назви алкінів та їх властивості

Формула	Номенклатура		Т _{кип.} , °С	Густина, ρ ²⁰
	ІУРАС	Раціональна		
$HC\equiv CH$	Етин	Ацетилен	- 83,6	0,565*
$CH_3-C\equiv CH$	Пропін	Метилацетилен	- 23,3	0,670*
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1-Бутин	Етилацетилен	8,5	0,678 (0 °С)
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-Бутин	Диметилацетилен	27,0	0,691
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$	3-Метил-1-бутин	Ізопропілацетилен	28,0	0,665
$HC\equiv C-C\equiv CH$	1,3-Бутадіїн	Діацетилен	10,0	0,736
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	1,5-Гексадіїн	Дипропаргіл	85,4	0,805

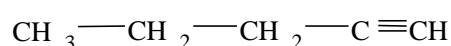
Назва **залишків алкінів** утворюють шляхом додавання закінчення – **іл** до назви вуглеводню:



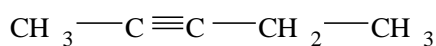
Ізомерія алкінів пов'язана з положенням потрійного зв'язку (ізомерія положення) та розгалуженням карбонового ланцюга (структурна ізомерія):



3-метил-1-бутин



1-пентин



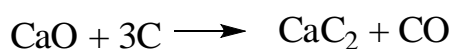
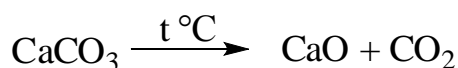
2-пентин

Алкіни C_2-C_4 – це гази, C_5-C_{16} – рідини, а від C_{17} – тверді речовини. Їх фізичні властивості подібні до властивостей алканів і алкенів. Ацетилен за підвищеного тиску – вибухонебезпечний, тому його зберігають у балонах із кізельгуром у ацетоні за тиску 14,0 атм.

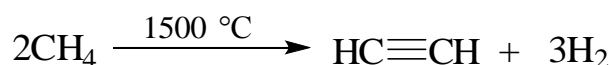
5.1. Методи одержання

5.1.1. Промислові методи одержання

Карбідний метод. Метод добування ацетилену з карбїду кальцію, започаткований Ф. Велером 1862 р. Шляхом випалу вапняку та його спікання з вугіллям (коксом) за $2000\text{ }^\circ\text{C}$, утворюється карбїд кальцію CaC_2 , який гідролізується до ацетилену:



Піроліз алканів (метану або нафтових фракцій). Метан піддають дії високої температури за короткий проміжок часу (приблизно одна секунда контакту) і потім швидко охолоджують з метою уникнути подальшого розщеплення ацетилену на Карбон і Гідроген:

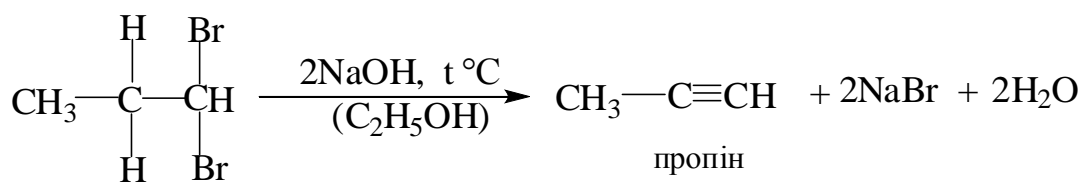


Набуває промислового значення піроліз вуглеводневої сировини (бензину, газу) за $1200-1500\text{ }^\circ\text{C}$, який проходить легше, ніж піроліз метану:

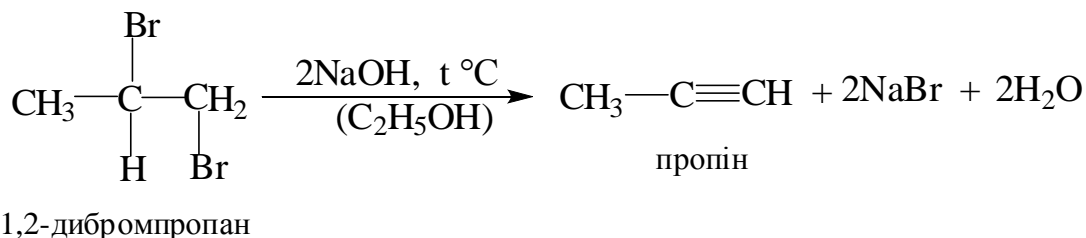


5.1.2. Лабораторні методи одержання

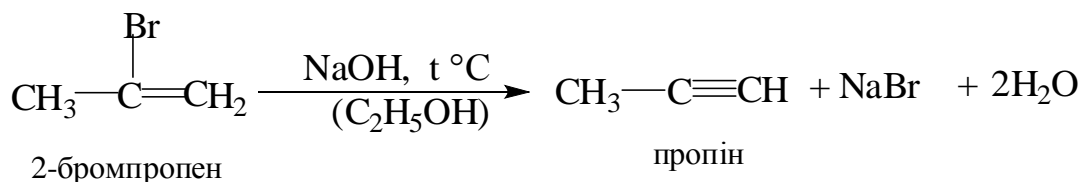
Відщеплення галогеноводню від дигалогеналканів або галогеналкенів (дегідрогалогенування). За підвищених температур і наявності спиртових розчинів концентрованого лугу або інших сильних основ (алкоголятів, амідів натрію) утворюються алкіни як з гемінальних, так і віцинальних дигалогеналканів:



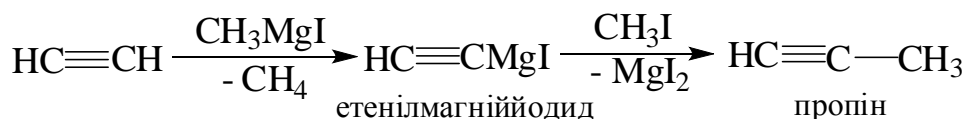
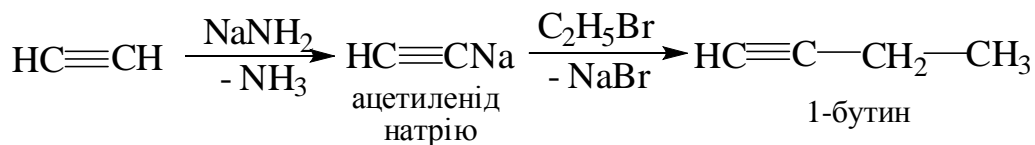
1,1-дибромпропан



За аналогічних умов утворюють алкіни також галогеналкени, які містять атом галогену біля атома Карбону з подвійним зв'язком:

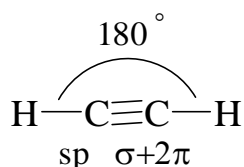


Алкілування ацетилену. Алкілуванням називають введення алкільної групи в молекулу органічної сполуки. За цим методом із ацетилену можна отримати його гомологи. З цією метою спочатку дією на ацетилен амідом натрію NaNH_2 в рідкому аміаку або алкілмагнійгалогенідами, наприклад метилмагніййододом CH_3MgI в ефірі, добувають ацетиленід натрію або етенілмагнійгалогенід відповідно, які потім обробляють галогеналканом:



5.2. Хімічні властивості

Хімічні властивості алкінів зумовлені наявністю в їх будові потрійного зв'язку. Ацетилен характеризується лінійною будовою:



Довжина зв'язку $\text{C} \equiv \text{C}$ 0,120 нм і значно коротша, ніж довжина зв'язків $\text{C}-\text{C}$ для алкану і $\text{C}=\text{C}$ для алкену. π -Електронна густина потрійного зв'язку ацетилену поляризується важче порівняно з подвійним зв'язком етилену та алкілацетиленів. Електронегативність атома Карбону в sp -гібридизованому стані вища, ніж у sp^2 -гібридизованому стані. Внаслідок цього π -електрони потрійного зв'язку ацетилену більш стягнені до середини молекули і менш рухливі, сильніше утримуються атомами Карбону, ніж біля подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку. Тому алкіни

виявляють меншу здатність до реакцій електрофільного приєднання A_E порівняно з алкенами. Зовні ядер Карбону з потрійним зв'язком існує деякий дефіцит електронної густини, яка зміщена до центра $C\equiv C$ -зв'язку. Внаслідок такого зміщення алкіни вступають у реакції нуклеофільного приєднання A_N , на відміну від алкенів, для яких подібного електронного заміщення не існує.

Крім того, значення електронегативності атома Карбону в різних станах гібридизації свідчать, що зовнішні електрони найміцніше утримуються ядрами вуглецю з sp -характером гібридизації. Завдяки цьому зв'язок $\equiv C:H$ поляризується під час зміщення електронної густини пари електронів до атома Карбону. При

цьому атом Гідрогену набуває часткового позитивного заряду $\equiv C^{\delta^-} \leftarrow H^{\delta^+}$ і стає здатним до дисоціації з утворенням протона H^+ , що надає змогу віднести алкіни з термінальним (крайнім) атомом Гідрогену до CN -кислот. Таким чином, унаслідок особливостей будови потрійного зв'язку для алкінів характерні реакції приєднання, окиснення, полімеризації, ізомеризації та заміщення за "кислим" атомом Гідрогену.

5.2.1. Реакції приєднання

Унаслідок електронної особливості потрійного зв'язку для алкінів характерні реакції не тільки електрофільного, але і нуклеофільного приєднання, на відміну від алкенів.

5.2.1.1. Електрофільне приєднання

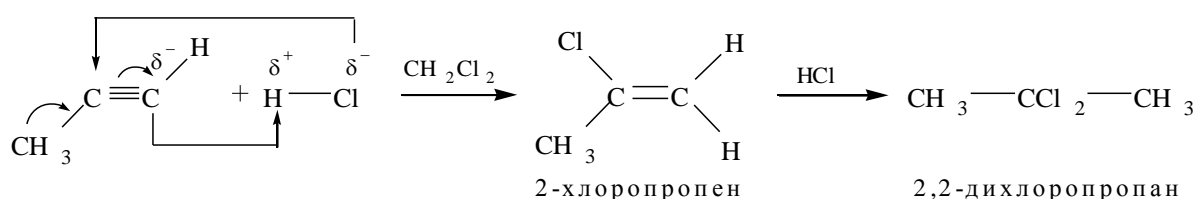
До основних реакцій електрофільного приєднання, в першу чергу, належать реакції галогенування і гідрогалогенування.

Приєднання галогенів. Приєднання хлору, броду до алкінів відбувається, як правило, з меншою швидкістю порівняно з алкенами, у дві стадії, які відрізняються між собою швидкістю. При цьому виникає суміш *цис*- і переважно *транс*-адуктів:

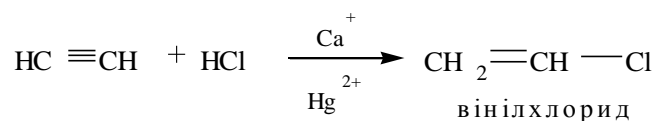


Хлорування частіше здійснюють у розчинниках із метою уникнути вибуху, оскільки ацетилен згоряє, тобто окиснюється, в атмосфері хлору за радикально-ланцюговим механізмом.

Приєднання галогеноводнів. Приєднання $HNaI$, як і галогенів, проходить у дві стадії. Так, взаємодія хлороводню з ненасиченими алкінами здійснюється за правилом Марковникова значно повільніше, ніж з алкенами, і відбувається як *транс*-приєднання:



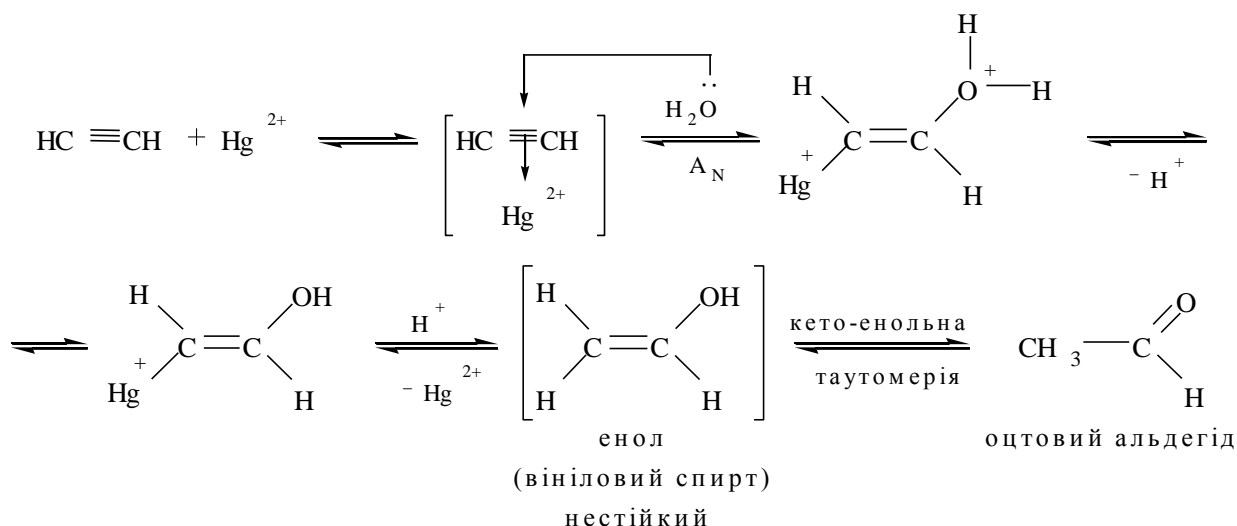
За механізмом реакція аналогічна гідрогалогенуванню алкенів. Найпростіша реакція даного типу була основою першого промислового методу добування вінілхлориду з ацетилену:



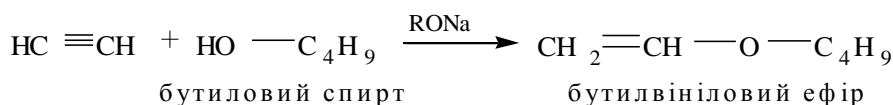
5.2.1.2. Нуклеофільне приєднання

Приєднання нуклеофільних реагентів (води, спиртів) відбувається за наявності таких каталізаторів, як солі купруму (I), або ртутію (II). При цьому здебільшого роль каталізатора полягає в активації потрійного зв'язку завдяки утворенню π -комплексів між $\text{C} \equiv \text{C}$ -зв'язком та іоном металу.

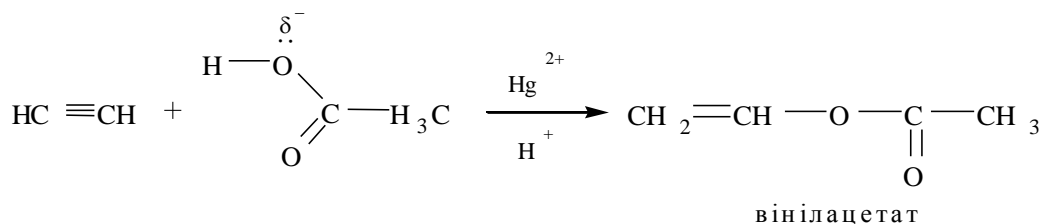
Гідратація алкінів (Кучеров). Ацетилен під час гідратації утворює оцтовий альдегід, решта алкінів – кетони. Реакцію проводять за наявності 10 %-ної H_2SO_4 і 5 %-го сульфату (HgSO_4) ртутію (II). Незважаючи на те, що механізм реакції до кінця не вивчений, можна простежити основні її етапи:



Приєднання спиртів. Спирти взаємодіють з алкінами за наявності алкоксидів лужних металів, чи алкоголятів, солей міді, ртуті:



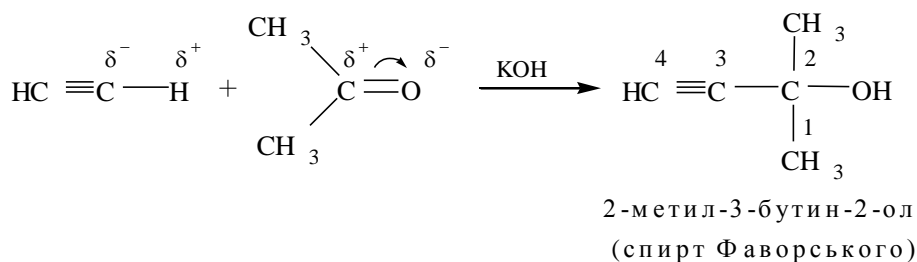
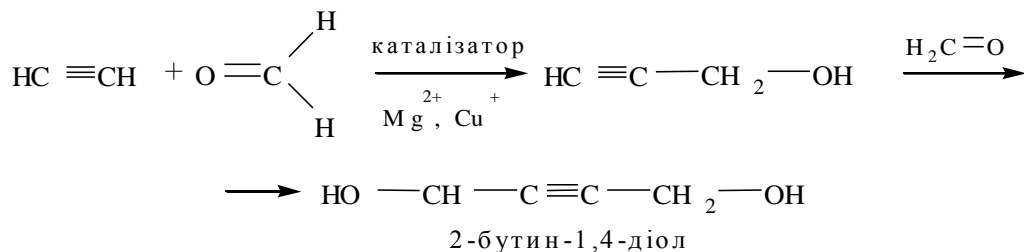
Приєднання кислот. Каталізаторами приєднання кислот є солі ртутію (II), міді (I), кислоти Льюїса тощо:



Під час взаємодії ацетилену з оцтовою кислотою утворюється вінільний мономер вінілацетат, або вініловий ефір оцтової кислоти, який широко

використовується для виробництва полівінілацетату (ПВА) – полімеру з широким спектром застосування.

Приєднання альдегідів і кетонів. Приєднання карбонільних сполук до алкінів є методом синтезу ненасичених спиртів. Так, мурашиний альдегід утворює відповідні первинні спирти та гліколи (реакція Реппе), а ацетон – третинні спирти (реакція Фаворського):

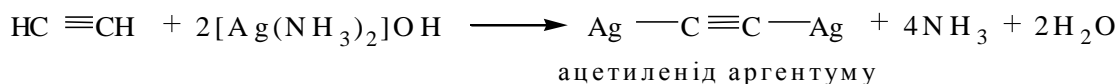


5.2.2. Реакції заміщення

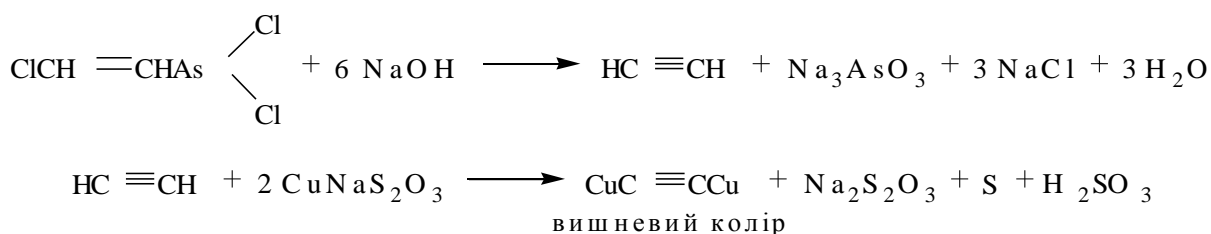
Ацетиленові вуглеводні відносно легко вступають у реакції заміщення, на відміну від алкенів, чому сприяє “кислий” характер атома Гідрогену біля потрійного зв’язку.

Реакції металування Металування – реакція введення металу до сполуки.

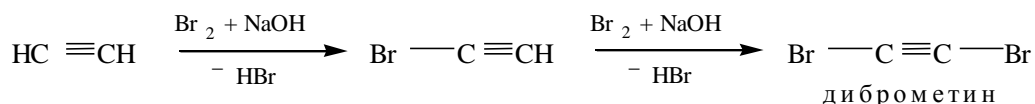
Завдяки великій поляризації С–Н-зв’язку алкіни здатні реагувати з багатьма металами, утворюючи ацетиленіди (реакції S_E)



Утворення ацетиленідів покладено в основу визначення отруйної речовини **люїзит** у повітрі. Так у комплекті військових лабораторій ПХЛ-54, ПХЛ-1, АЛ-4М є індикаторна трубка на люїзит, маркована трьома жовтими кільцями (ІТ-13-37). Під час взаємодії люїзиту з лугом, який знаходиться в індикаторній трубці, виділяється ацетилен, який, реагуючи з купротіосульфатом натрію, нанесеному на наповнювач, утворює забарвлений у вишневий колір ацетиленід міді:



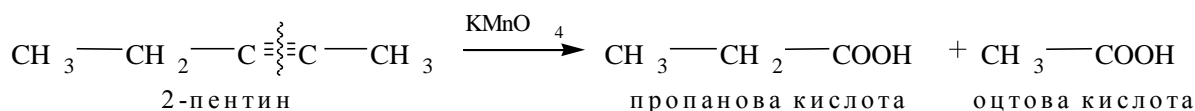
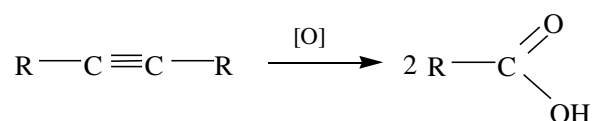
Заміщення Гідрогену галогенами. Ацетилен і його термінальні гомологи у лужному середовищі галогенуються гіпогалогенідами MOHAI за реакцією:



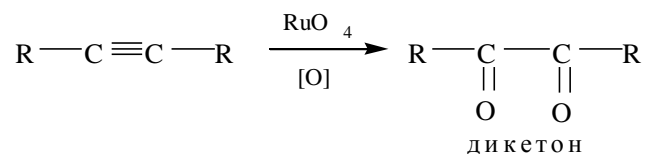
Продукти галогенування ацетилену, особливо фторо- і хлоропохідні, нестабільні та самозаймаються на повітрі, тобто можуть бути пірофорами.

5.2.3. Реакції окиснення та відновлення

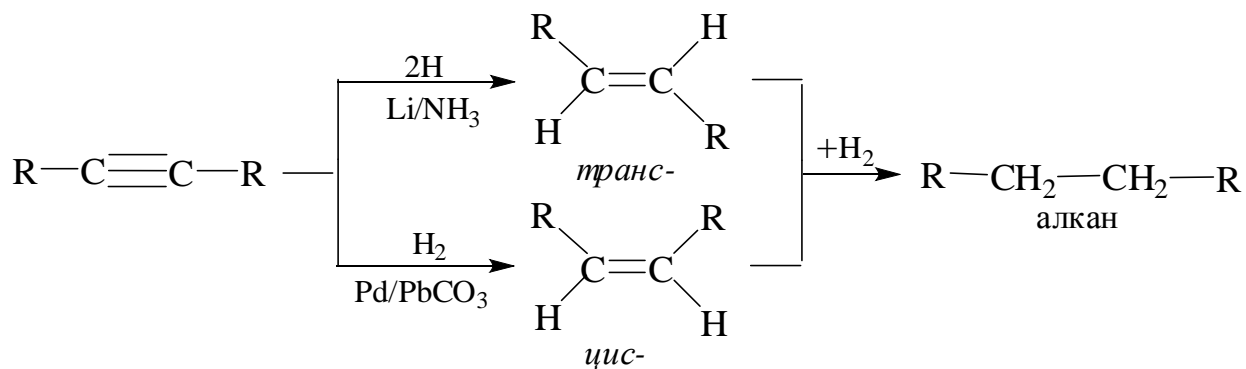
Алкіни окислюються не так легко, як алкени. Сильні окисники (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 в кислому середовищі, озон) подібно до алкенів викликають розщеплення потрійного зв'язку з утворенням карбонових кислот:



У деяких випадках можливе окиснення двозаміщених алкінів до α -дикетонів, які вдається виділити:



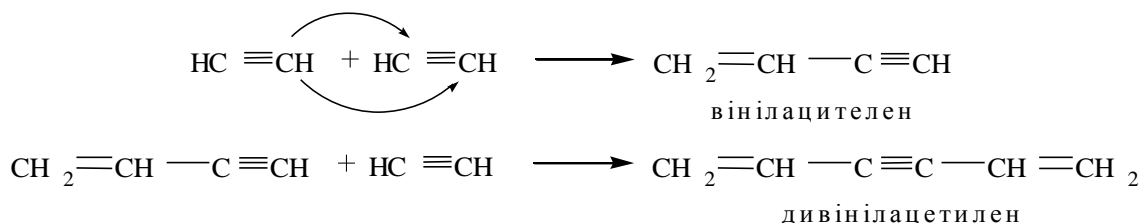
За наявності каталізаторів, Pd, Pt або Ni алкіни відновлюються з утворенням алканів:



5.2.4. Полімеризація алкінів

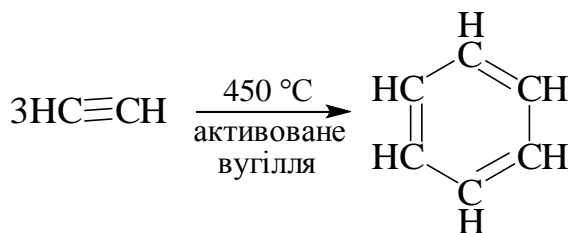
До полімеризації алкінів належать такі процеси, як димеризація, циклоолігомеризація і сама полімеризація.

Димеризація. Ацетилен за наявності Cu_2Cl_2 в кислому середовищі утворює вінілацетилен. Як побічний продукт при цьому одержують реакційно здатний дивінілацетилен (1,5-гексен-3-ін).



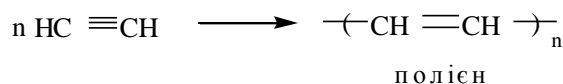
Циклоолігомеризація. Циклоолігомеризація ацетилену з утворенням бензолу вперше здійснена Бертло під час довготривалого нагрівання (500 °С) ацетилену у фарфоровій посудині.

Пізніше Зелінський удосконалив даний метод:



Наведена реакція свідчить про генетичний зв'язок між аліфатичними й ароматичними сполуками.

Полімеризація. Реакція полімеризації ацетилену відбувається в присутності радикальних ініціаторів або металорганічних каталізаторів. Отримані спряжені полієни застосовуються як органічні напівпровідники. Макромолекула полієну складається практично тільки з карбонових атомів, сполучених між собою спряженими подвійними зв'язками:



За наявності солей міді (I) та окисника ацетилен полімеризується з утворенням поліацетилену – карбіну.

5.3. Екологічні питання

Екологічні питання алкінів пов'язані із використанням, у першу чергу, ацетилену для зварювання та різання металів (до 3000 °С), а також як органічної сировини для синтезу найважливіших мономерів у реакціях полімеризації та співполімеризації.

Інші екологічні проблеми, що пов'язані з утилізацією полімерних матеріалів, синтетичних каучуків і волокон, як відпрацьованих промислових виробів, що забруднюють навколишнє середовище, такі:

– соціальна проблема стосується збирання, транспортування та зберігання полімерних відходів;

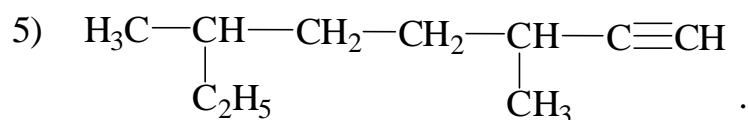
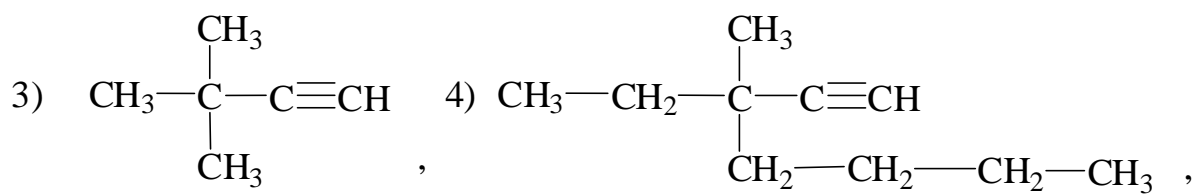
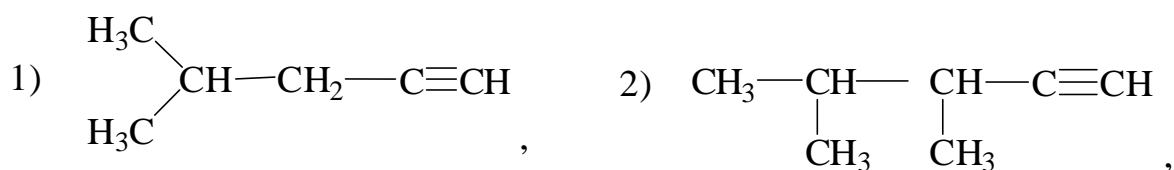
– технологічна проблема полягає в пошуку економічно привабливої схеми сортування, очищення та перероблення вторинної полімерної сировини у технічні конкурентноспроможні вироби (полімерні труби, покрівельні матеріали та інші будівельні матеріали).

Контрольні завдання

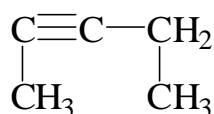
1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

- 1) 1-бутин;
- 2) етин;
- 3) 2-пентин;
- 4) пропін;
- 5) 1-пентин;
- 6) 2-метил-1-бутин;
- 7) 4,4-диметил-2-гексин;
- 8) 3-ізопропіл-1-гексин;
- 9) 3-метил-1-бутин;
- 10) 4,5-диметил-1-гептин.

2. Назвіть відповідні сполуки за замісничковою номенклатурою IUPAC:



Напишіть структурні ізомери для наведеної сполуки:



3. Наведіть схему реакції одержання 2-бутина з відповідного дигалогеналкану.

4. Напишіть схеми реакцій гідратації 1-бутена і 1-бутина. Дайте пояснення, чому у випадку 1-бутина кінцевим продуктом не є спирт.

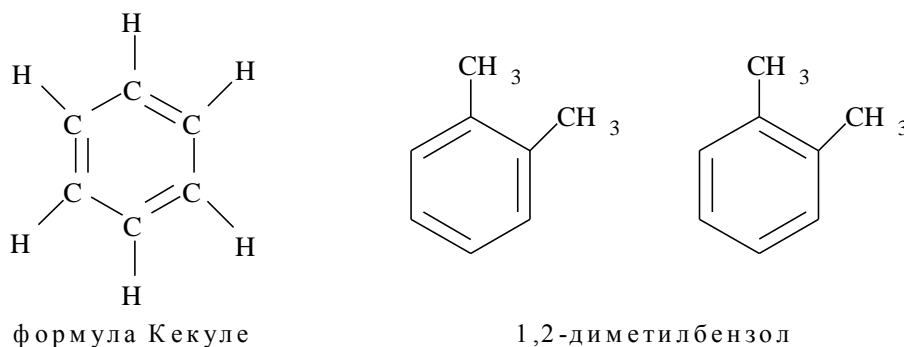
5. Напишіть схему реакції, за допомогою якої можливо довести наявність потрійного зв'язку в молекулі 1-бутина.

6. Одноядерні ацени

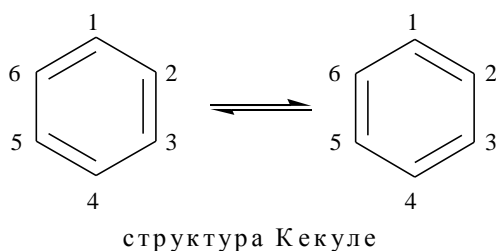
6.1. Особливості будови бензолу

Ароматичними вуглеводнями (аренами) називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання – бензольне кільце (ядро), що виявляє особливі фізичні та хімічні властивості. До аренів відносяться найпростіший представник – бензол C_6H_6 , його гомологи та похідні (галогенопохідні, сульфо-, нітро- та ін.) і сполуки з декількома бензольними ядрами (нафталін, антрацен, трифенілметан тощо).

Велика роль в установленні будови бензолу належить Кекуле, який запропонував для нього формулу шестичленного циклу з трьома подвійними зв'язками. Але така формула не пояснювала, чому не існує двох ізомерів, наприклад, 1,2-диметилбензолу з різним положенням метильних груп щодо подвійного зв'язку, якщо виходити з запропонованої структури з ізольованими подвійними зв'язками. Як встановлено Кернером, такі 1,2-дизаміщені гомологи бензолу є однією сполукою, що спростовує думку про конкретну локалізацію подвійного зв'язку:



Для пояснення відсутності фіксованих ненасичених зв'язків у молекулі бензолу Кекуле висунув ідею осциляції, або переходу подвійних зв'язків. Таке пояснення вказує на рівноцінність атомів Карбону в молекулі бензолу, оскільки кожен із них сполучений із суміжними атомами Карбону простим і подвійним зв'язком, що швидко міняються місцями (осцилюють):



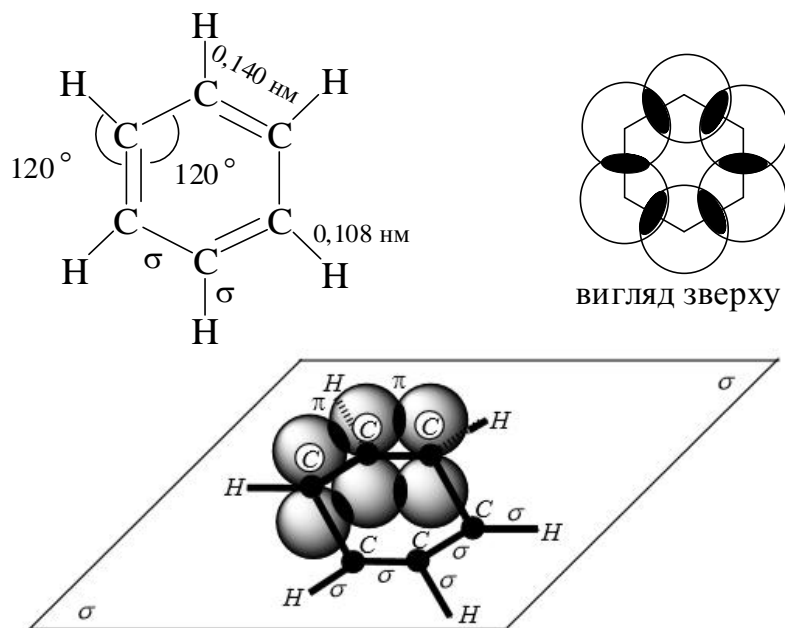
Однак невиясненим залишалося головне питання – про взаємозв'язок будови бензолу та його хімічних властивостей. Незважаючи на існування трьох подвійних зв'язків, на відміну від алкенів, бензол важко вступає в реакції приєднання і краще в реакції заміщення. Крім того, існування бензольного кільця в молекулі суттєвіше, ніж алкільні або алкенільні залишки, впливає на інші функціональні групи.

Наприклад, під впливом бензольного ядра феноли виявляють більшу кислотність, ніж аліфатичні спирти, а ароматичні аміни – слабкіші основи порівняно з аліфатичними амінами.

Обґрунтування будови бензолу з погляду мезомерії було зроблено Інгольдом після створення теорії ковалентного зв'язку. У реальній молекулі бензолу електрони π -зв'язків зміщені до простих σ -зв'язків, унаслідок чого вони в ізольованому стані не існують, а вирівнюються між одинарними. Пізніше Полінг запропонував вважати відсутніми в молекулі бензолу ізольовані π -зв'язки, які на його думку існують у вигляді суцільної π -хмари.

Фізичними методами встановлено, що молекула бензолу має будову плоского шестикутника, в якому всі зв'язки C–C однакові з довжиною $l = 0,140$ нм, (l_{C-C} для алканів становить $0,154$ нм, а для алкенів – $0,134$ нм). Бензол є неполярною сполукою і його дипольний момент дорівнює нулю ($\mu = 0$).

Атом Карбону знаходиться у стані sp^2 -гібридації, кути між зв'язками C–C–C дорівнюють 120° , а шість залишкових р-електронів розміщені перпендикулярно до площини кільця з паралельними осями й утворюють суцільну електронну хмару чи π -хмару:



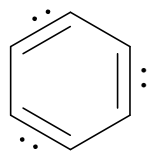
Отже, бензол є типовою сполукою з шестицентровими шестиелектронними делокалізованими π -зв'язками. Утворення замкнутої спряженої системи є для молекули бензола енергетично вигідним процесом. Експериментально встановлено, що спряження в циклі приводить до заміщення енергії на 152 кДж/моль, тобто реально бензол опинився на 152 кДж/моль стабільніше, ніж це можливо було б припустити виходячи з формули Кекуле.

Різниця енергії реального стану молекули бензола і розрахованої для гіпотетичної структури 1,3,5-циклогексатриєна складає **енергію спряження** (делокалізації) або **енергію резонансу** і є причиною високої стійкості молекули.

Утворення суцільної π -хмари з рівномірним розподілом електронної густини між усіма шістьма атомами Карбону надає особливі властивості бензолу, так званий ароматичний характер або ароматичність.

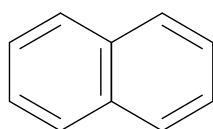
Головними критеріями ароматичності вважають відповідну делокалізацію електронів і підпорядкування правилу Хюккеля.

Правило Хюккеля: замкнуті циклічні сполуки з π -зв'язком виявляють ароматичний характер і називаються ароматичними за умов, якщо вони мають плоску будову і містять $(4n+2)$ π -електронів, де $n = 0, 1, 2$ та інші цілі числа. Наприклад, бензол містить 6 π -електронів (позначені крапками) і виявляє типові ароматичні властивості:

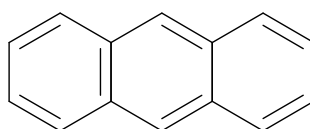


бензол $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 6; n = 1$

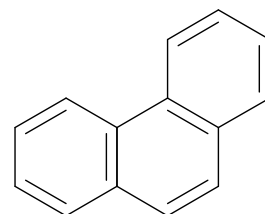
Правило Хюккеля з деяким наближенням можна застосовувати і до сполук з двома або трьома конденсованими бензольними циклами (нафтаден, антрацен, фенантрен, тощо):



нафтаден
 $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 10$
 $n = 2$

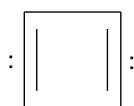


антрацен
 $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 14$
 $n = 3$

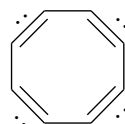


фенантрен
 $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 14$
 $n = 3$

Сполуки, енергія яких значно зростає під час делокалізації π -електронів, а їх кількість не відповідає правилу Хюккеля, називаються **антиароматичними**. До них належать сполуки з $4n$ π -електронами, наприклад, циклобутадієн (4 π -електрони), циклооктатетраєн (8 π -електронів) та інші:

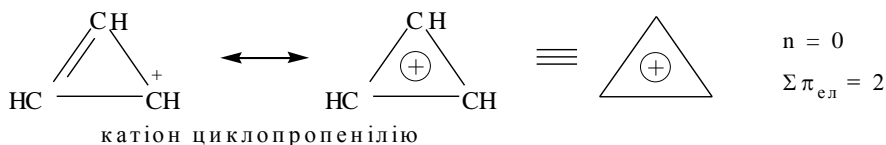


циклобутадієн
 $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 4$



циклооктатетраєн
 $\Sigma\pi_{\text{ел}} = 8$

Правилу Хюккеля підпорядковуються не тільки сполуки, які є гомологами або похідними бензолу – так звані бензоїдні ароматичні сполуки, а й ті, що не містять бензольного кільця, в тому числі іони – так звані небензоїдні ароматичні сполуки. Наприклад, катіон циклопропенілію – це найпростіша сполука з ароматичним характером, в якій два p -електрони узагальнюються між трьома атомами Карбону:

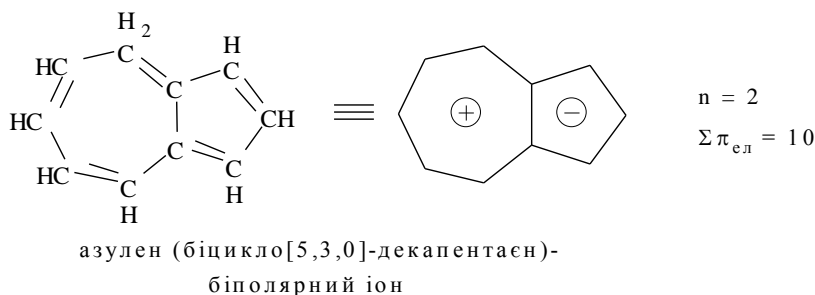


Він легко утворюється і виявляє високу стабільність у вигляді солей триаренілпохідних циклопропенілію.

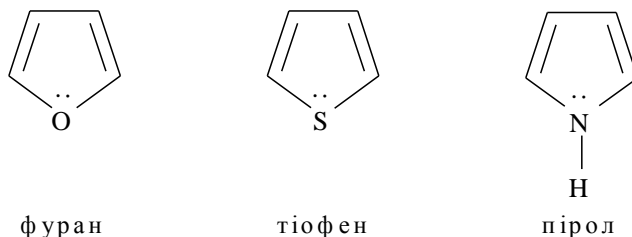
Циклогептатриєнільний катіон (катіон тріпілію) утворюється під час відщеплення гідрид-аніона $:H^-$ від 1,3,5-циклогептатриєну у разі дії сполук на зразок $AlCl_3$, PCl_5 . Це плоска молекула, в якій шість р-електронів рівномірно розподілені між сімома атомами Карбону:



Біциклічна сполука азулен у вигляді біполярного іона виявляє ароматичні властивоті внаслідок утворення стійкого секстету в п'яти- і семичленних циклах під час переходу одного електрона з гептатриєнового циклу до пентадієнового. Кожний цикл азулену виявляє свої автономні хімічні властивоті катіона або аніона завдяки їх протилежним зарядам:

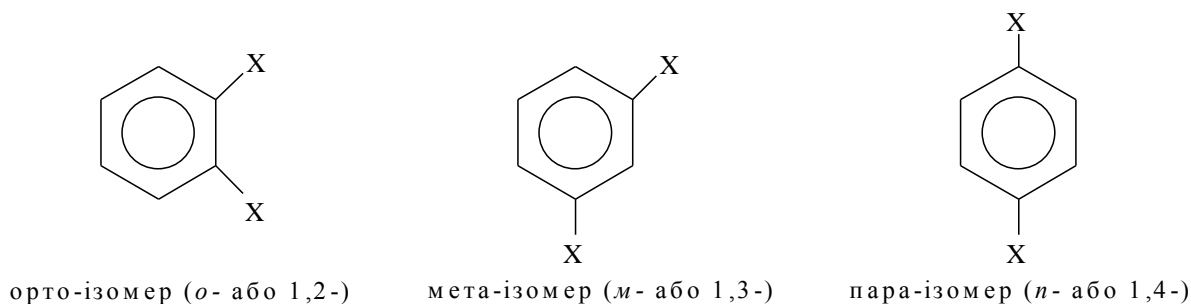


До небензоїдних ароматичних сполук належать також гетероциклічні сполуки, в яких до стійкого секстету належить пара n-електронів гетероатома: фуран, тіофен, пірол:

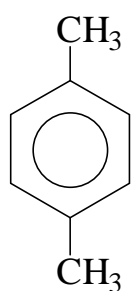


6.2. Номенклатура та ізомерія

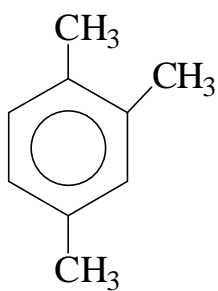
Для двозаміщеного бензолу існує три типа ізомерів: орто-, мета- і пара- :



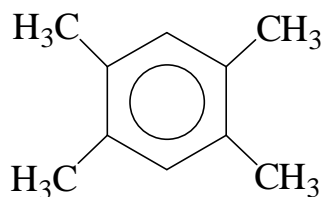
Назва за **замісничовою номенклатурою – IUPAC**: цифри, що вказують положення замісників у бензольному кільці + назва замісника (вуглеводневого залишку) + родоначальна структура (бензен або бензол):



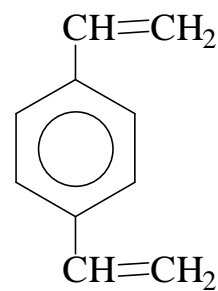
1,4-диметилбензен



1,2,4-триметилбензен

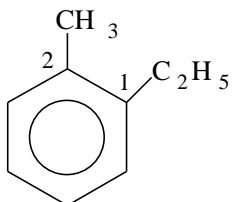


1,2,4,5-тетраметилбензен (дурол)

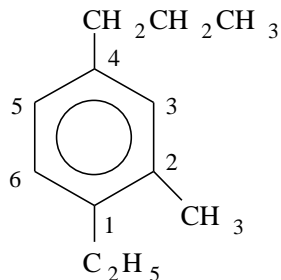


1,4-дивінілбензен

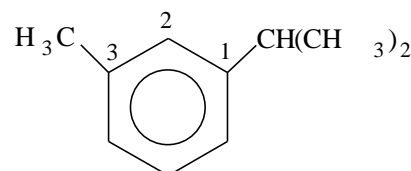
Положення замісників у бензольному ядрі позначають найменшими цифрами. Вуглеводневі залишки в назвах ароматичних сполук розміщуються як префікси за алфавітним порядком. За наявності в ядрі лише двох замісників дозволяється замість позначення їх 1,2-, 1,3- або 1,4-положення використовувати позначення орто- (*o*), мета- (*m*) або пара- (*p*):



1-етил-2-метилбензол
(*o*-етил-метилбензол)

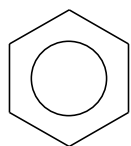


1-етил-2-метил-4-пропілбензол
але не 1-етил-6-метил-4-пропіл-бензол

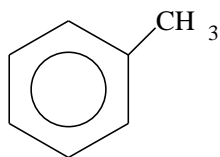


1-ізопропіл-3-метилбензол
але не 1-ізопропіл-5-метилбензол

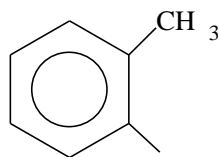
Правила IUPAC дозволяють використовувати сім родоначальних вуглеводнів із тривіальними назвами:



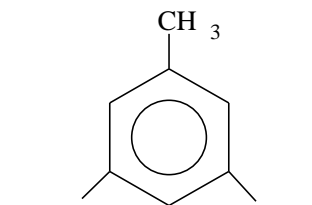
бензол (бензен)



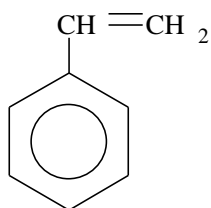
толуол (толуен)



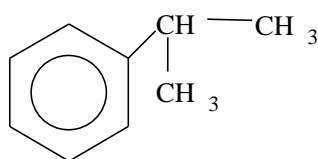
o-ксилол



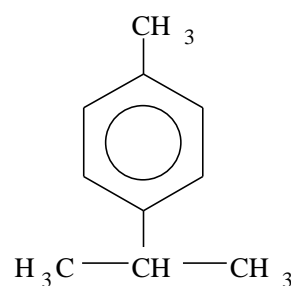
мезитилен



стирол

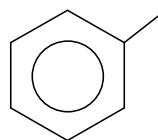


кумол

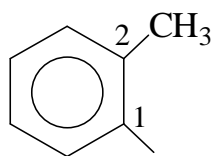


p-цимол

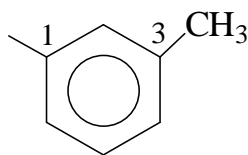
Ароматичні залишки:



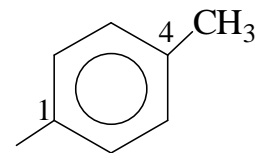
феніл



o-толіл



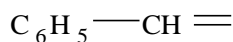
m-толіл



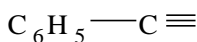
p-толіл



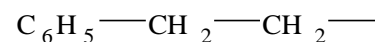
бензил



бензиліден

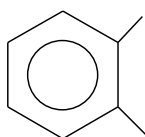


бензилідин

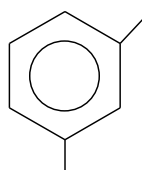


фенетил

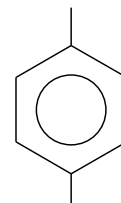
Двовалентний залишок бензолу називається феніленом:



o-фенілен

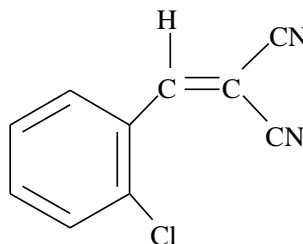


m-фенілен



p-фенілен

Слід відзначити, що деякі ОР є похідними бензолу, наприклад: динітрил *o*-хлорбензиліденмалонової кислоти (CS):



Речовина CS має сильну подразливу дію на очі та дихальні шляхи, а у великих концентраціях, крім того, викликає нудоту і чинить подразливу дію на відкриті ділянки шкіри. Початкова концентрація $C_{\text{поч.}} = 0,002$ мг/л. Динітрил *o*-хлорбензиліденмалонової кислоти як діюча речовина застосовується в газових балончиках.

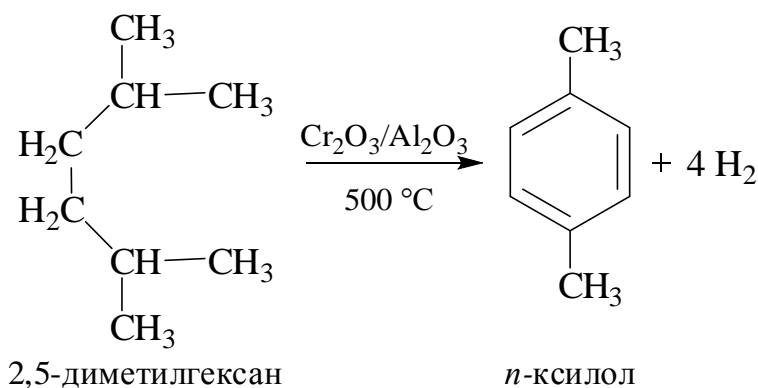
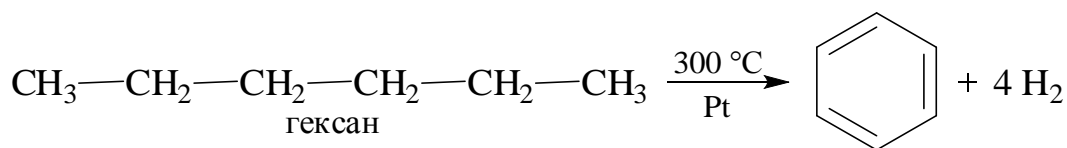
6.3. Методи одержання

Основним промисловим методом добування бензолу та його гомологів є сухе перегонання кам'яного вугілля і перероблення нафти.

Сухе перегонання кам'яного вугілля. Під час нагрівання кам'яного вугілля без доступу повітря до 900–1200 °С утворюється коксовий газ, кам'яновугільна смола і кокс. Приблизно на 1 м³ коксового газу (метан, етилен, H₂, CO, пропілен) припадає 30 г бензолу і 10 г толуолу. У кам'яновугільній смолі крім бензолу та толуолу містяться ксилоли, феноли, поліциклічні й гетероциклічні сполуки (до 400 компонентів), з яких понад 30 виділяють.

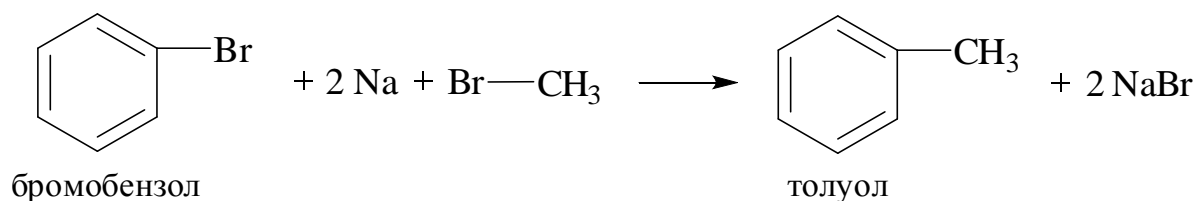
Перероблення нафти. Арени виділяють з нафти за допомогою розгонки деяких сортів ароматичних нафт, а також шляхом піролізу нафти або каталітичного крекінгу (ароматизація нафти).

Дегідроциклізація алканів. Циклізація алканів з одночасним дегідуванням дозволяє використовувати переробку нафти для добування аренів у промисловості. Цей процес також може бути віднесений до ароматизації нафти:

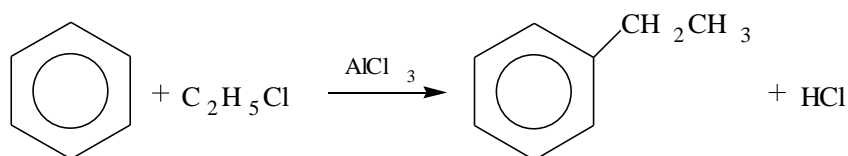


Поряд із промисловими існують численні лабораторні методи синтезу аренів.

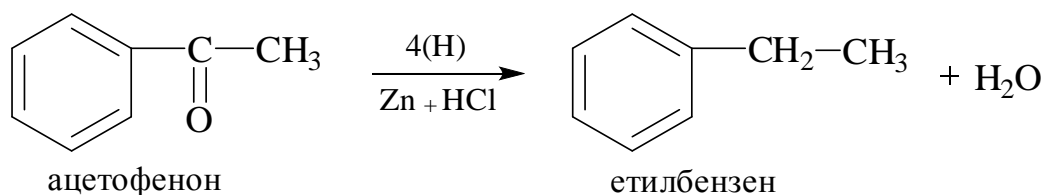
Реакція Вюрца-Фіттига. Під час дії металічного натрію на суміш арил- і алкілгалогенідів утворюються ароматичні вуглеводні аналогічно реакції Вюрца:



Реакція Фріделя-Крафтса. Під час дії галогеналкілів, алкенів, спиртів на бензол і його гомологи за наявності каталізаторів на зразок кислот Льюїса утворюються відповідні ариени:

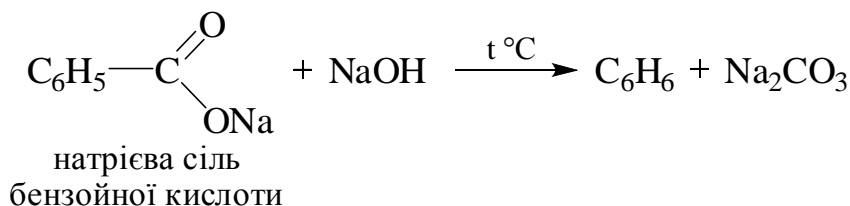


Одержання з кисневмісних аренів. Відновлення ароматичних кетонів. Аналогічно аліфатичним кетонам під час відновлення ароматичних утворюються гомологи бензолу:



Для цього переважно застосовують відновлення кетонів амальгамою цинку і хлоридною кислотою за Клемменсеном або гідразинном за наявності сильної основи за Кіжнером.

Декарбоксілювання солей ароматичних кислот. Аналогічно одержанню алканів під час сплавлення солей ароматичних кислот із лугами синтезують арени:



6.4. Хімічні властивості

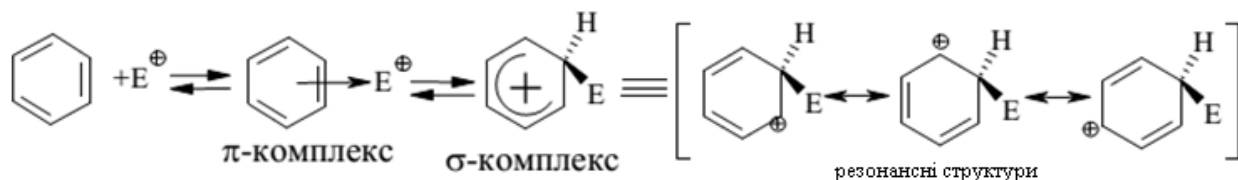
Бензол і його гомологи порівняно легко вступають у реакції електрофільного заміщення. Електрофільна частинка, що атакує π -електронну систему бензольного кільця, може становити собою позитивно заряджений іон E^+ або частину нейтральної молекули, яка має центр зі зменшеною електронною густиною $E^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$. Утворення електрофільних частинок для участі в реакції можливе різними способами – під дією π -електронної системи бензольного кільця, каталізатора, розчинника тощо.

Для ароматичних вуглеводнів найхарактерніші реакції заміщення, а також окиснення і меншою мірою приєднання.

6.4.1. Реакції електрофільного заміщення

Електрофільне заміщення в ароматичному кільці відбувається за єдиним механізмом незалежно від конкретного реагенту.

У S_E -реакціях бензенове кільце атакується електрофілом (E^+), який є катіоном або дипольною молекулою:

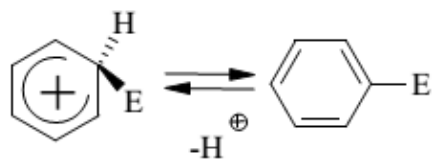


На першій стадії реакції взаємодіють відповідний електрофіл і делокалізовані π -електрони. Дійсно, бачимо, що у цьому випадку утворюються так звані π -комплекси, як і в процесі електрофільного приєднання до подвійного зв'язку $C=C$. У π -комплексі ароматична система бензенового кільця ще зберігається. На другій стадії реакції π -комплекс переходить у так званий σ -комплекс. У цьому випадку утворюється карбонієвий йон (у загальному випадку аренієвий йон). Структуру карбонієвого йона можна уявити як три структури, що відрізняються лише за положеннями подвійних зв'язків і позитивного заряду, тому реальна структура йона має бути резонансним гібридом цих трьох структур.

Розосередження позитивного заряду по всій молекулі надає бензенієвому йону стійкості і, можливо, саме така стабілізація взагалі зумовлює утворення його.

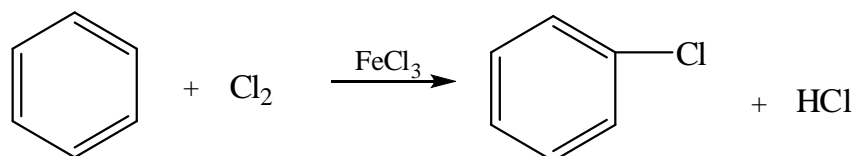
Хоч перший етап електрофільного заміщення в ароматичному ряду аналогічний першому етапу електрофільного приєднання до алкенів, для бензенового карбонієвого йона процес не завершується приєднанням

нуклеофільної частинки, а призводить до втрати протона:



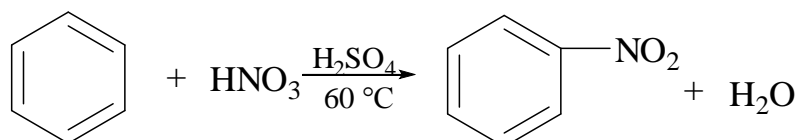
Галогенування. Бензол і його гомологи хлоруються, бромуються та йодуються.

Заміщення атома Гідрогену в бензольному ядрі на атом хлору або броду здійснюють дією вільного хлору або броду за наявності кислот Льюїса як каталізатора:

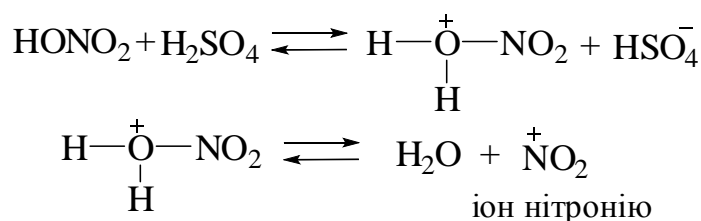


Каталізатор поляризує зв'язок Cl–Cl, що сприяє утворенню σ -зв'язку між уже електрофільним кінцем молекули хлору й атомом Карбону кільця. Далі каталізатор зв'язує іон хлору, утворюючи іон FeCl_4^- .

Нітрування. Це процес заміщення атома Гідрогену в бензольному ядрі на нітрогрупу $-\text{NO}_2$. Як нітруючі реагенти в реакції нітрування частіше використовують концентровану нітратну кислоту або суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот (нітруюча суміш):

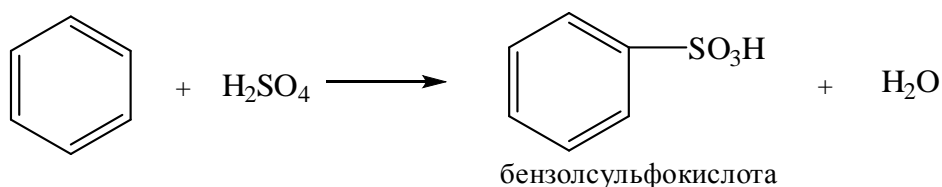


Атакуючою електрофільною частинкою в реакції нітрування є іон нітронію NO_2^+ , який утворюється в результаті кислотно-основної реакції між нітратною та сульфатною кислотами, де нітратна кислота відіграє роль основи:

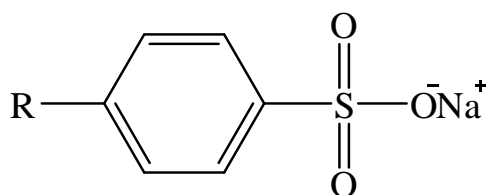


Сульфування. Це процес заміщення атома Гідрогену в бензольному ядрі на сульфогрупу $-\text{SO}_3\text{H}$ (SO_2OH).

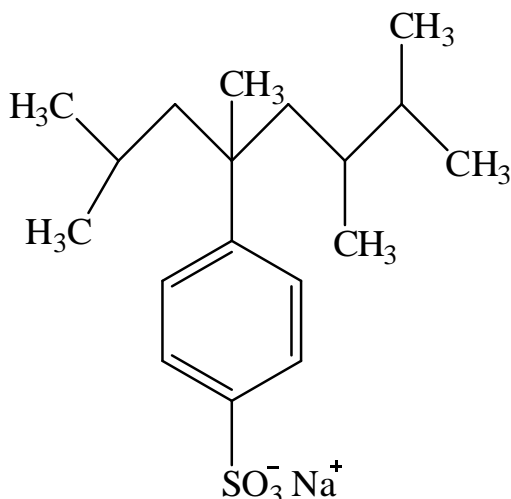
Для сульфування бензолу та його гомологів частіше використовують концентровану сульфатну кислоту або олеум:



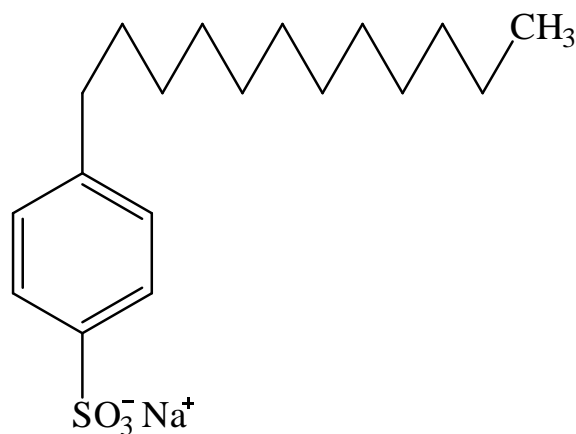
Похідні натрієвих солей алкілбензолсульфокислот застосовуються як поверхнево-активні речовини (ПАР):



Суміш ізомерів додецилбензолсульфоната натрію з загальною формулою $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ називають сульфонол, наприклад:



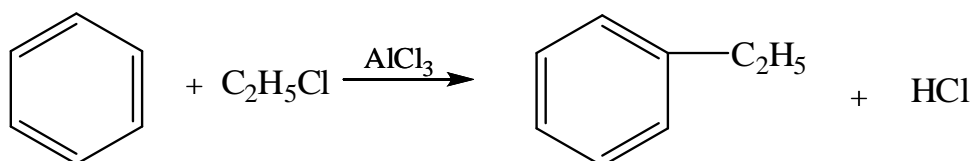
додецилбензолсульфонат натрію
(розгалужений)



додецилбензолсульфонат натрію

Сульфонол входить до складу мийних порошоків СФ-2 і СФ-2У, які можуть використовуватися для дезактивації озброєння та військової техніки.

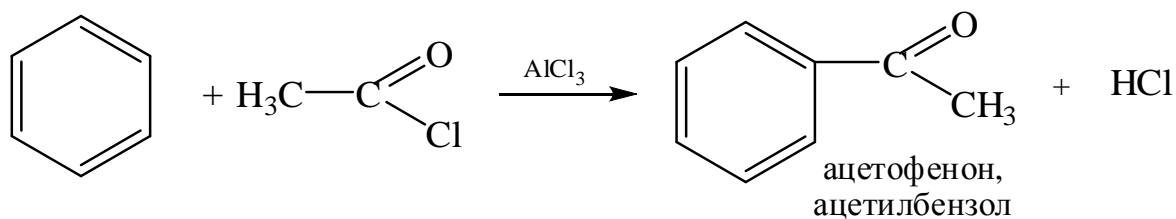
Алкілювання за Фріделем – Крафтсом. Для введення алкільної групи в молекулу бензолу та його гомологів як електрофільні реагенти найчастіше використовують галогеналкани, а також спирти й алкени. Взаємодія аренів з галогеналканами відбувається за наявності кислот Льюїса:



Атакуючою електрофільною частинкою в реакції алкілювання є карбокатион, який утворюється під час взаємодії алкілюючого реагенту та каталізатора:

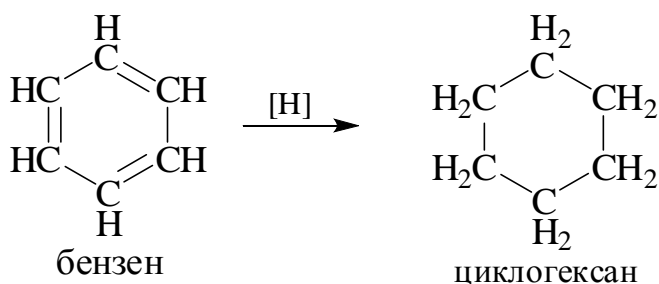
Ацилювання за Фріделем – Крафтсом. Ацилюванням називають введення в молекулу органічної сполуки ацильної групи. Ацилювання здійснюють

галогенангідрідами або ангідридами карбонових кислот за наявності кислот Льюїса:

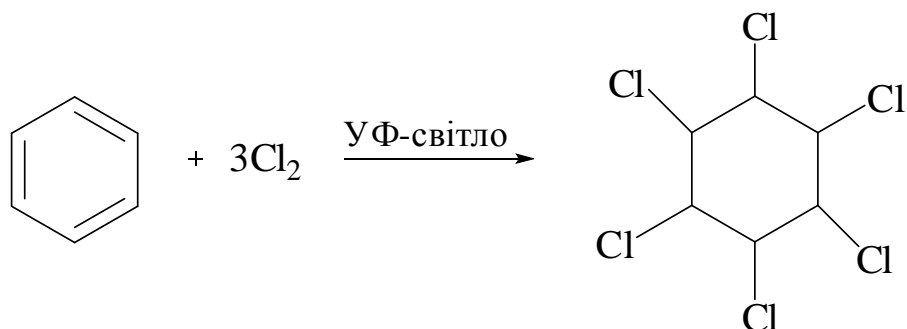


6.4.2. Реакції приєднання

Реакції приєднання (гідрування, хлорування) для аренів малохарактерні та потребують більш жорстких умов, ніж у випадку алкенів та алкінів:



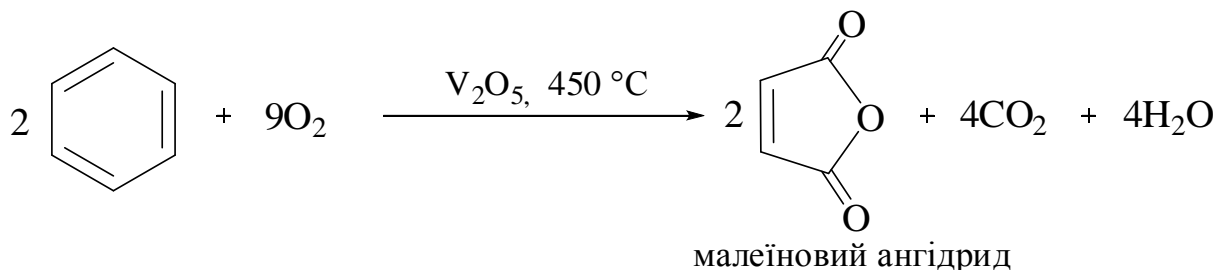
Галогенування. Під час випромінювання УФ-світла бензен приєднує хлор і бром з утворенням гексахлороциклогексану (ГХЦГ):



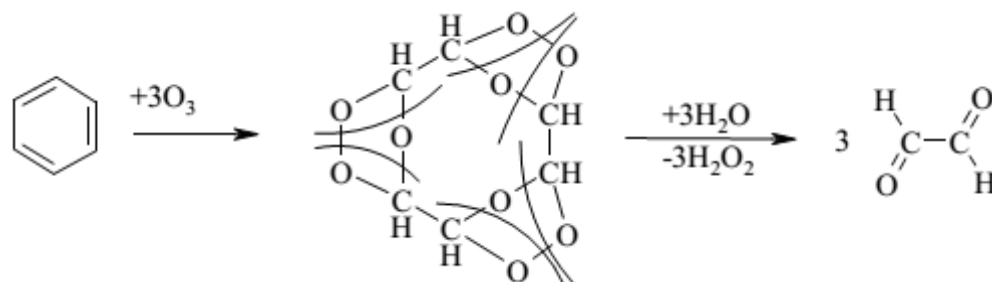
ГХЦГ – ефективний інсектицид комплексної дії, який широко застосовувався у минулому в сільському господарстві.

6.4.3. Реакції окиснення

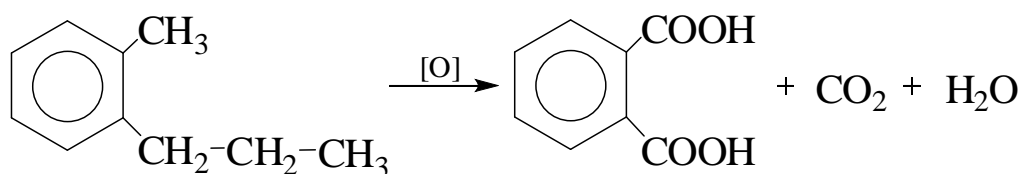
Окиснення бензольного циклу. Бензен зовсім не реакційноздатний стосовно звичайних окиснювачів (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та ін.), але за жорсткіших умов бензенове кільце піддається окиснювальному розщепленню. З бензену під час окиснення повітрям за наявності оксиду ванадію (V_2O_5) добувають малеїновий ангідрид:



У процесі озонолізу бензену через стадію триозоніду утворюються три молекули гліоксалю:



Окиснення гомологів бензолу. Алкілбензоли під час дії звичайних окиснювачів перетворюються в ароматичні кислоти, при цьому кількість карбоксильних груп у кислотах визначається кількістю бокових ланцюгів незалежно від їх довжини:



6.5. Правила орієнтації для моно- та двозаміщених аренів

6.5.1. Правила орієнтації для монооксидних аренів

Якщо в реакції електрофільного заміщення беруть участь монозаміщені бензени, то новий замісник може зайняти *орто*-, *мета*- або *пара*-положення, причому реакція може прискорюватися або сповільнюватися порівняно з не заміщеним бензеном. Експериментально встановлено, що положення вхідної групи, а також відносна реакційна здатність заміщених аренів визначаються наявним замісником. Будь-яка група, сполучена з бензеновим кільцем, впливає на реакційну здатність кільця та визначає орієнтацію заміщення.

Якщо електрофільний реагент атакує ароматичне кільце, саме природа групи, яка вже є в кільці, визначає, наскільки легко проходить атака та її напрямок.

Група, під впливом якої кільце стає активнішим, ніж кільце бензену, називається “активуючою” групою. Група, яка робить його менш активним, ніж кільце бензену, називається “дезактивуючою” групою. Відповідно до цього розрізняють замісники першого та другого роду.

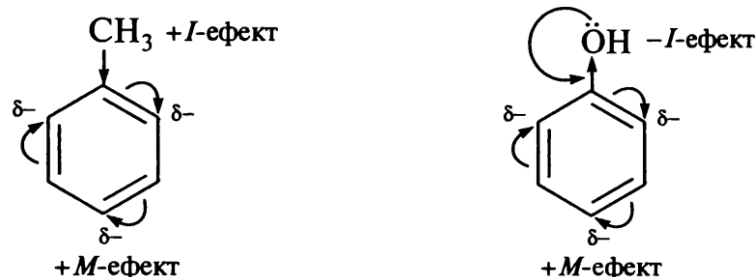
Замісники першого роду (I) (*орто*-, *пара*-орієнтанти) виявляють електронодонорні властивості, активують бензенове кільце і полегшують електрофільне заміщення; у цьому разі новий замісник займає *орто*- і *пара*-положення. До замісників першого роду належать:



У цьому ряду виключне положення займають галогени, які хоч і орієнтують завдяки своєму +*M*-ефекту замісник в *орто*- і *пара*-положенні, однак через –*I*-ефект сповільнюють процес заміщення. У динамічному стані в атомів галогенів

+M-ефект більший за -I-ефект, тому галогени виступають як орієтанти I роду і спрямовують електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

Механізм орієнтувальної дії замісників I роду полягає у тому, що вони підвищують електронну густину на всіх атомах Карбону бензенового кільця, але більшою мірою на атомах Карбону в *орто*- та *пара*-положеннях:

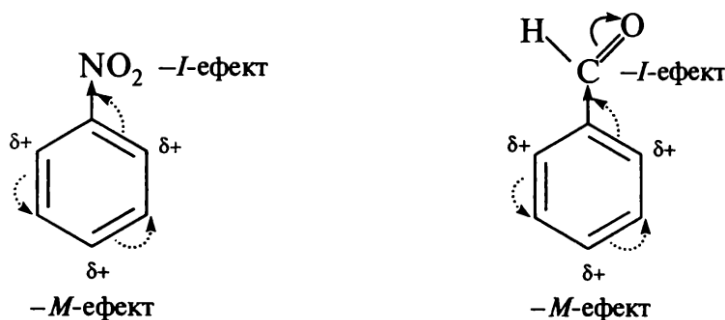


Це сприяє електрофільному заміщенню порівняно з реакціями S_E в незаміщеному бензені і переважній атаці електрофільною частинкою *орто*- та *пара*-положень.

Замісники другого роду (II) (*мета*-орієтанти), навпаки, за рахунок -I- або -M-ефектів виявляють електронноакцепторні властивості, викликаючи загальне зменшення електронної густини в бензеновому кільці, але більшою мірою цей вплив проявляється в *орто*- та *пара*-положеннях. До замісників другого роду належать:



Замісники другого роду утруднюють реакції електрофільного заміщення взагалі, а особливо з участю *орто*- та *пара*-положень. Як наслідок – заміщення відбувається переважно в *мета*-положенні.

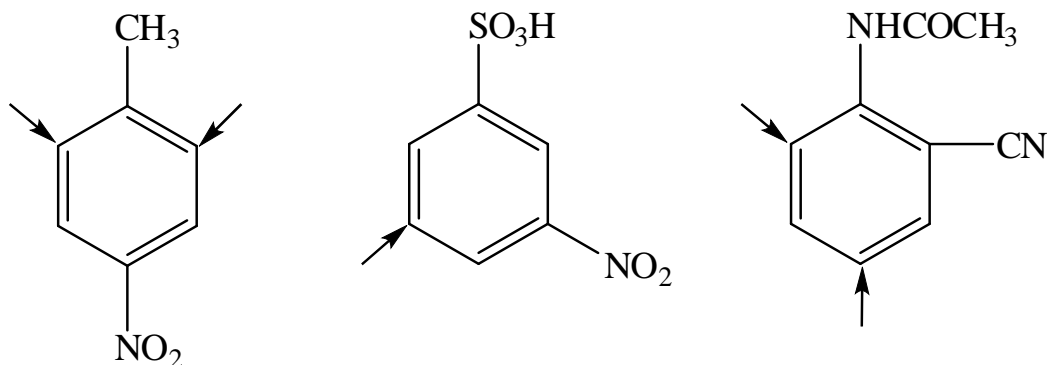


Хоч замісники і поділяють для зручності на два класи – *орто*-, *пара*- або *мета*-орієтанти, проте практично існує дуже мало реакцій, в яких утворювалися б тільки *орто*-, *пара*- або тільки *мета*-заміщені продукти. У більшості реакцій утворюються всі три ізомери, і “орієнтувальний вплив” замісника, який уже є у кільці, визначається лише в тому, який із них утворюється переважно.

6.5.2. Правила орієнтації для двозаміщених аренів

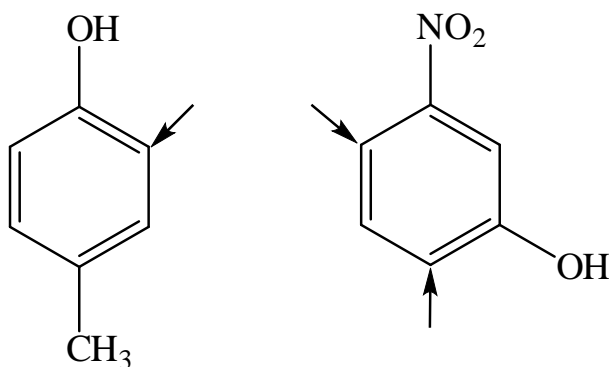
Наявність двох замісників у бензеновому кільці ускладнює проблему орієнтації. Однак навіть у цьому випадку можна цілком точно передбачити напрямок реакції. Насамперед два замісники можуть бути розміщені так, що орієнтуюча дія одного буде посилювати орієнтуючий вплив другого (*узгоджена*

орієнтація). У наведених прикладах напрямок заміщення зазначається стрілкою:

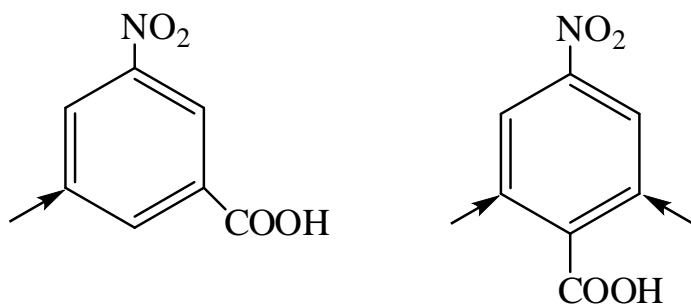


Якщо орієнтуючий вплив однієї групи протилежний впливу другої групи (**неузгоджена орієнтація**), основний напрямок реакції можна передбачити згідно з такими правилами:

1. Вплив сильноактивувальних груп переважає над впливом слабкодезактивувальних або активувальних груп:



2. Заміщення дуже важко відбувається за положеннями між двома *мета*-замісниками у випадку і узгодженої, і неузгодженої орієнтації.



6.6. Екологічні питання

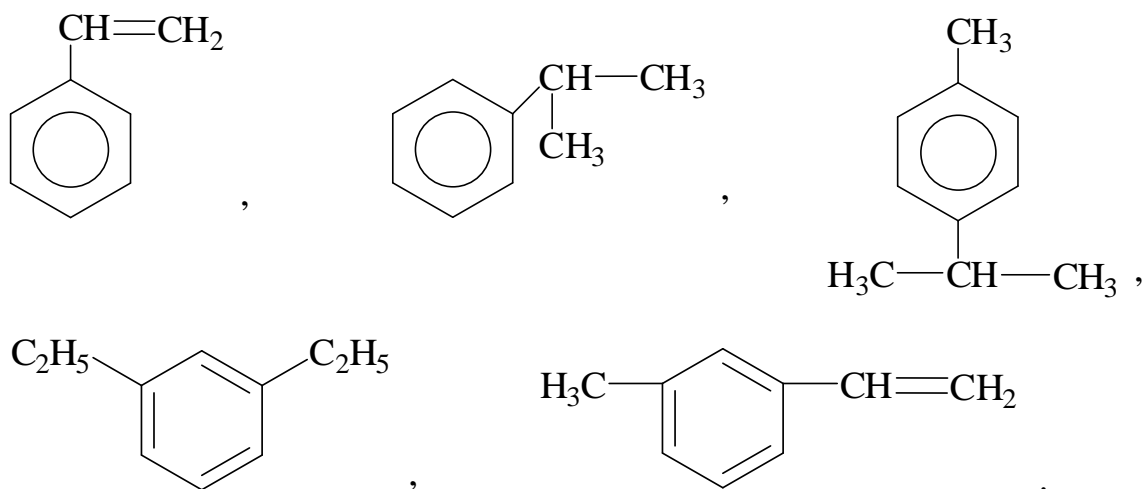
Екологічні питання хімії аренів пов'язані з їх використанням у синтезі промислових органічних сполук, реакціями галогенування, алкілування, ацилювання, сульфування, нітрування тощо. Отримані органічні сполуки, в свою чергу, є вихідними речовинами для синтезу величезної кількості промислових, сільськогосподарських, фармацевтичних, косметичних та інших виробів і препаратів. Виробництво цих органічних сполук має бути пов'язане з впровадженням безвідходних або екологічно чистих сучасних технологій. Окрім цього, найближчі гомологи бензену використовуються як розчинники.

Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

- 1) метилбензол;
- 2) кумол;
- 3) вінілбензол;
- 4) ізопропілбензол;
- 5) 1,2-диметилбензол;
- 6) 2-етил-1,4-диметилбензол;
- 8) о-етилтолуол;
- 9) 4-метилстирол;
- 10) *m*-ксилол.

2. Назвіть відповідні сполуки за замісничовою номенклатурою IUPAC:

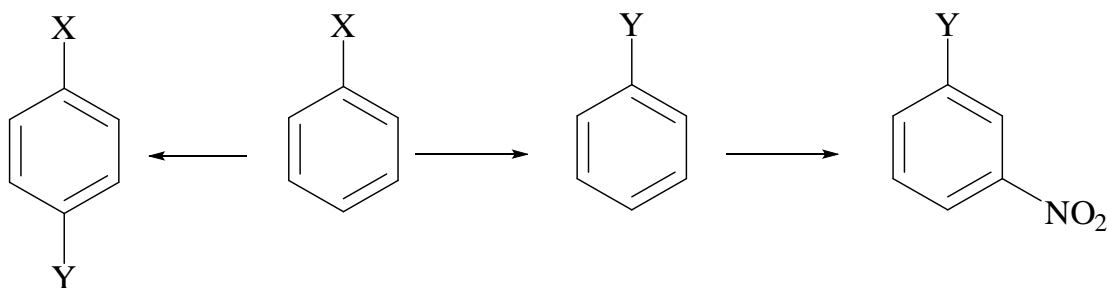


3. Використовуючи бензол та інші необхідні реагенти, запропонуйте схеми синтезу таких сполук: пропілфенілкетону; 2,4-динітротолуолу; бутилбензолу.

4. За яких умов слід проводити реакції хлорування ізопропілбензолу для введення атома галогену в ароматичне ядро та боковий вуглеводневий ланцюг? Наведіть відповідні схеми реакцій.

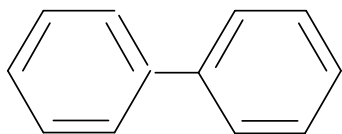
5. Напишіть схему одержання бензолу, використовуючи метан.

Напишіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній схемі:

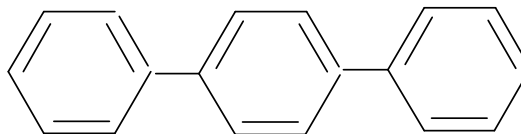


7. Багатоядерні ариени з ізольованими бензольними ядрами

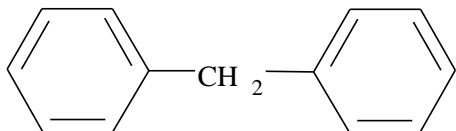
До сполук з ізольованими ядрами належать сполуки, які містять два або більше бензольних циклів, сполучених безпосередньо один з одним або за допомогою σ -зв'язку, або через аліфатичний вуглецевий ланцюг:



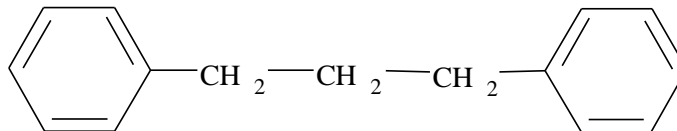
біфеніл



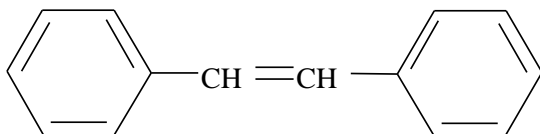
n-терфеніл (*n*-дифенілбензол)



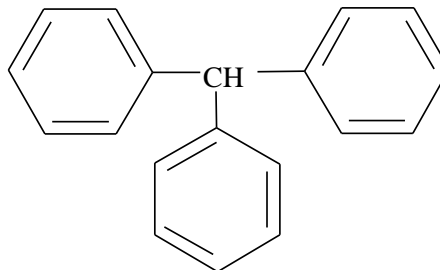
дифенілметан



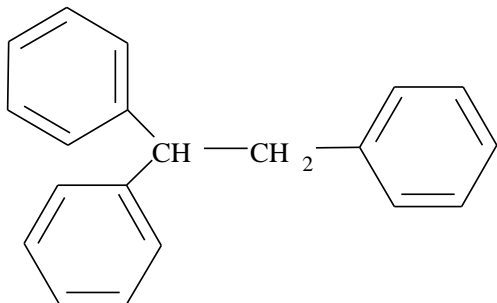
1,3-дифенілпропан



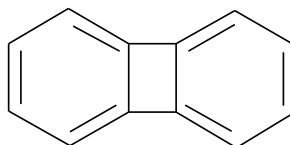
1,2-дифенілетен
(стильбен або 1,2-дифенілетилен)



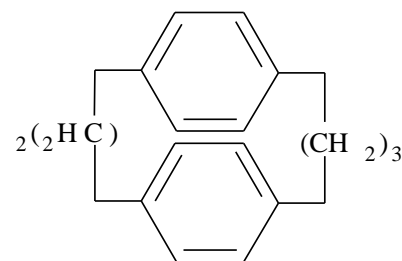
трифенілметан



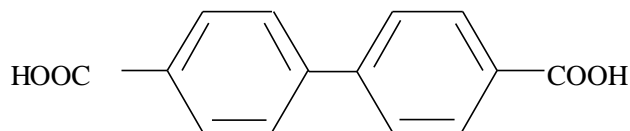
1,1,2-трифенілетан



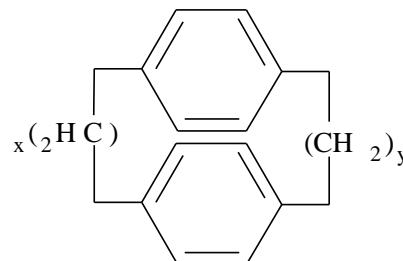
дифенілен



n,n'-[2,3]-циклофан
або 1,1'-диметилен-4,4'-
триметилендибензол



4,4'-біфенілдикарбонова кислота

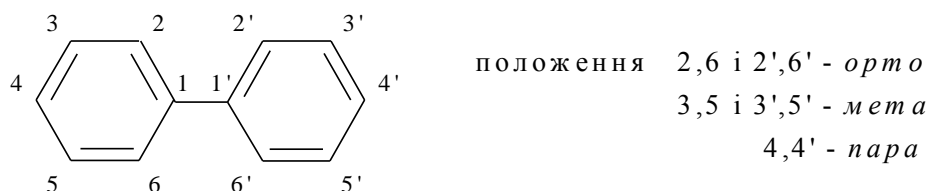


циклофани

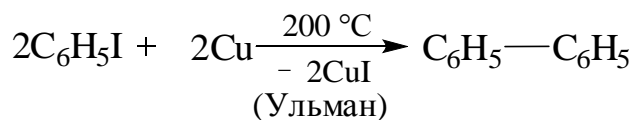
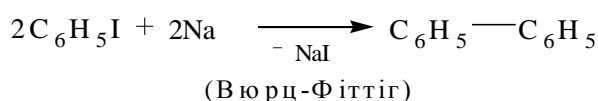
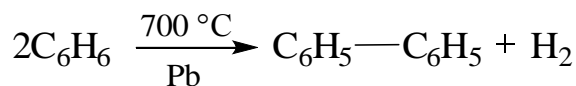
7.1. Біфеніл і його похідні

Молекула біфенілу містить два бензольних ядра, сполучених σ -зв'язком, довжина якого дещо скорочена (0,148 нм) порівняно з етаном (0,154 нм). Це пов'язано з взаємним спряженням бензольних кілець, що підвищує електронодонорні властивості сполуки.

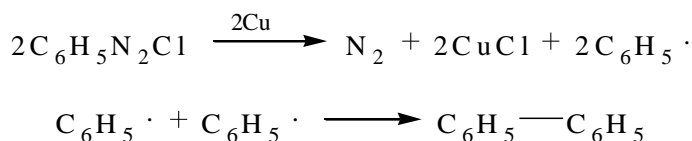
Правила IUPAC рекомендують для сполук типу біфенілів користуватися префіксом **бі-**, а не **ди-**. Для позначення положення замісників у молекулі біфенілу вуглецеві атоми кожного бензольного кільця нумерують окремо, починаючи з атома Карбону, через який здійснюється зв'язок із другим циклом:



Біфеніл одержують піролізом бензолу над розтопленим Pb, а також реакціями Вюрца-Фіттіга або Ульмана під час взаємодії галогенобензолів із металами:

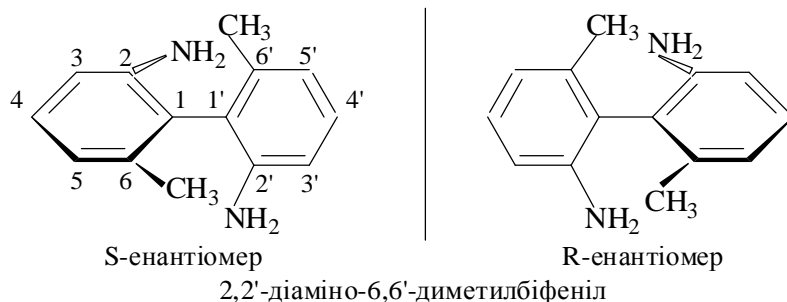


Біфеніл, а також домішки терфенілу та кватерфенілу утворюються як побічний продукт під час гомолітичного розкладу солей діазонію за наявності міді за реакцією Гаттермана-Зандмейера внаслідок рекомбінації фенільних радикалів:



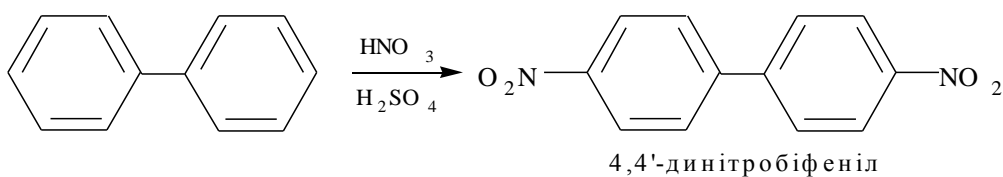
Біфеніл – кристалічна речовина, яка розчиняється в деяких органічних розчинниках (спирт, ефір) і має високу термічну стійкість.

Обидва цикли в біфенілі за звичайних умов знаходяться в одній площині, і молекула характеризується планарною будовою. За високих температур спостерігається обертання бензольних кілець довкола σ -зв'язку. Наявність у сполуках біфенілу об'ємних замісників в *о*-положеннях обох бензольних ядер, зменшує можливість обертання бензольних кілець один відносно одного (стеричні перешкоди), і вони розташовуються майже перпендикулярно один до одного. Внаслідок цього виникає **атропізомерія** й утворюються енантіомери:



Атропоізомерія – вид просторової ізомерії, зумовлений обмеженням вільного обертання навколо простого зв'язку.

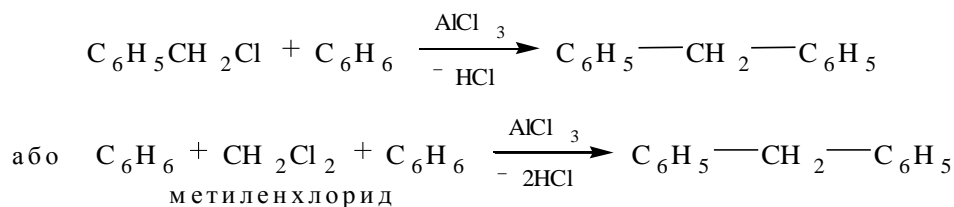
За хімічними властивостями біфеніл нагадує бензол, причому фенільна група виступає як електронодонорний замісник і орієнтує атакуючий електрофіл в *o*- і частіше в *p*-положення. Так, під час його нітрування утворюється переважно 4,4'-динітробіфеніл:



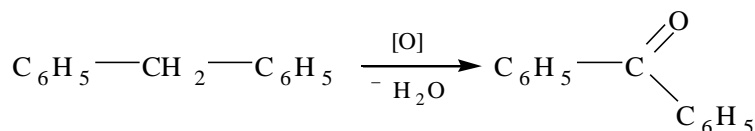
З похідних біфенілу важливе значення має бензидин (4,4'-діамінобіфеніл), який використовується для синтезу барвників, наприклад, конго-червоного.

7.2. Дифенілметан

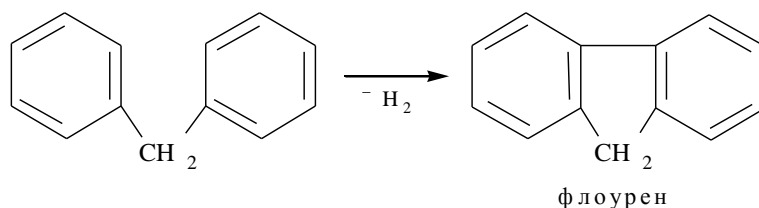
Дифенілметан і його похідні найчастіше одержують алкілюванням бензолу за реакцією Фріделя-Крафтса:



Для дифенілметану характерна відсутність спряження бензольних ядер між собою, і за хімічними властивостями він нагадує толуол. Крім реакцій електрофільного заміщення в 4,4'- або 2,2',4,4'-положення дифенілметан легко окиснюється до бензофенону:

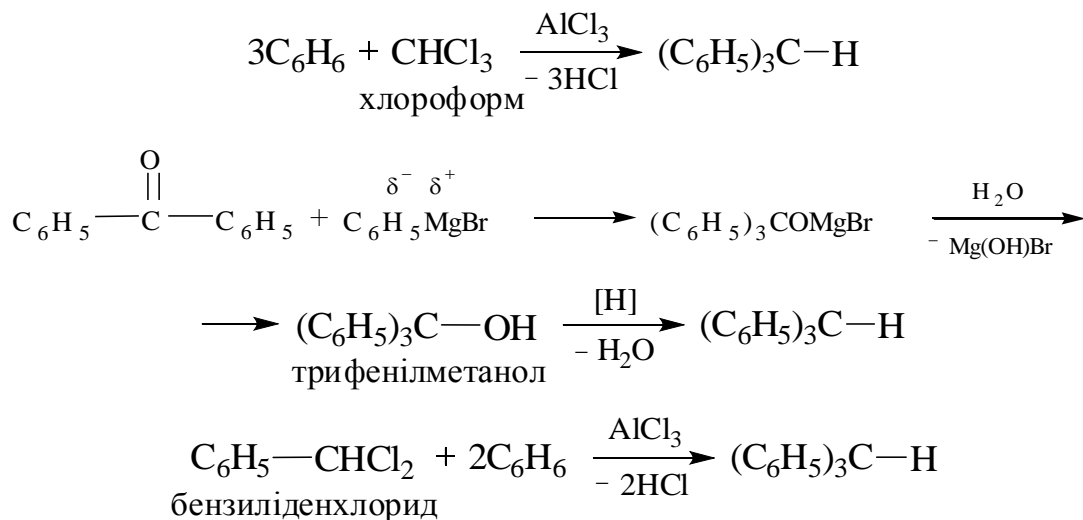


Під час пропускання пари дифенілметану через розжарену металеву трубку утворюється флуорен:

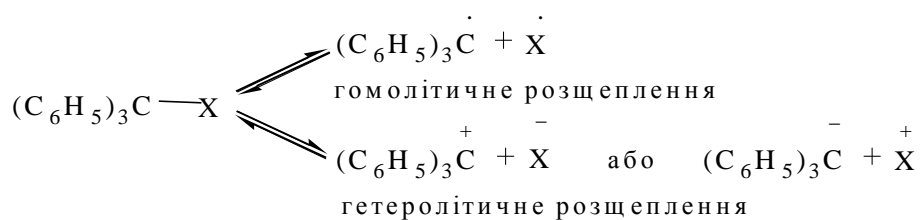


7.3. Трифенілметан

Трифенілметан та його похідні синтезують за реакцією Фріделя-Крафтса або за допомогою реактивів Грін'єра з відповідних кетонів або ефірів – алкілбензоатів:

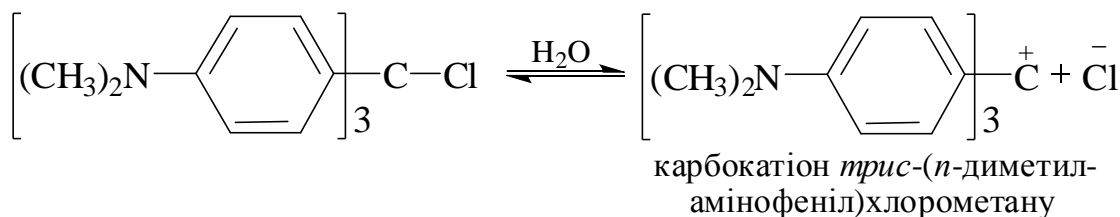


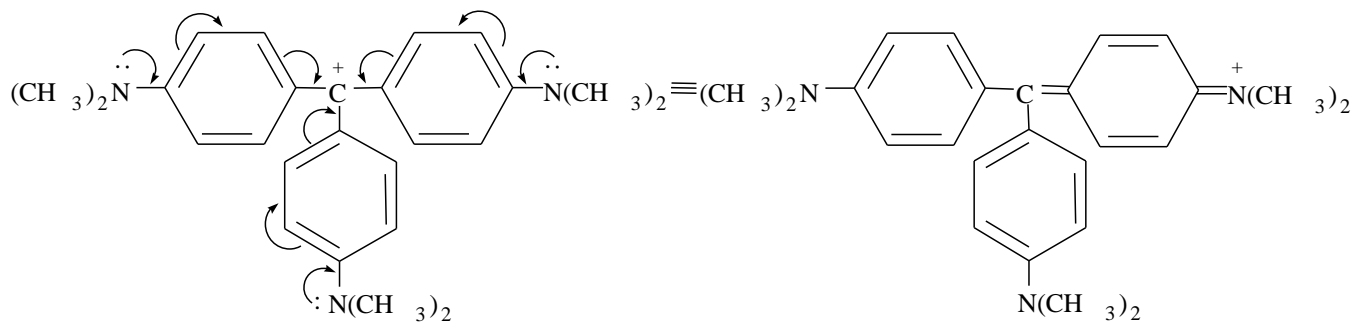
Характерною особливістю трифенілметану є рухливість атома Гідрогену (С–Н-кислотність), сполученого з трифенілметильною групою. Причина такої високої реакційної здатності полягає у відносній стійкості трифенілметильних інтермедіатів, які виникають під час гомолітичного або гетеролітичного розщеплення зв'язку С–Х:



Стійкість трифенілметильних інтермедіатів зумовлена π-р-спряженням неспареного електрона (для радикала), вільної орбіталі (для карбокатиона) або р-π-спряженням пари електронів (для карбаніона) з π-електронними системами трьох бензольних ядер.

Стабільність трифенілметильних радикалів і катіонів збільшують електродонорні замісники на зразок –N(CH₃)₂, особливо в *n*-положенні, а відповідних аніонів – електроноакценторні на зразок –NO₂. Так, наприклад, *трис*-(*n*-диметиламінофеніл) хлорометан легко утворює карбокатион фіолетового кольору, в якому позитивний заряд делокалізований по всій системі спряження, переважно на атомах Нітрогену:





Для розуміння появи такого забарвлення розглянемо основні положення **теорії кольоровості** органічних сполук.

Предметом теорії кольоровості є вивчення процесів поглинання світлових променів органічними сполуками.

Світловий промінь – це потік фотонів – окремих порцій (квантів) електромагнітної енергії, величина яких E (кДж) виражається рівнянням Планка:

$$E = h\nu.$$

Кожне окреме монохроматичне випромінювання характеризується певною довжиною електромагнітної хвилі λ , яка зв'язана з частотою електромагнітних коливань ν рівнянням:

$$c = \nu\lambda.$$

Людське око розрізняє лише частину світлових променів із довжиною хвилі від 400 до 760 нм (видима область спектра). Одночасна дія світлових променів усього інтервалу видимої області на сітківку ока викликає відчуття білого кольору. Відокремлена дія монохроматичного випромінювання викликає відчуття відповідного кольору, причому характер забарвлення (колір) залежить від довжини електромагнітної хвилі (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Залежність спектральних і додадкових кольорів від довжини хвилі електромагнітного випромінювання

Довжина хвилі, нм	Спектральний колір (випромінювання, яке поглинається)	Додатковий колір (колір речовини)
400 – 435	Фіолетовий	Зелено-жовтий
435 – 480	Синій	Жовтий
480 – 490	Зелено-синій	Помаранчовий
490 – 500	Синьо-зелений	Червоний
500 – 560	Зелений	Пурпурний
560 – 580	Жовто-зелений	Фіолетовий
580 – 595	Жовтий	Синій
595 – 605	Помаранчовий	Зелено-синій
605 – 730	Червоний	Синьо-зелений
730 – 760	Пурпурний	Зелений

Речовина забарвлена в колір, додатковий до того, який цією речовиною поглинається. Зсув максимуму поглинання від 400 до 760 нм називають поглибленням кольору або **батохромним зсувом**, а навпаки (760 → 400 нм) – підвищенням кольору або **гіпсохромним зсувом**.

Забарвлення речовини обумовлюється властивістю поглинати електромагнітне випромінювання у видимій області спектра. Структурні фрагменти молекули, що поглинають випромінювання у видимій області, тобто є відповідальними за забарвлення, називаються – **хромофорами**.

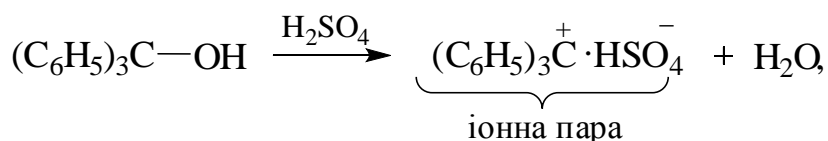
До основних хромофорів, за теорією Вітта, належать:

- спряжена система кратних зв'язків;
- азогрупа $-\text{N}=\text{N}-$;
- нітрогрупа $-\text{NO}_2$ тощо.

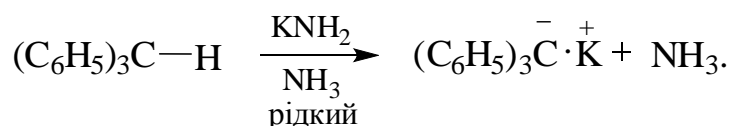
Якщо молекула містить декілька хромофорів, що входять в єдиний ланцюг спряження, інтенсивність забарвлення збільшується (батохромний зсув). Замісники, які без хромофорів не здатні викликати забарвлення, але під час знаходження з ними в єдиній спряженій системі викликають підсилення забарвлення, називаються **ауксохромами** ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$ та ін.).

Вся система спряження, розглянутого вище, *трис*-(*n*-диметиламінофеніл)-хлорометану складає хромофор, який характеризується максимумом поглинання (580 нм) і визначає його фіолетовий колір.

Цікаво, що трифенілметил-катіон, утворений із трифенілметанолу в середовищі концентрованої H_2SO_4 , має червоно-оранжеве забарвлення:

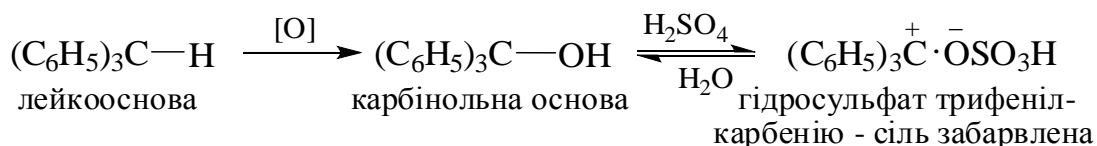


а трифенілметил-аніон, добутий із трифенілметану в середовищі рідкого аміаку під дією аміду калію, – вишнево-червоне:



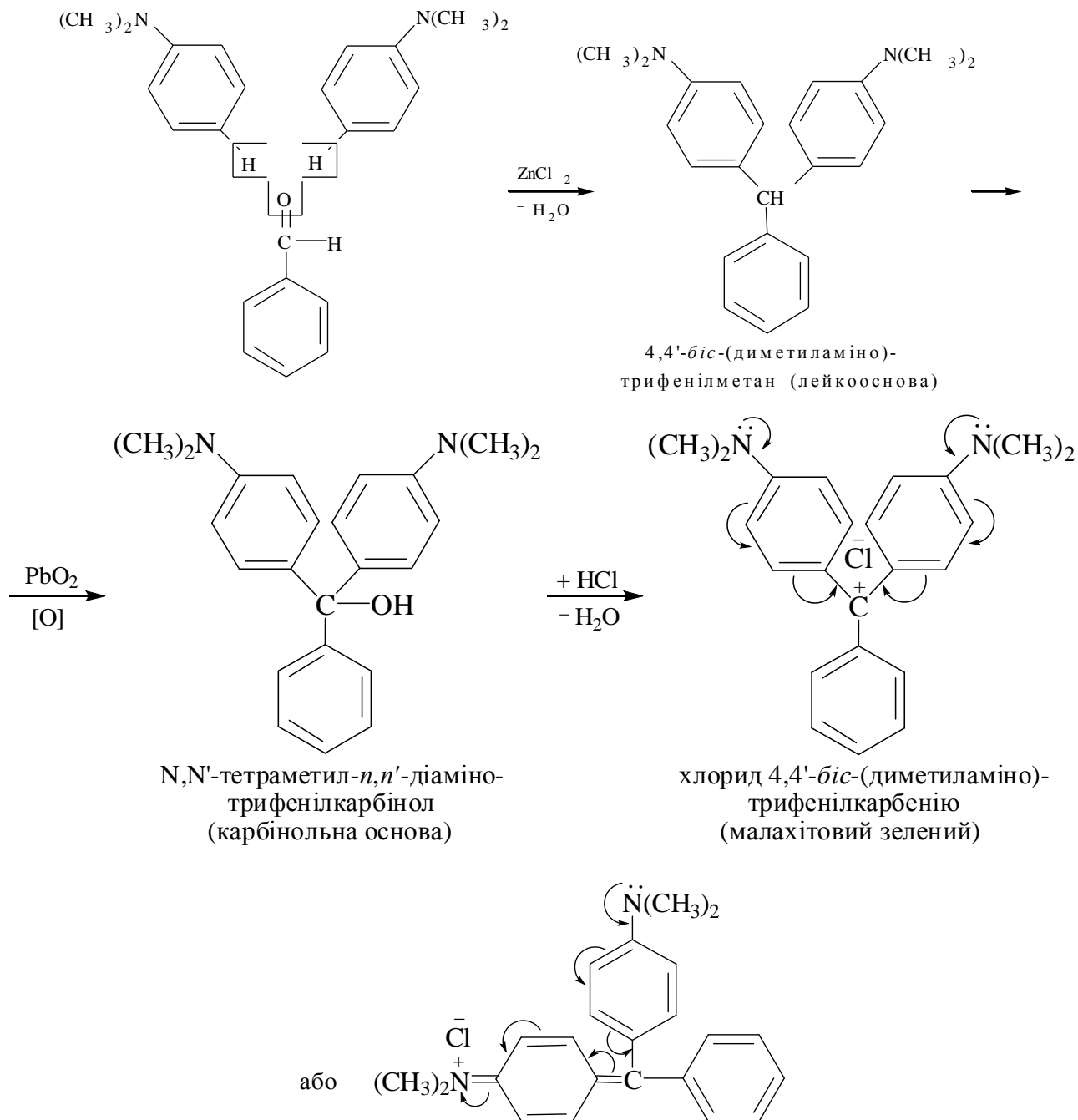
Поява такого забарвлення зумовлена явищем **галохромії** (від грецьк. *hals* – сіль і *chroma* – колір), що виникає внаслідок існування хромофорної системи зв'язків для трифенілметильних інтермедіатів.

Унаслідок підвищеної реакційної здатності метанового атома Гідрогену в трифенілметані існує відповідний ланцюг взаємних перетворень під час синтезу трифенілметанових барвників. Родоначальником таких барвників є трифенілметан. Так, сполуки виду трифенілметану – безколірні речовини – лейкооснови. Під час їх окиснення утворюються відповідні безбарвні карбінольні основи, здатні до виявлення галохромічних властивостей:



Найпоширенішими барвниками трифенілметану є його аміно- та гідроксипохідні – малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий тощо.

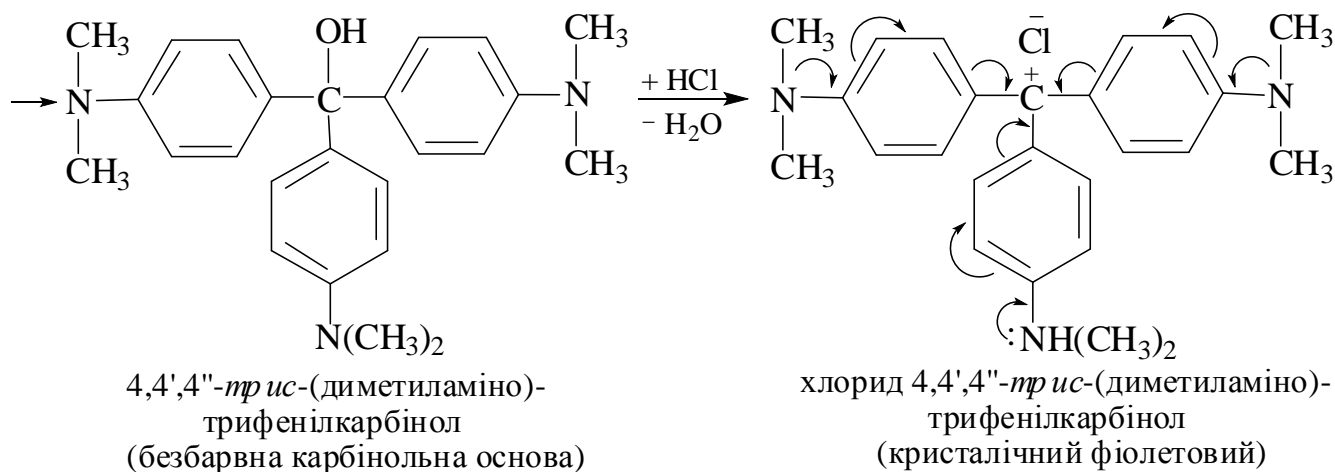
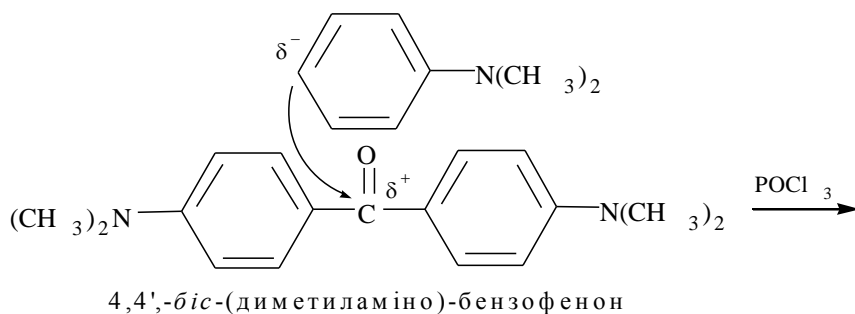
Барвник малахітовий зелений. Під час нагрівання диметиланіліну з бензойним альдегідом у присутності хлориду цинку відбувається конденсація з утворенням лейкооснови, яка завдяки окисненню оксидом плюмбуму (IV) переходить у карбінольну основу:



Під час дії на карбінольну основу кислоти, наприклад HCl, утворюється забарвлена сіль – малахітовий зелений. У молекулах даного барвника диметиламінна та диметиламонійна групи є ауксохромами. Забарвлення зумовлюється наявністю довгого ланцюга спряження від аміногрупи до амонійної групи хромофору, в якому заряди та довжини зв'язків вирівняні.

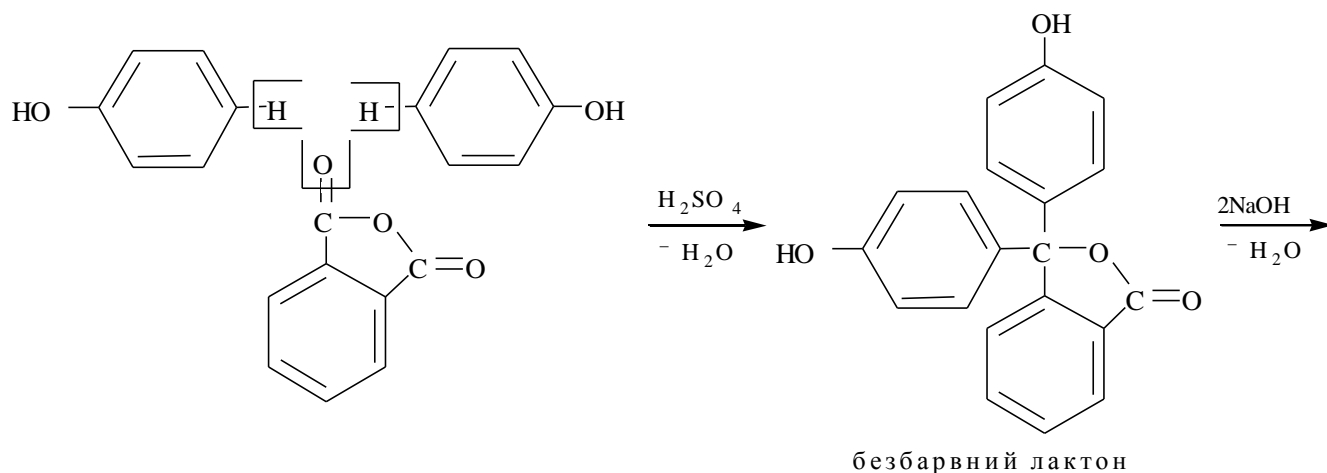
Якщо замість диметиланіліну взяти діетиланілін, то за аналогічних умов утворюється інший барвник подібного ряду – діамантовий зелений.

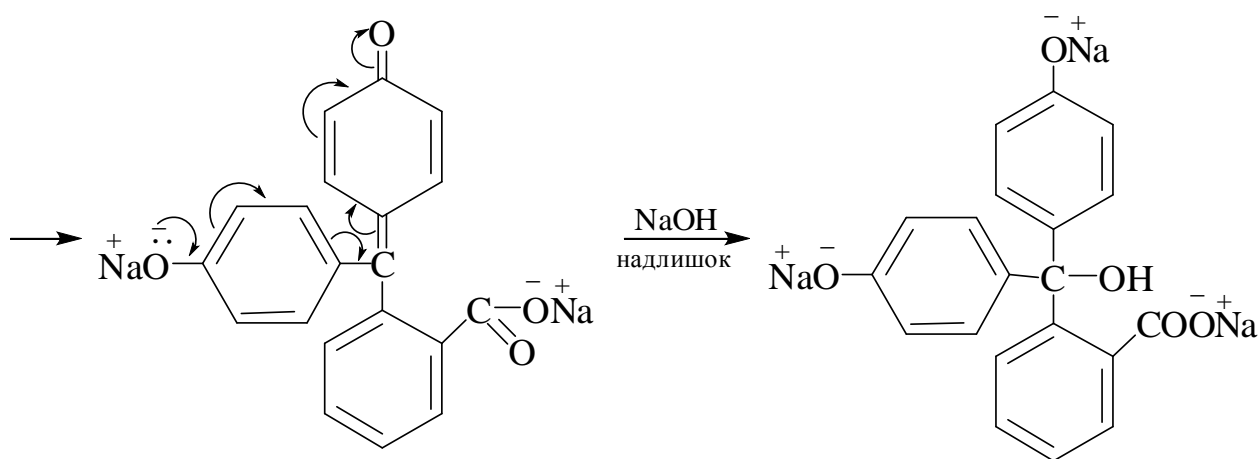
Барвник кристалічний фіолетовий. Синтез даного барвника відбувається конденсацією диметиланіліну з кетоном Міхлера за наявності POCl_3 :



Хромофор барвника кристалічного фіолетового включає всю систему спряження, в якій заряди і порядки зв'язків вирівняні аналогічно попередньому прикладу.

Барвник фенолфталеїн (індикатор). Фенолфталеїн є представником гідроксипохідних трифенілметану, і його синтез відбувається під час конденсації фенолу з фталевим ангідридом за наявності концентрованої сульфатної кислоти:



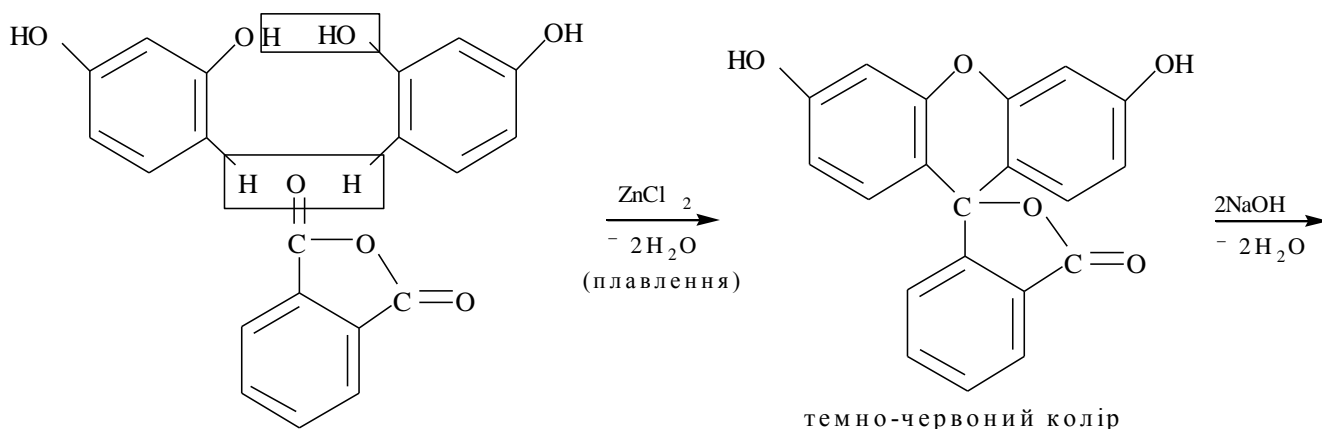


сіль малинового кольору $\text{pH} = 8,2-10,0$

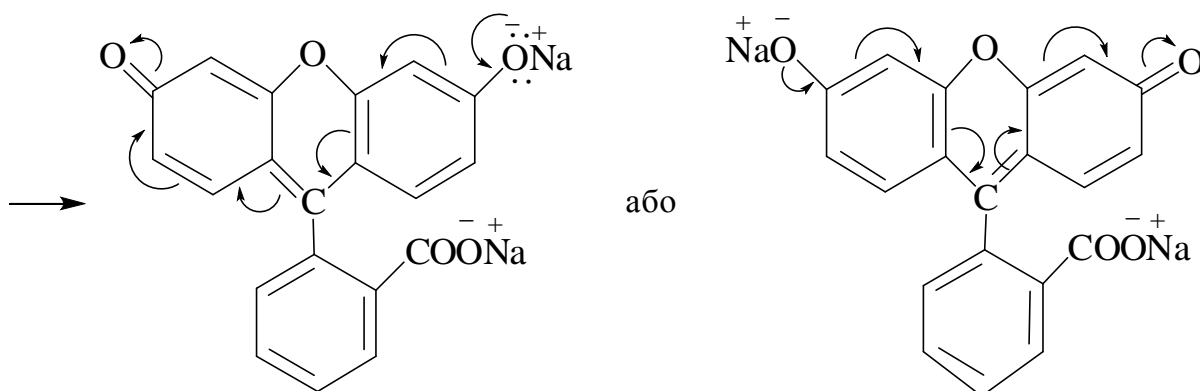
безбарвна карбінольна основа

Одержаний лактон фенолфталеїну за наявності лугу утворює забарвлений діаніон у вигляді динатрієвої солі. Дія надлишку лугу знову дає безбарвну трифенілкарбінольну основу, в якій відсутня хіноїдна система хромофорів.

Під час заміни фенолу на двоатомний резорцин у процесі конденсації утворюється інший барвник **флуоресцеїн**, розведені лужні розчини якого виявляють інтенсивну жовто-зелену флуоресценцію:



темно-червоний колір

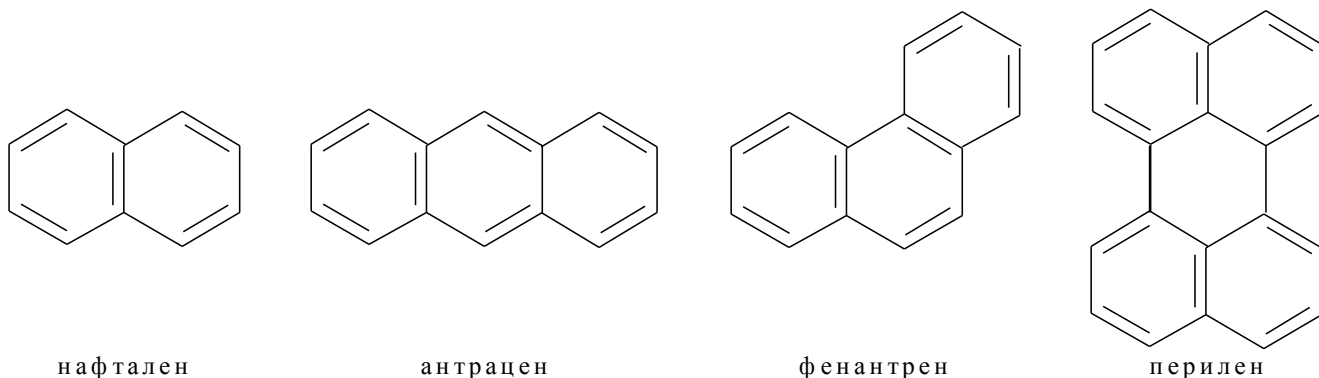


забарвлена жовто-зелена сіль
(флуоресцеїн)

Трифенілметанові барвники застосовуються для фарбування різних тканин, шкіри, для виготовлення чорнила і паст, як індикатори.

8. Багатоядерні ариени з конденсованими бензольними ядрами

Сполуками з конденсованими бензольними ядрами називаються такі, що містять спільні атоми Карбону, наприклад:



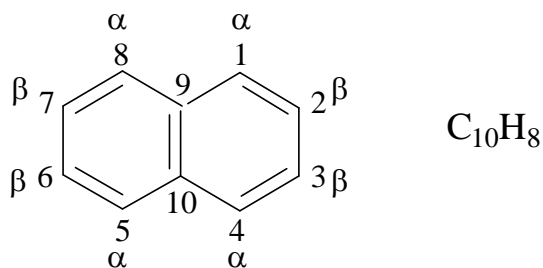
Будова таких сполук може бути лінійною (нафтален, антрацен), ангулярною (фенантрен) і періконденсованою (перилен).

Найважливішими представниками конденсованих ариєнів є нафтален, антрацен і фенантрен.

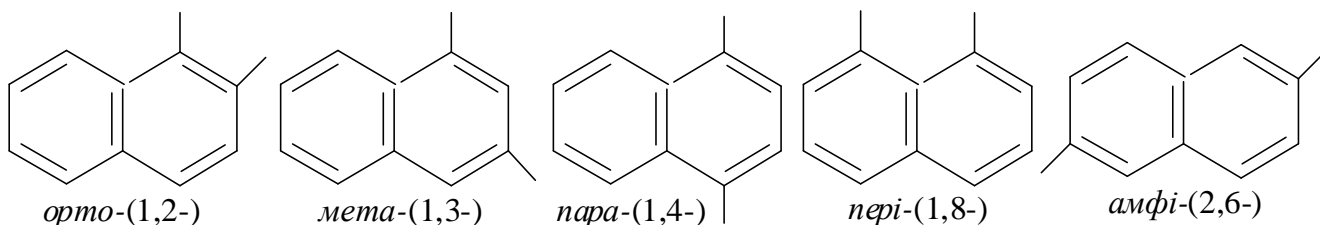
8.1. Нафтален

Молекула нафталену (нафталіну) складається з двох конденсованих бензольних ядер і має планарну структуру.

Положення замісника в нафталені позначається цифрами або буквами α і β (положення 1,4,5,8 відповідає α -ізомерам, а 2,3,6,7 – β -ізомерам):



Для двозаміщених похідних крім *о*-, *м*- і *п*-ізомерів застосовують ще дві назви *пері*- та *амфі*-:



У молекулі нафталену довжини карбон-карбонових зв'язків між атомами C_1-C_2 і C_2-C_3 різні (відповідно 0,1356 і 0,1425 нм):

Унаслідок цього в молекулі нафталіну, на відміну від бензолу, електронна густина розподілена менш рівномірно і зв'язок C_1-C_2 або C_3-C_4 більшою мірою подібний до подвійного порівняно з C_2-C_3 або C_4-C_{10} . Тому правильніше

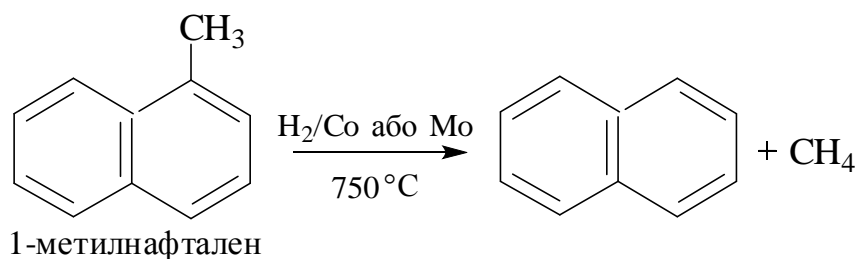
зображати молекулу нафталену формулами Кекуле, а не використовувати коло в кожному шестикутнику, як для бензолу.

Енергія резонансу в молекулі нафталену складає приблизно 255 кДж/моль, що на 49 кДж/моль менше, ніж для двох молекул бензолу. Отже, нафтален термодинамічно менш стійкий порівняно з бензолом і виявляє більш “ненасичений” характер. Крім того, наявність двох ароматичних сполучених між собою кілець приводить до посилення електронодонорних властивостей нафталену та його гомологів порівняно з вуглеводнями ряду бензолу.

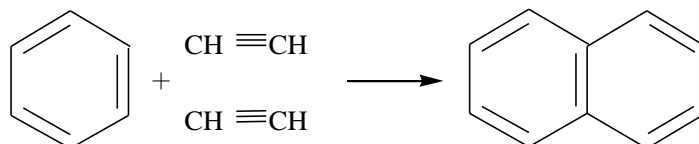
8.2. Методи одержання

Одержання з кам’яновугільної смоли. Головним джерелом нафталену є кам’яновугільна смола (біля 10 %), з якої він був уперше добутий.

Одержання з продуктів переробки нафти. Метилнафтален, який міститься в продуктах переробки, під час нагрівання до 750 °С за наявності Гідрогену і каталізатора шляхом гідродеметилування переводять у нафтален:



Конденсація бензолу з ацетиленом. Під час пропускання парів бензолу та ацетилену через розжарені до 700 °С металеві трубки утворюється нафтален:



8.3. Хімічні властивості

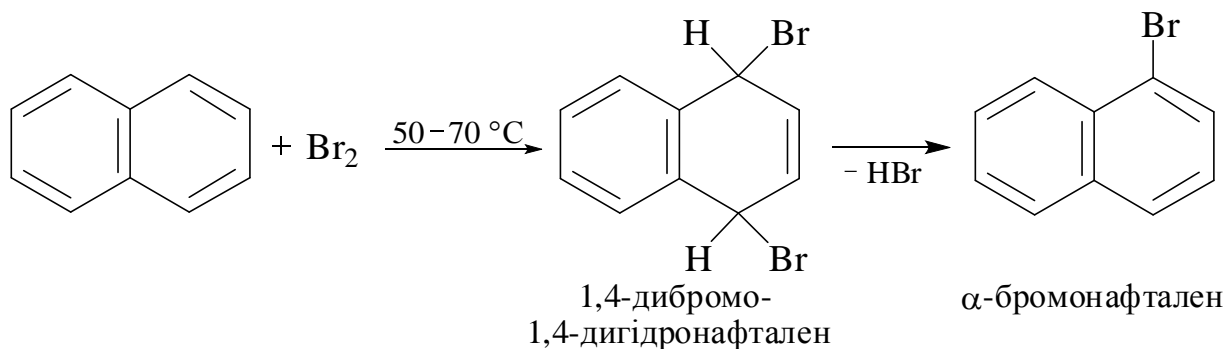
Для нафталену характерні реакції електрофільного заміщення, приєднання й окиснення.

8.3.1. Реакції електрофільного заміщення

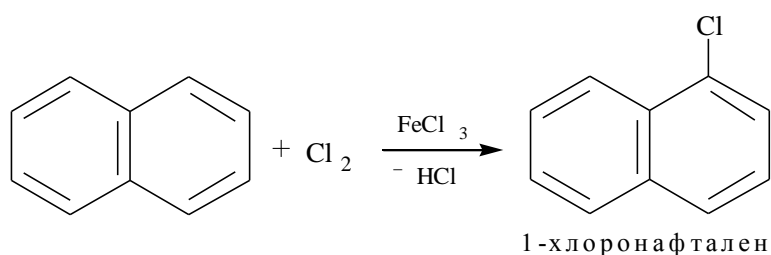
Нафтален легше вступає в реакції електрофільного заміщення внаслідок часткової електронної несиметричності порівняно з бензолом та його гомологами. При цьому утворюються переважно α -ізомери. Висока реакційна здатність α -положення пов’язана з концентрацією на ньому певного надлишку електронної густини. Це зменшує енергію активації процесу утворення відповідних π - і σ -комплексів порівняно з β -положенням і сприяє існуванню стабільнішого σ -комплексу.

Галогенування нафталену може відбуватися без каталізаторів шляхом приєднання-відщеплення. Спочатку молекула галогену приєднується

в 1,4-положення і за умов реакції (50–70 °С) легко здійснюється дегідрогалогенування з утворенням α -ізомеру:

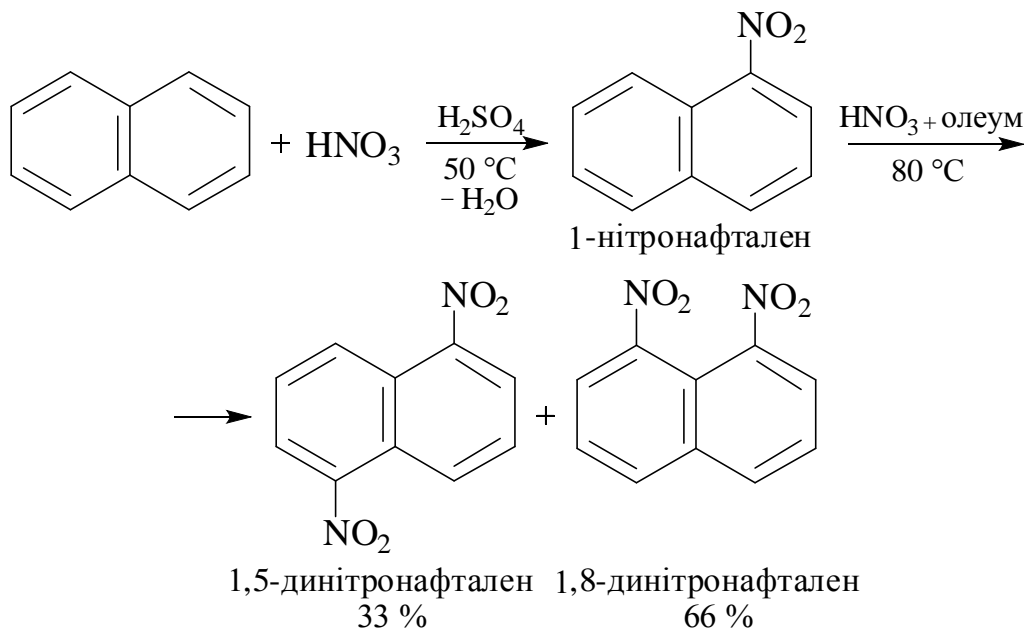


За наявності каталізаторів на зразок FeCl₃ утворюються в основному α -похідні, і реакція відбувається через σ -комплекс. Вміст β -ізомеру при цьому становить 5–10 %:

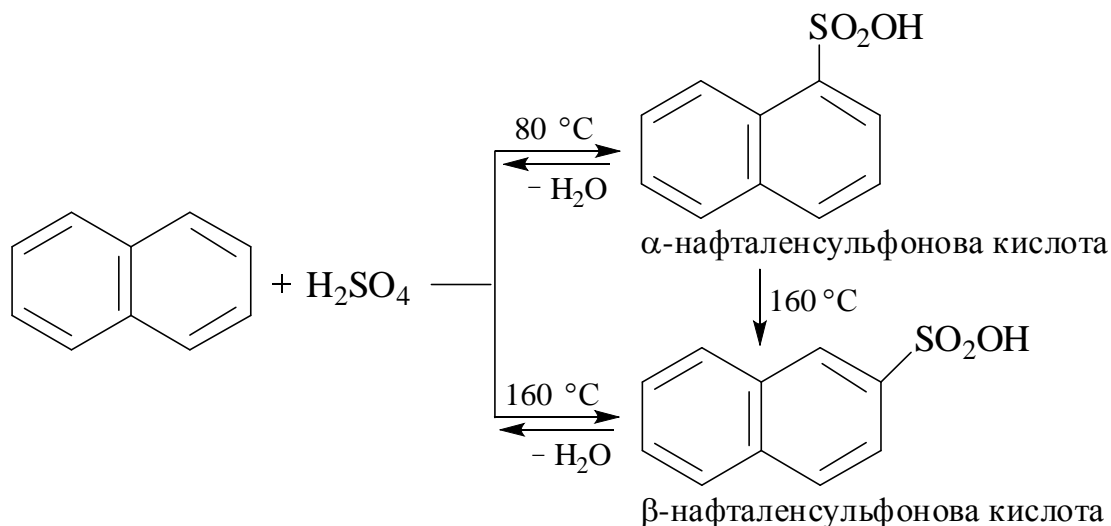


Загалом галогенонафталени, як і галогенобензоли, виявляють малу реакційну здатність.

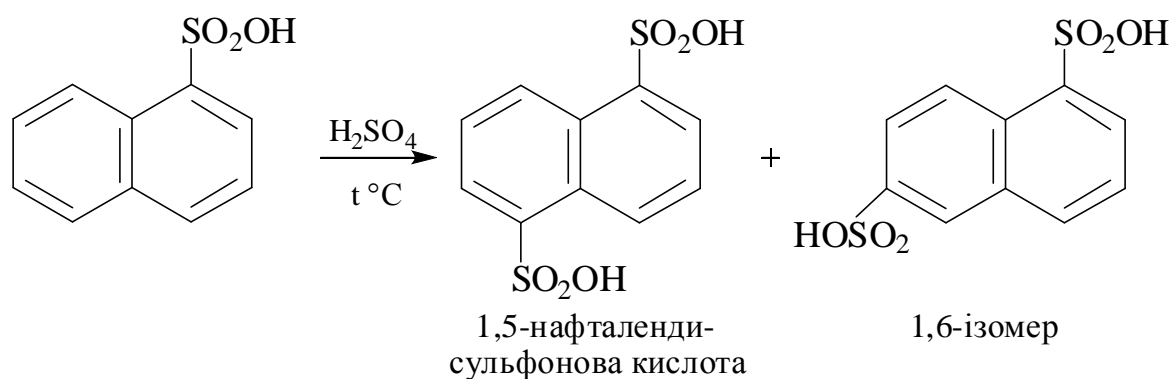
Нітрування нафталену відбувається з утворенням в основному α -ізомеру (вміст β -нітронафталену не перевищує 5 %). Друга нітрогрупа вступає вже до іншого ядра в жорсткіших умовах:



Сульфування. Реакція сульфування нафталену відіграє значну роль для одержання різноманітних його похідних. Утворюються α - або β -ізомери, головним чином, залежно від температури:



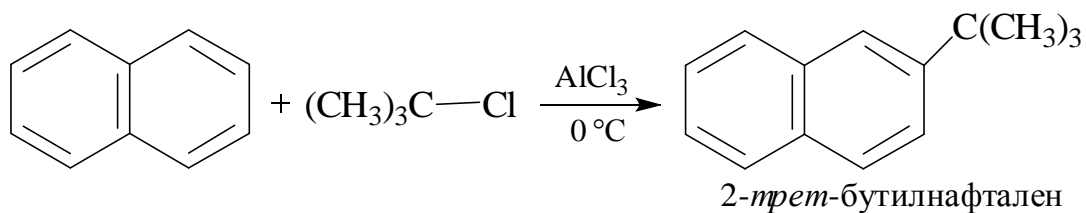
Під час сульфування в жорсткіших умовах одержують відповідні нафталіндисульфові кислоти:



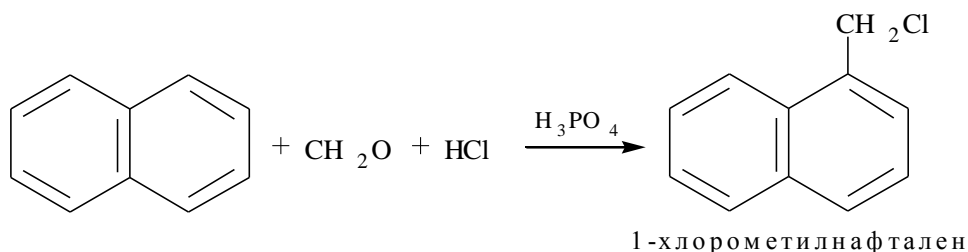
Утворення при цьому 1,8-нафталіндисульфової кислоти не спостерігається в результаті стеричних перешкод.

Нафтаденсульфові кислоти використовуються в основному для одержання важливих складових барвників – нафтолів, за допомогою реакції лужного сплавлення та нафтиламінів.

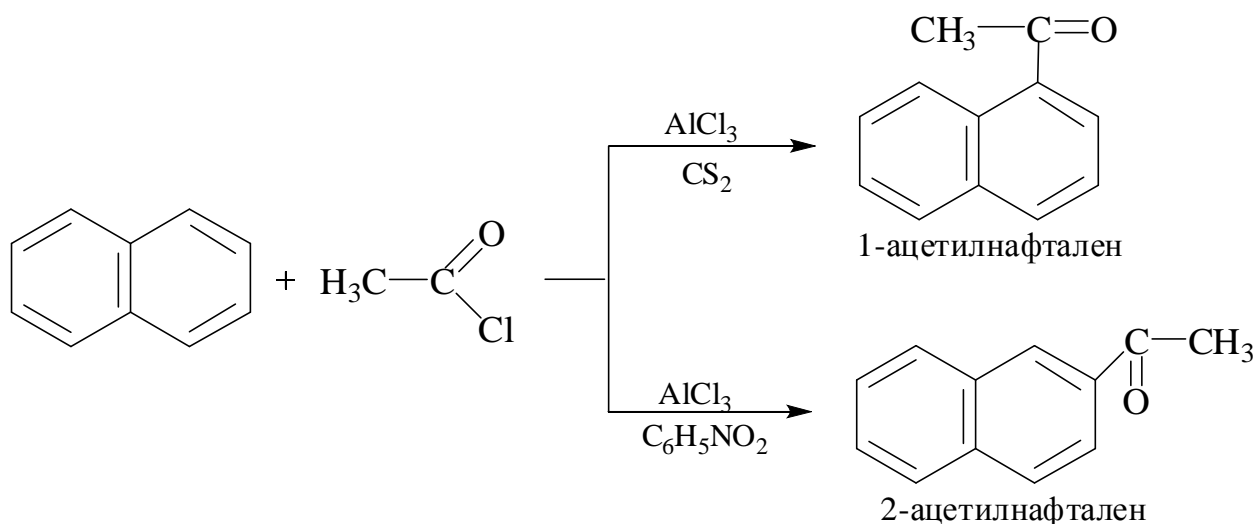
Алкілювання. Реакції алкілювання нафтадену та його похідних не дуже поширені внаслідок утворення побічних продуктів на зразок бінафтилу, низького виходу тощо. Як правило, під час алкілювання одержують переважно β -ізомери у зв'язку із стеричними перешкодами для α -положення. Так, під час дії на нафтаден *трет*-бутилхлориду і за низької температури утворюється практично тільки β -ізомер:



Утворення α -ізомерів спостерігається відносно невеликими розмірами атакуючого реагенту, наприклад, хлорометилування:



Ацилювання. Реакції ацилювання нафталену відбуваються легше, ніж бензолу або толуолу, й утворення α - або β -ізомерів залежить, головним чином, від природи застосованого розчинника, наприклад, сірковуглецю або нітробензолу:



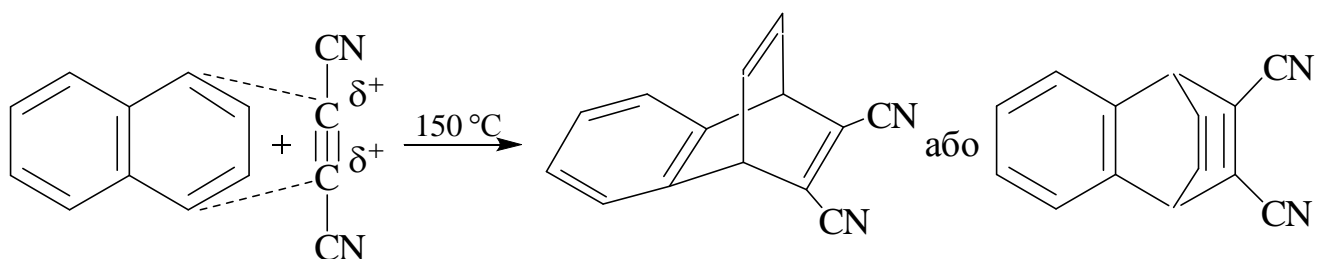
8.3.2. Реакції приєднання

Нафталену властиво відновлюватися вже атомарним Гідрогеном унаслідок більшої “ненасиченості” порівняно з бензолом. Гідрування нафталіну за наявності каталізатора в промисловості застосовують для одержання технічно важливих розчинників:



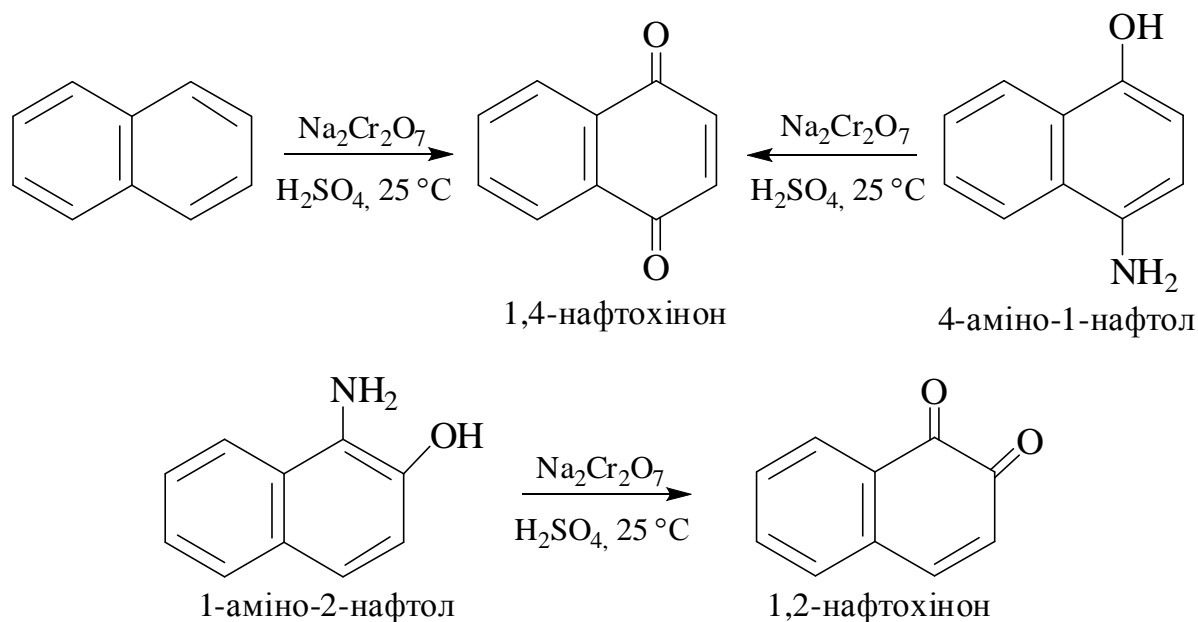
До нафталену хлор і бром приєднуються легше, ніж до бензолу.

Для нафталену та його похідних відомі також реакції приєднання сильних дієнофілів на зразок динітрилацетилену в 1,4-положення:

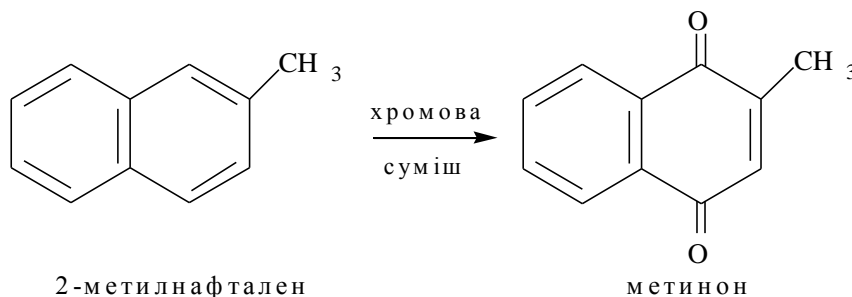


8.3.3. Окиснення

Процес окиснення нафталену відбувається легше, ніж бензолу. У м'яких умовах із нафталену або його гідрокси- і амінопохідних під дією хромової суміші утворюються три нафтохінони, з яких найбільше значення має 1,4-нафтохінон (α -нафтохінон):



Слід зазначити, що під час окиснення похідних нафталену, на відміну від похідних бензолу (толуол), окиснюється лише ядро метилнафталену, а метильна група зберігається:



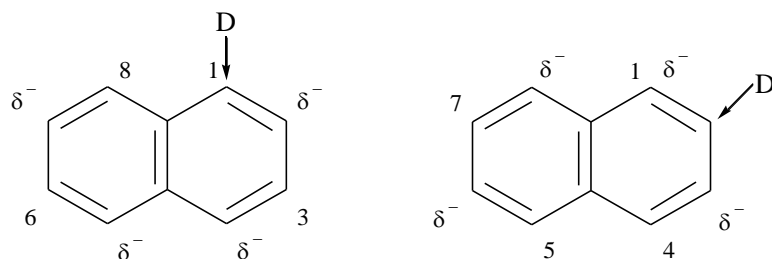
8.4. Правила орієнтації заміщення в нафталеновому ядрі

Похідні нафталену в реакціях заміщення мають такі самі закономірності, що і похідні бензолу. Але існують і особливості, пов'язані з наявністю другого кільця та більшою нерівноцінністю зв'язків. Тому місце вступу нового замісника визначається в першу чергу природою замісника, який існує і різницею реакційної здатності α - і β -положень.

Розглянемо основні положення правил орієнтації для похідних нафталену.

Замісник електродонорний. Існують два варіанти перебігу реакції заміщення залежно від розташування замісника в α - або β -положенні. Електродонорний замісник (D) активує кільце, в якому він знаходиться, і реакції

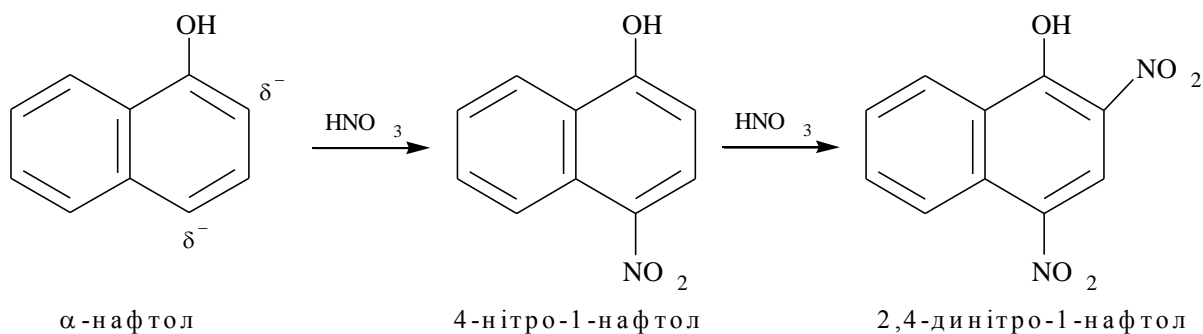
електрофільного заміщення відбуваються саме в цьому кільці:



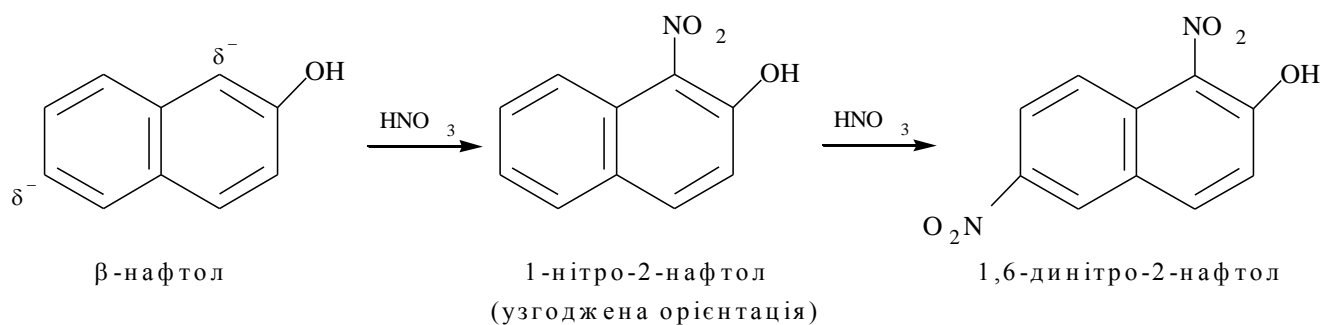
Вплив електронодонорного замісника викликає збільшення електронної густини в 2, 4, 5, 7-положеннях під час їх α -розташування і в 1, 3, 6, 8-положеннях під час β -розташування.

Для похідних нафталену під час вступу нової групи в α -положення орієнтація називається узгодженою, під час вступу в β -положення – неузгодженою. Розглянемо приклади відповідних реакцій заміщення.

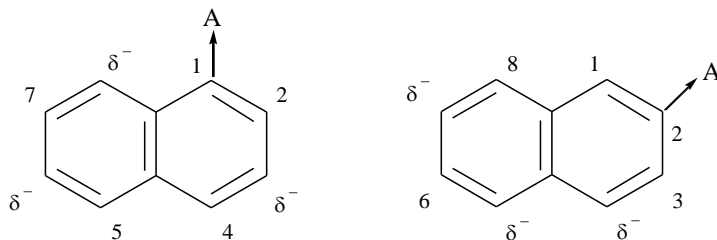
Замісник в α -положенні. Друга група вступає в n -положення за C_4 до замісника, який існує, і тільки після цього наступна група вступає в o -положення за C_2 :



Замісник у β -положенні. Нова група вступає в o -положення до замісника, який є, за C_1 . Наступна група в o -положення за C_3 практично не вступає (неузгоджена орієнтація), оскільки в ньому помітно ослаблений вплив замісника. Тому вона вступає в амфі-положенні за C_6 , яке є одночасно n -положенням щодо відношення до групи OH:

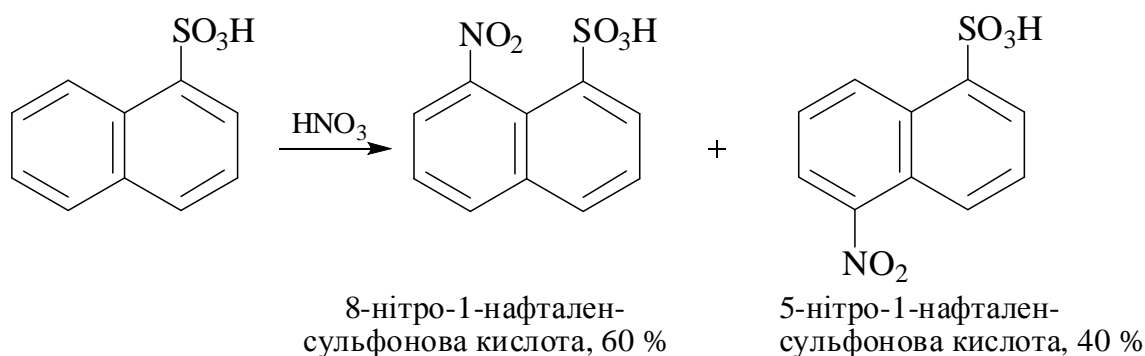


Замісник електроноакцепторний. Наявність акцепторного замісника (A) в одному з ядер нафталіну дезактивує це кільце, і новий електрофіль вступає в інше. Враховуючи вплив акцепторного замісника на розподіл електронної густини в молекулі нафталіну, слід було очікувати підвищену густину (місце можливої атаки електрофілом) для α -ізомеру в 6,8-положеннях і для β -ізомеру в 5,7-положеннях:

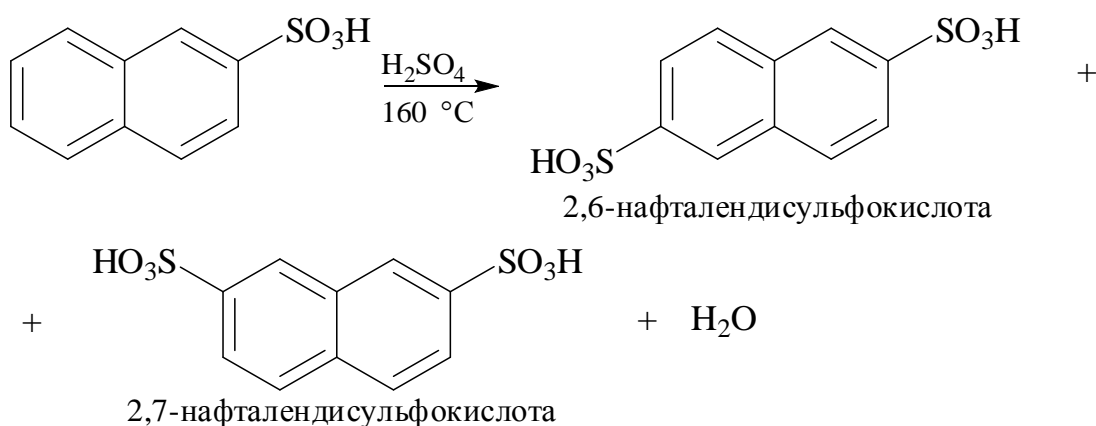
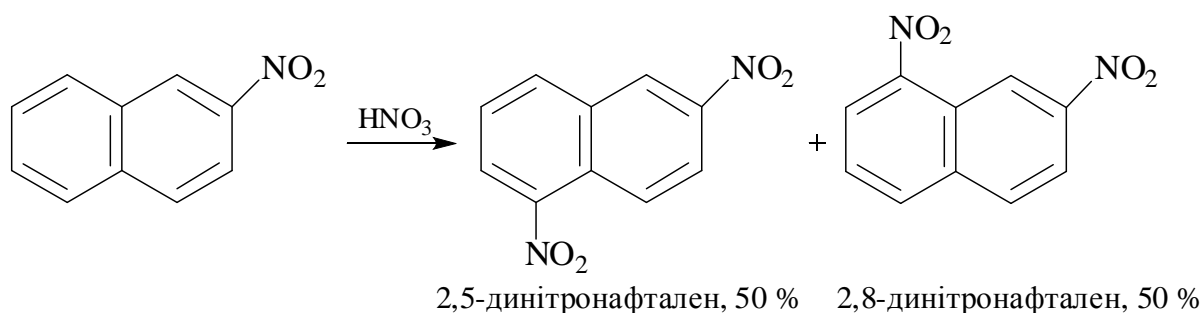


У дійсності досить часто орієнтаційний ефект нівелюється більш реакційною здатністю α -положення порівняно з β -положенням, унаслідок чого новий замісник натомість прогнозованого β -положення практично завжди вступає в α -положення, що ілюструється конкретними прикладами.

Замісник в α -положенні. Під час нітрування нафталенсульфонової кислоти поряд із 8-нітроізомером утворюється 5-нітроізомер, а не 6-нітроізомер, оскільки α -положення за C_5 більш реакційноздатне, ніж β -положення за C_6 :



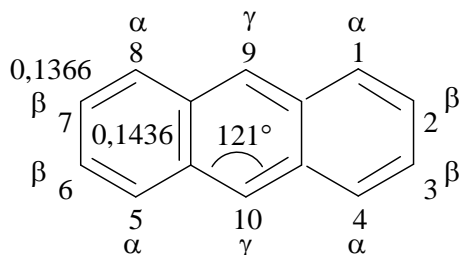
Замісник у β -положенні. Під час електрофільного заміщення утворюється суміш ізомерів:



Наведені правила орієнтації для похідних нафталену не виключають можливості утворення в реакційному середовищі домішок інших ізомерів.

8.5. Антрацен

Антрацен – це сполука, для якої три конденсованих кільця розташовані в одній площині, довжини зв'язків у молекулі антрацену і нафталіну приблизно однакові:



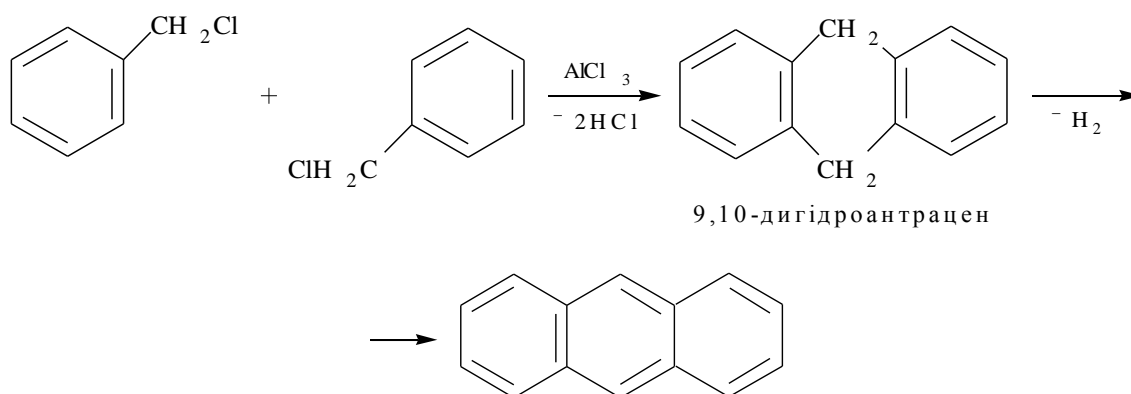
Необхідно зауважити, що в молекулі антрацену позначають цифрами тільки ті атоми Карбону, які сполучені з атомами Гідрогену. Положення 1, 4, 5, 8 називаються α -положенням, 2, 3, 6, 7 – β -положенням і 9, 10 – γ -положенням, або μ (мезо)-положенням.

Молекула антрацену плоска. Усі атоми Карбону знаходяться в sp^2 -гібридизації. Кількість π -електронів (14) відповідає правилу Хюккеля. Але електронна густина в молекулі розподілена ще більш нерівномірно, ніж у нафталену.

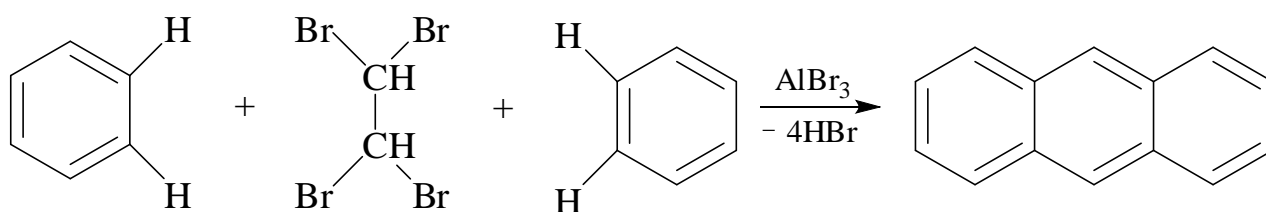
8.5.1. Методи одержання

Одержання з кам'яновугільної смоли. Антрацен добувають з кам'яновугільної смоли за допомогою кристалізації та подальшої сублимації, а саме з антраценової фракції (270–340 °C), для якої вміст антрацену досягає 35 %.

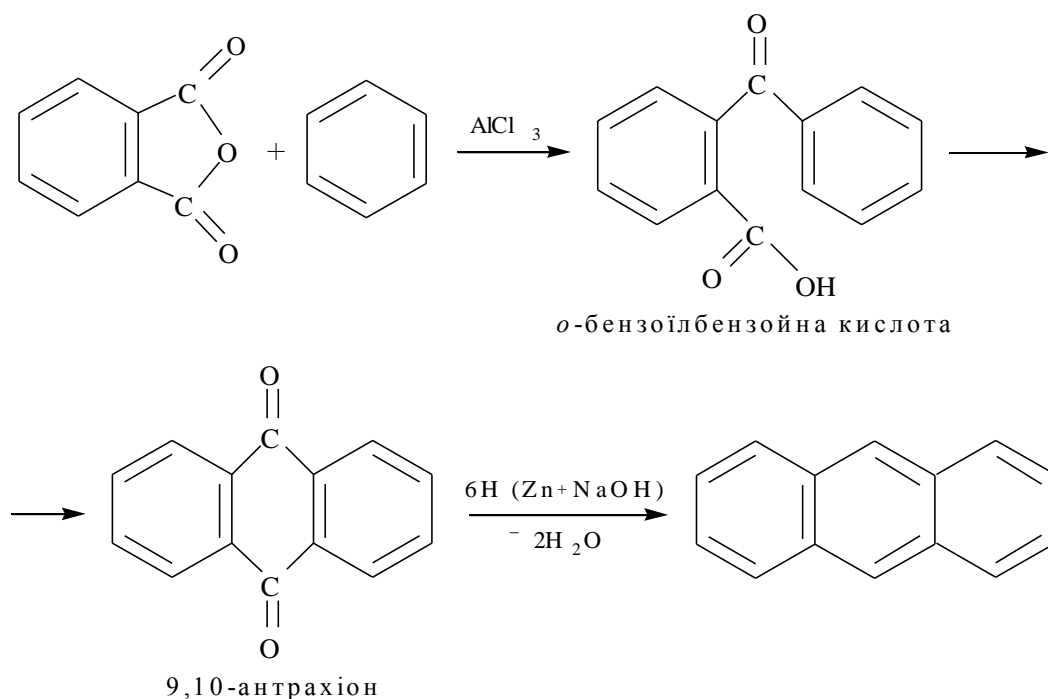
Алкілювання. Існує декілька варіантів реакції алкілювання ароматичних сполук за допомогою переважно галогенопохідних:



У лабораторних умовах антрацен можна здобути реакцією Фріделя-Крафтса, виходячи з бензену і 1,1,2,2-тетрабромтану:



Ацилювання за Фріделем-Крафтсом. Ацилювання бензолу фталевим ангідридом призводить до утворення антрахінону, який відновлюється до антрацену:

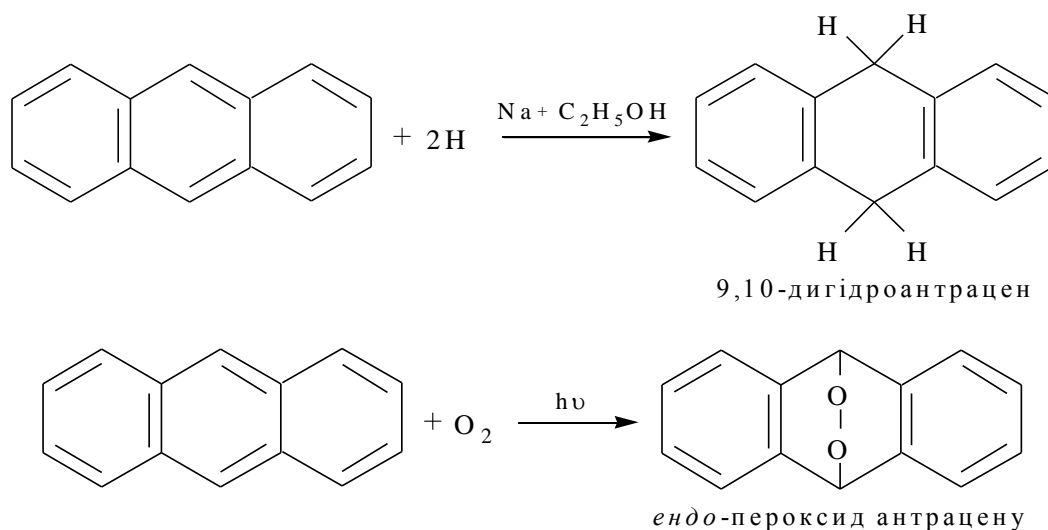


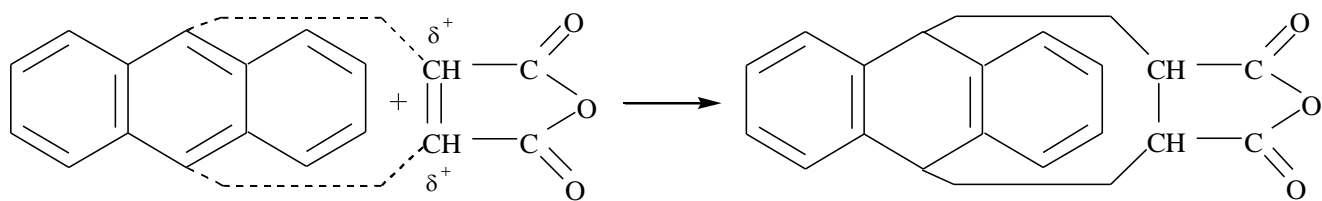
8.5.2. Хімічні властивості

Найактивніші в молекулі антрацену γ -положення, що пов'язано зі спряженням, що існує між одним ароматичним кільцем і двома дієновими фрагментами, або хіноїдальними структурами.

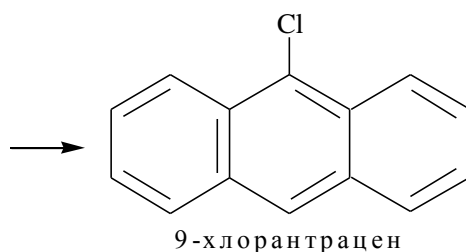
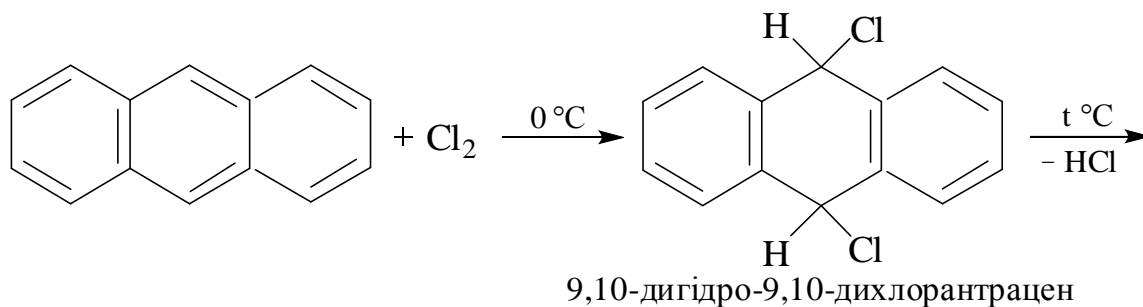
Антрацен за хімічними властивостями відрізняється від нафталіну, особливо бензолу, тим, що більшою мірою здатний до реакцій приєднання, а не заміщення.

Так, антрацен легко відновлюється, вступає в реакції з активними дієнофілами, киснем, лужними металами в 9,10-положення, наприклад:

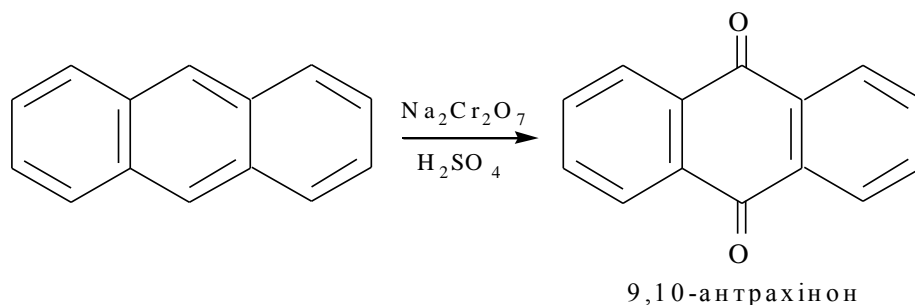




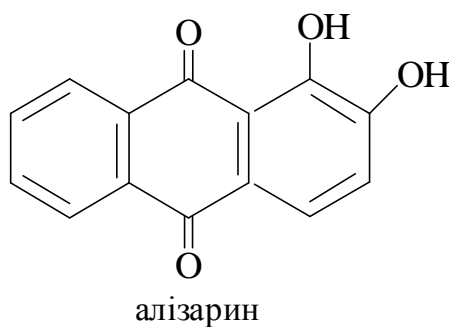
Реакції заміщення (галогенування, нітрування та ін.) для антрацену відбуваються за механізмом приєднання-відщеплення:



Під час окиснення антрацену хромовою сумішшю легко утворюється антрахінон:



На основі антрахінону одержують барвники, серед яких найвідоміший алізарин червоного кольору (1,2-дигідроксиантрахінон):

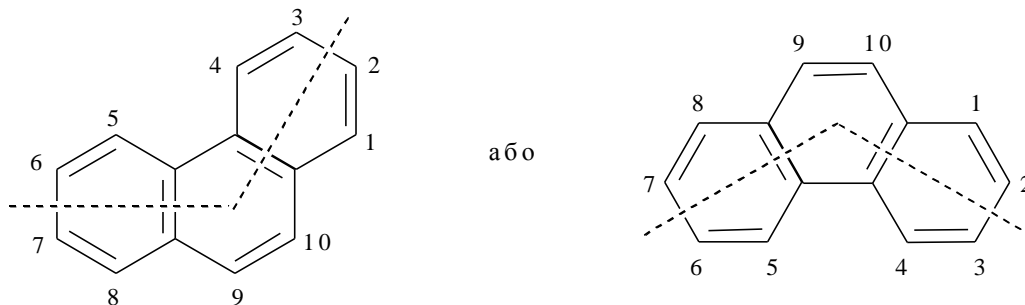


Антрацен входить до складу антраценових димових сумішей, компонентами яких є також хлорат калію KClO_3 (бертолетова сіль) і хлористий амоній NH_4Cl .

Під час горіння термічних шашкових димових сумішей утворюється білий стійкий аерозоль.

8.6. Фенатрен

Фенантрен відносять до поліаренів, які містять конденсовані бензолні кільця ангулярної (кутової) будови. Фенантрен є ізомером антрацену:

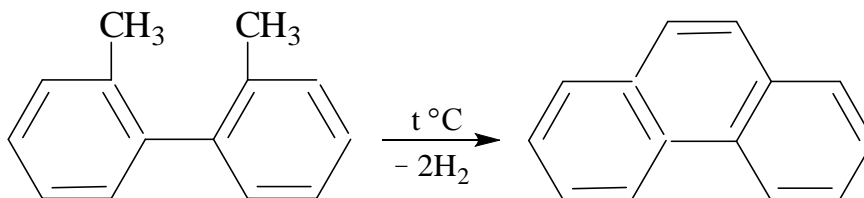


Енергія резонансу фенантрени складає приблизно 387 кДж/моль і вища на 35 кДж/моль, ніж енергія резонансу антрацену. Це свідчить про більшу делокалізацію в молекулі 14 π -електронів, а значить більшу ароматичність фенантрени. Тому він легко реагує з електрофільними реагентами, однак його реакційна здатність нижча, ніж антрацену.

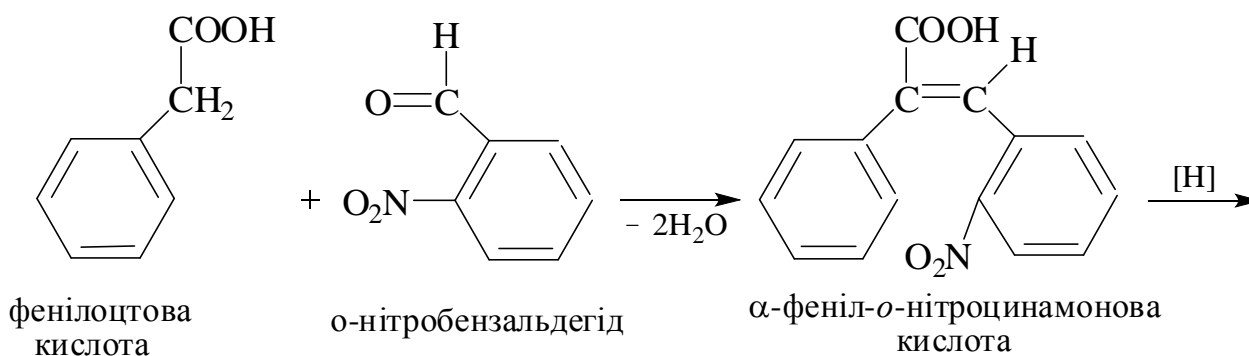
Разом із тим зв'язок C_9-C_{10} подібний до етиленового і легко вступає в реакції приєднання.

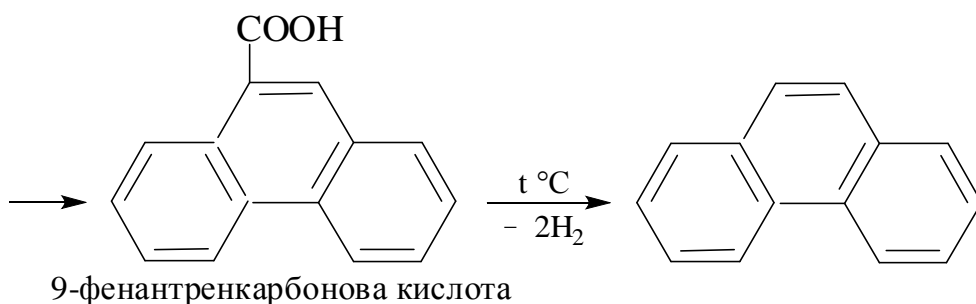
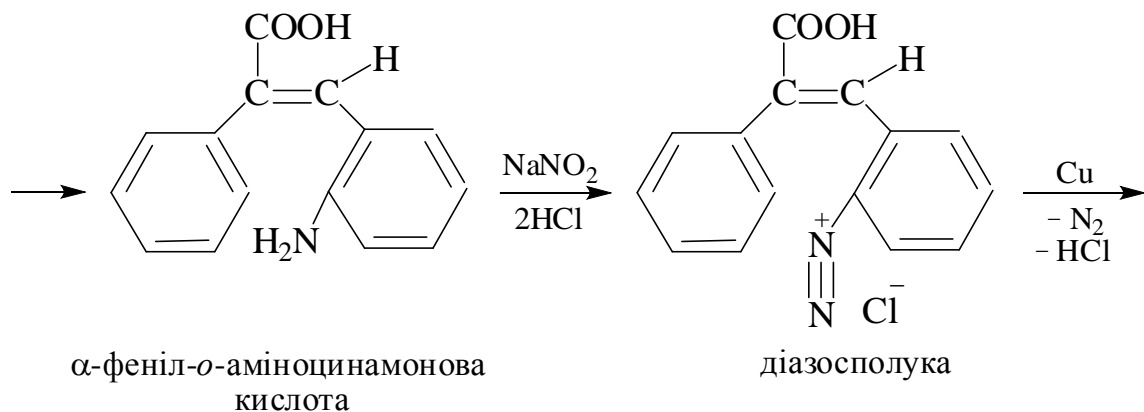
Електронодонорні властивості фенантрени внаслідок більшого ступеня спряження π -зв'язків слабкіші порівняно з антраценом.

Фенантрен, як і антрацен, входить до складу кам'яновугільної смоли, з якої він і був уперше виділений. Крім того, його одержують методом дегідроциклізації *o,o'*-диметилбіфенілу, стильбену або 1,2-дифенілетану під час їх піролізу:



Важливим методом одержання фенантрени та його похідних є синтез Пшорра. Реакція полягає в початковій взаємодії арилоцтової кислоти з *o*-нітробензальдегідом з утворенням нітрокислоти, що відновлюється до амінокислоти:

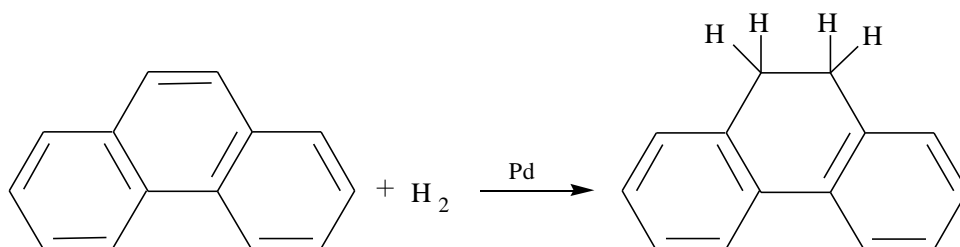




Амінокислоту далі діазотують до діазосполуки, яка за наявності порошокатої міді циклізується в 9-фенантренкарбонову кислоту. Остання шляхом декарбоксілювання перетворюється у фенантрен.

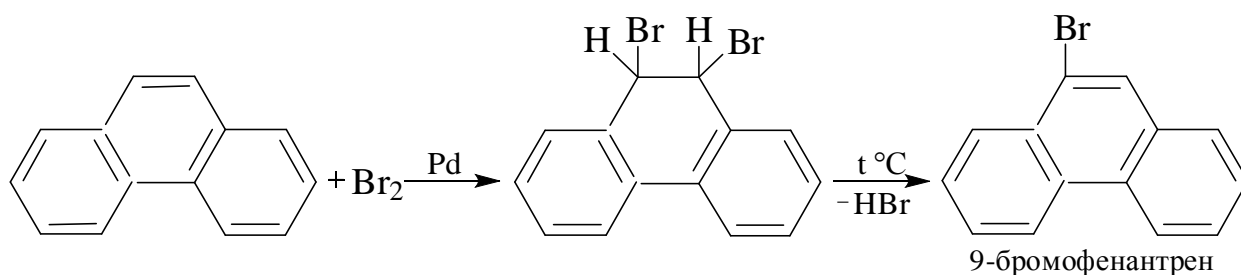
Для фенантрєну характерна значна реакційна здатність у положєннях 9 і 10, однак менша, ніж для антрацену. Це пояснюється, головним чином, термодинамічною вигідністю перебігу відповідних реакцій.

Під час каталітичного гідрування фенатрену утворюється 9,10-дигідрофенантрен:

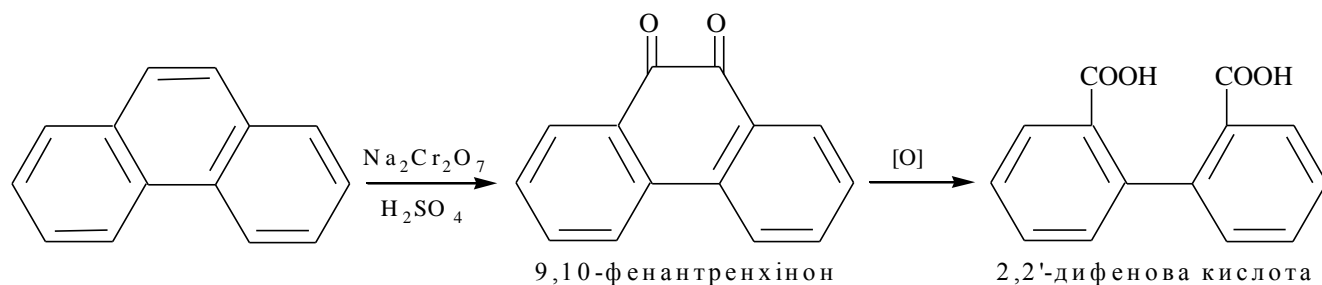


Повністю гідроване ядро фенатрену називається пергідрофенантєном, який входить до складу багатьох важливих природних сполук – гормонів, алкалоїдів, стероїдів, вітамінів.

Реакції заміщення також відбуваються, головним чином, за механізмом приєднання-відщєплення, наприклад:



Окиснення фенантрена залежить від умов реакції і відбувається як із збереженням, так і з розщепленням фенантренового циклу за схемою:

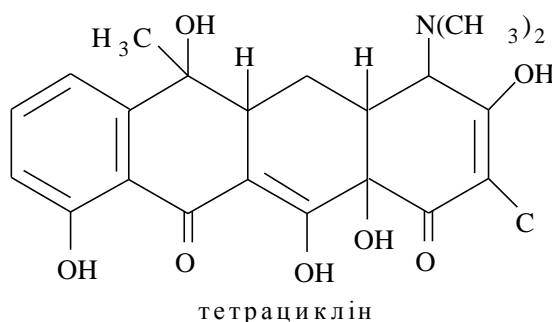


Фенантрен не знайшов широкого практичного застосування. Прте його частково або повністю гідровані похідні входять до складу багатьох природних сполук, що мають фізіологічну активність – стероїдів, алкалоїдів та ін.

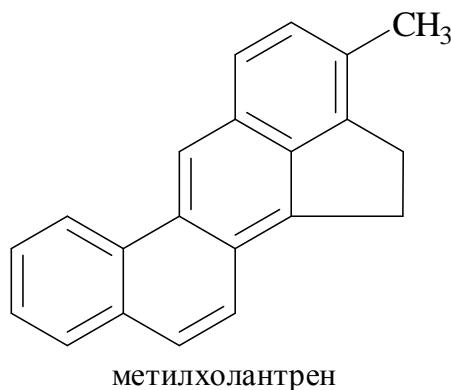
8.7. Екологічні питання

Екологічні питання хімії багатоядерних вуглеводнів (аренів) пов'язані, перш за все, з їх добуванням і використанням у синтезі фталевого ангідриду, лікарських препаратів, дубильних речовин, інсектицидів, барвників алізаринового та індантренового ряду.

Частково гідровані похідні нафтацену використовуються як антибіотики під назвою тетрациклін для лікування інфекційних захворювань:



Слід зазначити, що багатоядерні вуглеводні (арени) складають чисельну групу речовин, які виявляють сильну канцерогенну дію. Так, метилхолантрен, який добувають із холестерину або з холевої кислоти, є однією з найсильніших канцерогенних речовин:

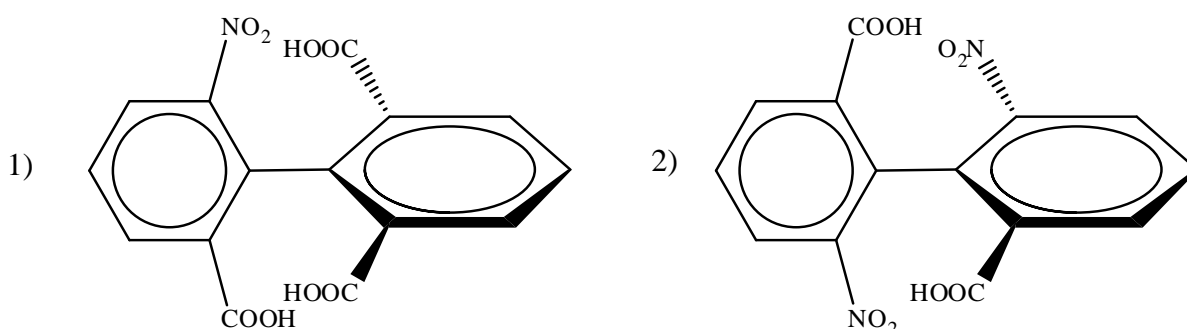


Контрольні завдання

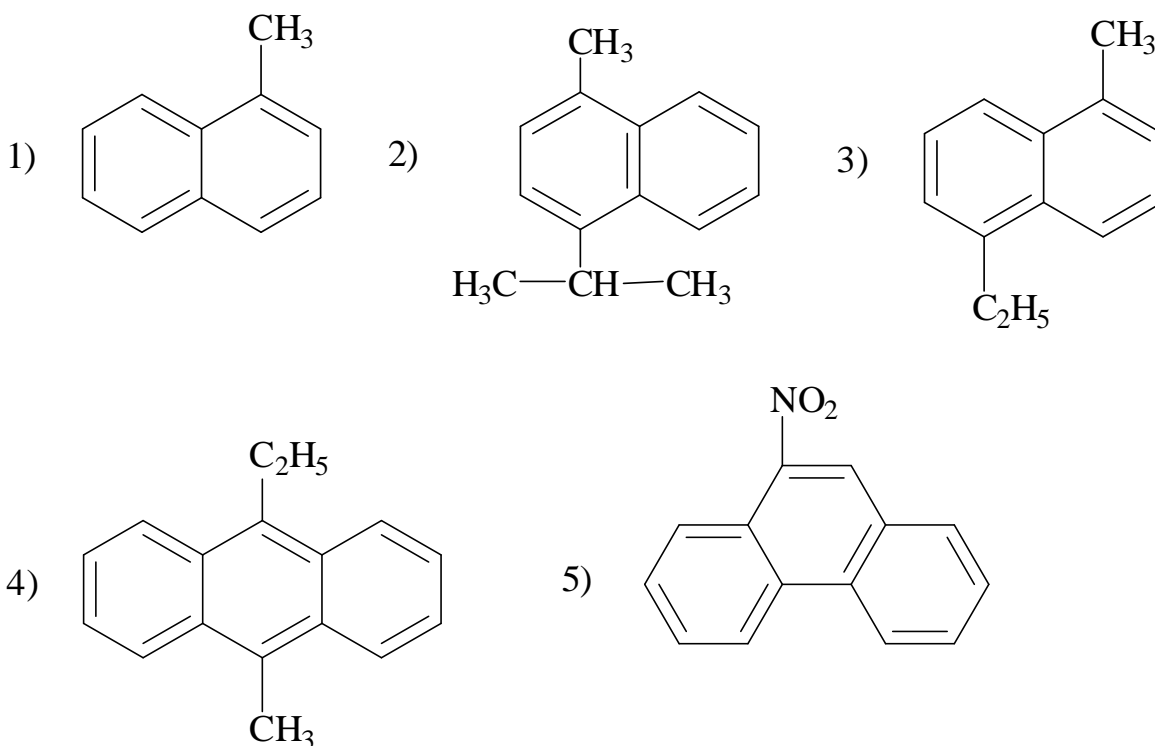
1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

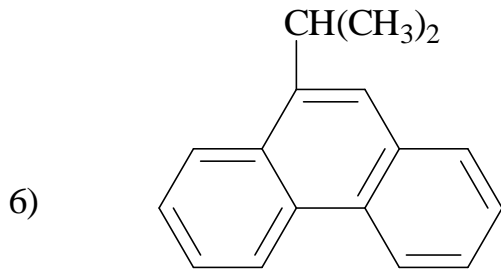
- 1) 2,4-диметилбіфеніл;
- 2) 4,4'-диметилбіфеніл;
- 3) 2-нітро-4-етилбіфеніл;
- 4) 3-пропіл-4'-ізопропілбіфеніл;
- 5) α -метилнафталін;
- 6) 1,7-диметилнафталін;
- 8) 9-бромантрацен;
- 9) γ -нітроантрацен;
- 10) 9,10-диметилфенантрен.

Яка з наведених сполук є хіральною і може існувати у вигляді двох енантіомерів:

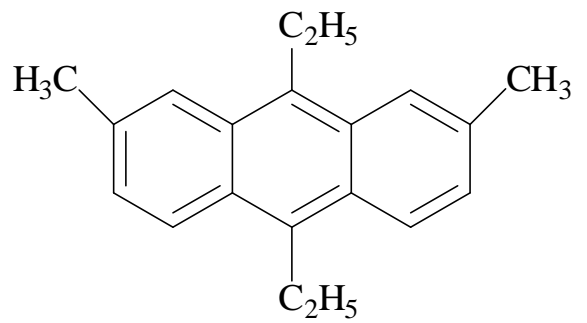


2. Назвіть відповідні сполуки за замісничовою номенклатурою IUPAC:

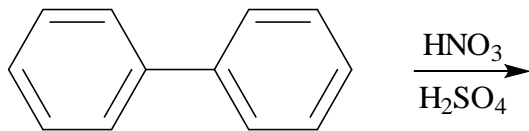




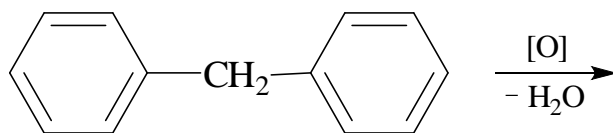
7)



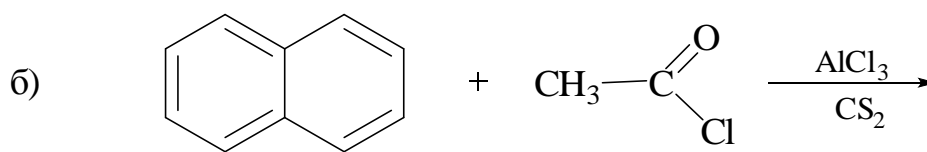
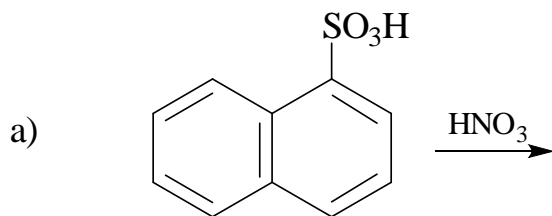
3. Напишіть, яка сполука утворюється переважно під час нітрування біфенілу за схемою:



Напишіть, яка сполука утворюється в разі окиснення дифенілметану за схемою:

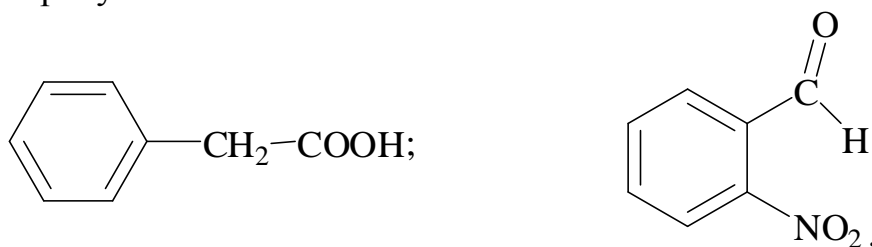


Напишіть, які сполуки утворюються за такими схемами:



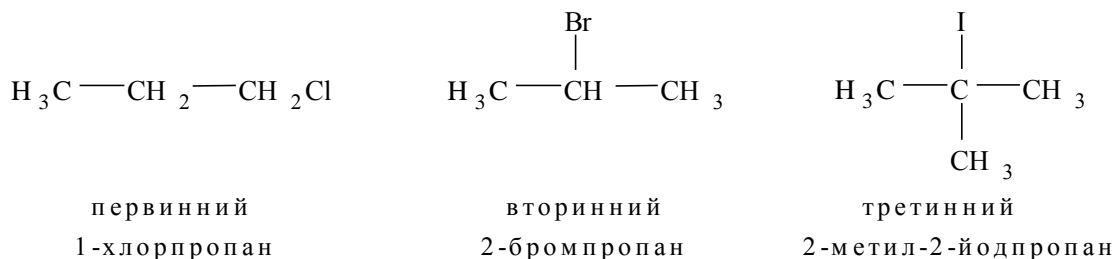
4. Напишіть схеми одержання біфенілу за реакціями Вюрца-Фіттіга та Ульмана.

5. Використовуючи наведені вихідні сполуки, запропонуйте схему одержання фенантрени:

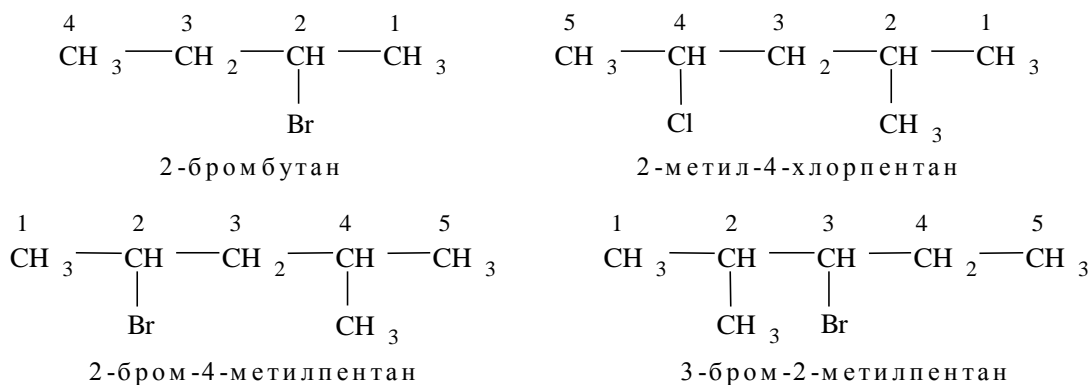


9. Галогенопохідні вуглеводнів

Галогенопохідними вуглеводнями називаються сполуки, в яких один або більше атомів Гідрогену заміщені атомом (атомами) галогену. Загальна формула насичених моногалогенопохідних алканів $C_nH_{2n+1}Hal$. Атом галогену може знаходитися біля первинного, вторинного та третинного атома Карбону. Тому розрізняють первинні, вторинні та третинні галогеналкани або галогеналкіли:



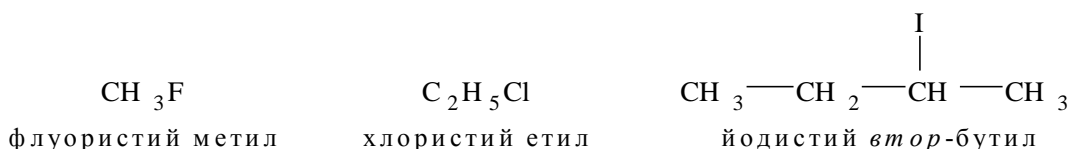
За номенклатурою IUPAC за замісниковим принципом назву галогеналканів утворюють додаючи до назви алкану у вигляді префікса назву галогена хлоро-, бромо- і т. ін. і цифрою показують його положення. Атоми Карбону в найдовшому ланцюзі нумерують таким чином, щоб менший локант отримав замісник, який у назві позначається першим за алфавітом (табл. 9.1). Галогени вважаються другорядними замісниками порівняно з іншими:



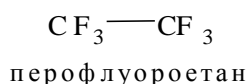
За радикально-функціональною номенклатурою IUPAC до назви алкільного залишка додають закінчення -бромід, -хлорид тощо:



За цим варіантом назву галогену також дозволяється наводити в прикметниковій формі перед назвою вуглеводневого радикала, наприклад:



Для галогенопохідних, в яких усі атоми Гідрогену заміщені на галоген, в назвах застосовується префікс **пер-** :



Крім того, зберігається низка тривіальних назв: хлороформ CHCl_3 , фтороформ CHF_3 , чотирихлористий вуглець CCl_4 .

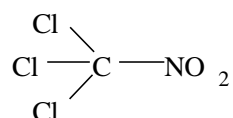
Таблиця 9.1

Моногалогенопохідні алканів

Сполука	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикально-функціональна
$\text{CH}_3\text{—Cl}$	Хлорметан	Метилхлорид
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$	Брометан	Етилбромід
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	1-Хлорпропан	Пропілхлорид
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2-Хлорпропан	Ізопропілхлорид
$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1-Бромбутан	Бутилбромід
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	2-Метил-1-хлорпропан	Ізобутилхлорид
$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	2-Метил-4-хлорпентан	Метилізобутилхлорметан
$\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \end{array}$	2-Бром-4-метилпентан	Метилізобутилбромметан

Фізичні властивості галогеналканів визначаються природою галогену та структурою вуглецевого ланцюга. Це гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену і молекулярної маси алкільної групи зростають температури кипіння та густина. У воді моногалогенопохідні алканів не розчиняються, але легко розчиняються у звичайних органічних розчинниках, таких як спирт, ефір тощо.

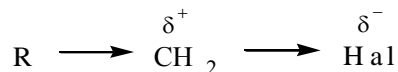
Багато з цих сполук виявляють токсичні властивості. Наприклад, отруйна речовина подразливої дії хлорпикрин (трихлорнітрометан):



входить до складу навчальних рецептур, а також застосовується для перевірки та підганяння протигазів у наметах технічного контролю.

Хлорпикрин викликає подразнення слизових оболонок очей і верхніх дихальних шляхів за концентрації 0,01 мг/л (у деяких людей – 0,002 мг/л). Подразнення виявляється у вигляді опіку, болю в очах, змикання повік, сльозотечі та виснажливого кашлю. Концентрація 0,05 мг/л є непереносною й окрім симптомів ураження ще додається нудота і блювота. У подальшому розвиваються набряк легенів, а також крововиливи у внутрішніх органах і серцевому м'язі.

Алкілгалогеніди – це полярні сполуки і висока полярність зв'язку C–Hal зумовлена зміщенням пари його електронів до електронегативного галогену (проявлення –I-ефекту).



Унаслідок зміщення електронної густини до галогену на суміжному з ним атомі Карбону виникає частковий позитивний заряд.

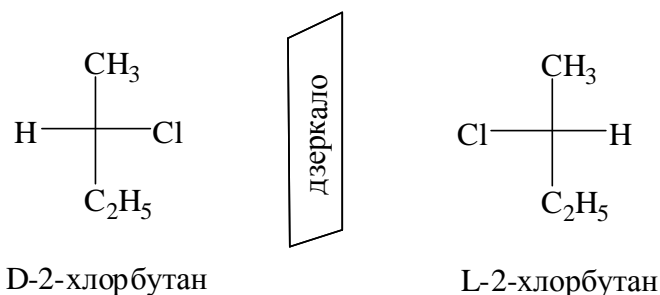
Для галогенопохідних вуглеводнів характерна структурна, геометрична й оптична ізомерія.

Структурна ізомерія зумовлена різною структурою карбонового ланцюга молекули та різним положенням атомів галогену в ньому. Так, хлорбутан C₄H₉Cl існує у вигляді чотирьох структурних ізомерів:

Дигалогенопохідні можуть бути представлені декількома структурними ізомерами, що відрізняються взаємним розміщенням атомів галогенів, наприклад:

Для галогеналканів, що мають різні замісники при атомах Карбону, що утворюють подвійний зв'язок, поряд зі структурною ізомерією можлива **геометрична ізомерія**, наприклад:

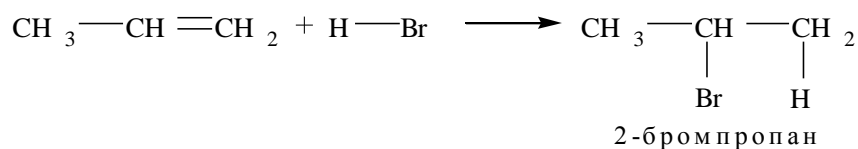
Для галогеналканів, що містять у своїй структурі асиметричний атом Карбону, характерна **оптична ізомерія**. Так, 2-хлорбутан існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів (енантіомерів):



9.1. Методи одержання галогеналканів

Галогенування алканів. Взаємодія алканів з галогенами відбувається за УФ-опромінювання за вільно радикальним механізмом S_R . Метод дозволяє одержати хлор- і бромалкани. Недоліком цього способу є утворення суміші моно-, ди- та полігалогеналканів:

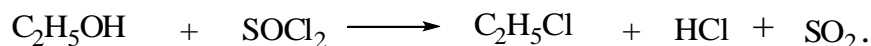
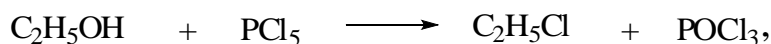
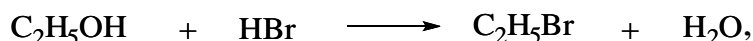
Приєднання галогеноводнів до алкенів. Для несиметричних алкенів приєднання галогеноводнів відбувається за правилом Марковникова:



Приєднання галогеноводнів до алкенів, як і приєднання галогенів, відбувається за гетеролітичним електрофільним механізмом. Спочатку електронодефіцитний атом Гідрогену молекули галогеноводню ($\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$) атакує π -електрони подвійного зв'язку алкену з утворенням карбкатиона, який потім реагує з негативним іоном галогену, утворюючи кінцевий продукт приєднання:

Одержання зі спиртів. Щоб одержати галогеналкани зі спиртів, як галогенувальні реагенти використовують галогеноводні (HCl, HBr), галогеніди фосфору (PCl₃, PCl₅, PBr₅) і тіонілхлорид SOCl₂.

Взаємодія спиртів з галогеноводнями відбуваються за схемою:



Взаємодія галогеналканів із солями галогеноводневих кислот. Під час дії на хлор- або бромалкани йодидом натрію у середовищі ацетону відбувається заміщення атома хлору або бромов на йод:

Реакцію використовують для одержання йодалканів із більш доступних хлор- або бромпохідних.

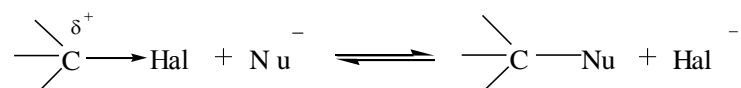
9.2. Хімічні властивості галогеналканів

Частковий позитивний заряд на атомі Карбону визначає електрофільний характер і високу реакційну здатність галогеналканів під час взаємодії з нуклеофільними реагентами в реакціях нуклеофільного заміщення S_N і відщеплення E, причому найбільшу реакційну властивість виявляють йодалкани, для яких енергія зв'язку C–I найменша. Тому галогеналкани (R–Hal) називають алкілюючими агентами.

9.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення

Значна частина реакцій, що відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення відома, досліджена й обґрунтована якраз для галогенопохідних.

Дія нуклеофільних реагентів на електрофільні центри галогеналканів приводить до заміщення атома галогену за схемою:



Така схема є однією з чотирьох основних для реакцій за нуклеофільним механізмом. Переважно нуклеофіли реагують як аніони або нейтральні сполуки, а субстрати (реагуючі молекули) – найчастіше як нейтральні сполуки або як катіони.

Загалом до основних чинників, що впливають на перебіг реакції нуклеофільного заміщення, належать:

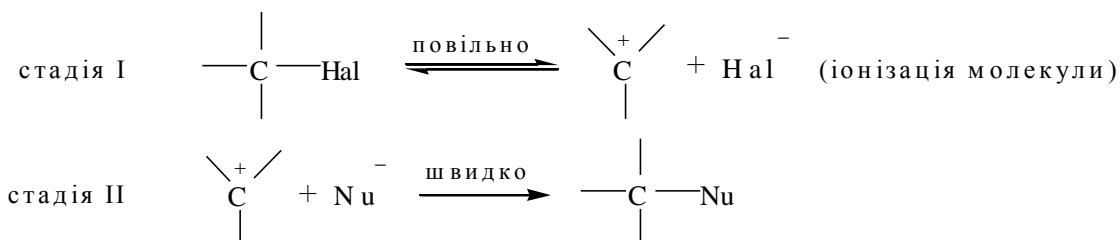
- 1) природа розчинника;
- 2) будова реагенту, субстрату (стеричні перешкоди);
- 3) природа нуклеофугу (відхідної групи).

9.2.1.1. Реакція нуклеофільного заміщення мономолекулярна

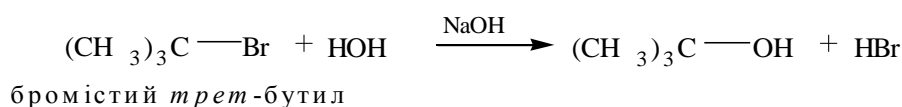
Реакція складається з двох незалежних стадій:

- 1) дисоціація галогеналкілу на іони;
- 2) взаємодія утвореного карбокатиона з нуклеофілом з одержанням кінцевого продукту.

Як правило, стадія дисоціації відбувається повільно і визначає швидкість реакції в цілому (швидкість-визначальна стадія):



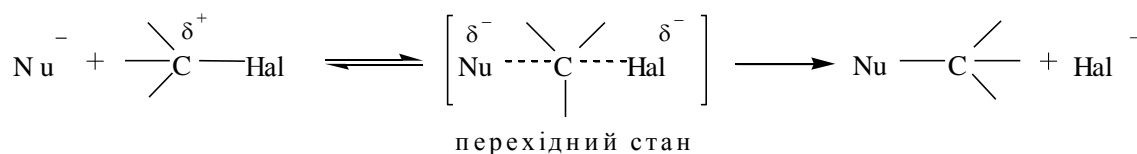
Механізм S_N1 найхарактерніший для третинних галогеналканів:



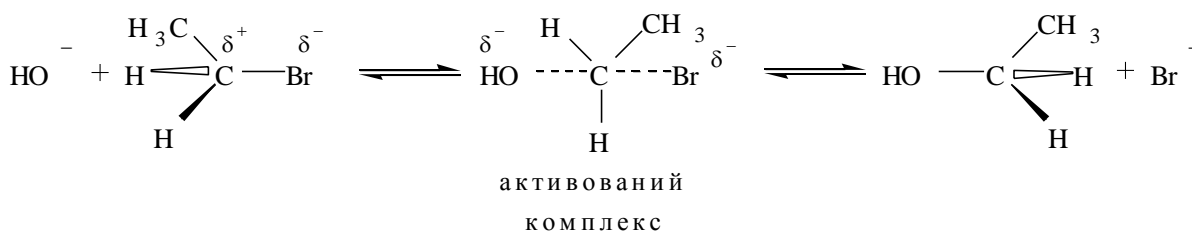
9.2.1.2. Реакція нуклеофільного заміщення бімолекулярна

Для реакцій, що відбуваються за S_N2-механізмом, швидкість процесу залежить від концентрації як субстрату, так і нуклеофілу. Такі реакції найхарактерніші для первинних галогеналканів.

Перебіг реакції за S_N2 механізмом полягає в одночасному розщепленні (ослабленні) зв'язку C-Hal і утворення нового зв'язку C-Nu у перехідному стані:



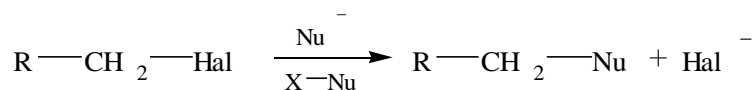
Наприклад, під час гідролізу бромистого етилу атака нуклеофільним реагентом (HO⁻ або H₂O:) відбувається з протилежного боку відносно атома галогену. У перехідному стані активований комплекс має будову, де два атома Гідрогену і CH₃-група розміщені практично в одній площині, до якої перпендикулярні зв'язки HO---C---Br:



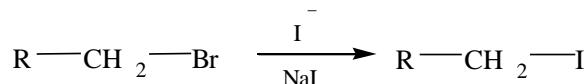
Під час реакції за S_N2-механізмом повністю змінюється конфігурація молекули, відбувається обернення конфігурації.

9.2.1.3. Інші реакції нуклеофільного заміщення

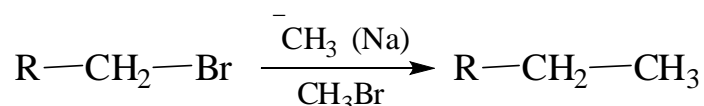
До найважливіших реакцій, що відбуваються за S_N2 -механізмом, крім реакції гідролізу належать реакції за загальною схемою:



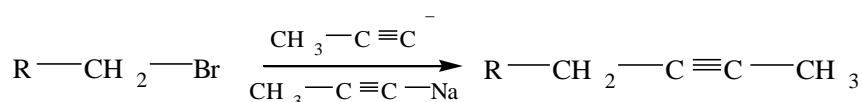
1. Заміна одного галогену іншим (реакція Фінкельштайна):



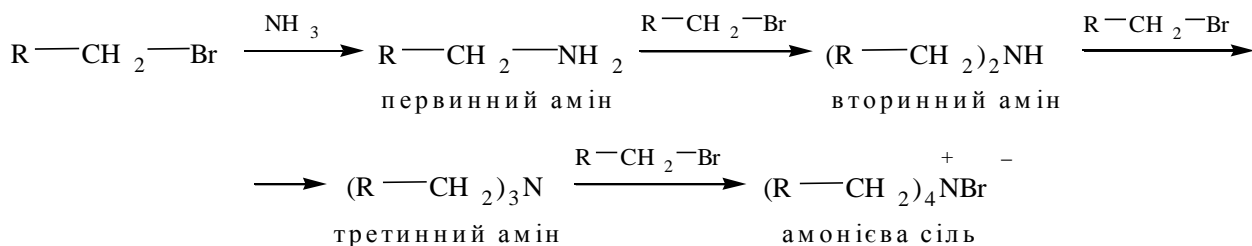
2. Утворення алканів (реакція Вюрца):



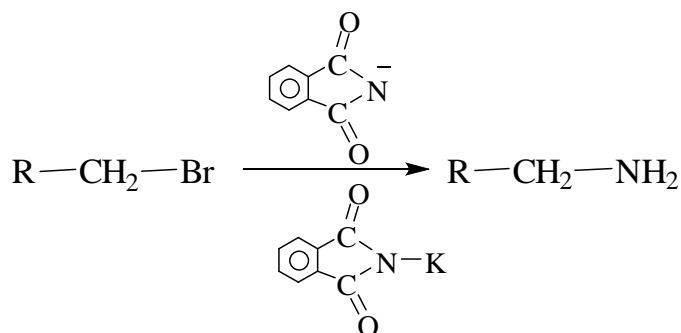
3. Утворення алкінів:



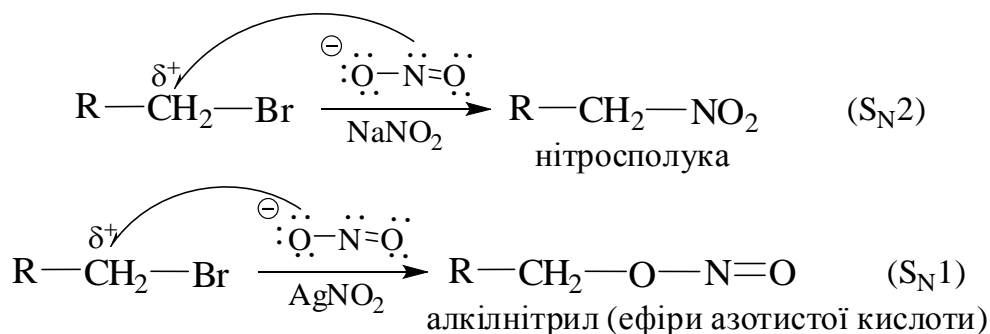
4. Утворення амінів (реакція Гофмана):



Утворення амінів (реакція Габрієля):



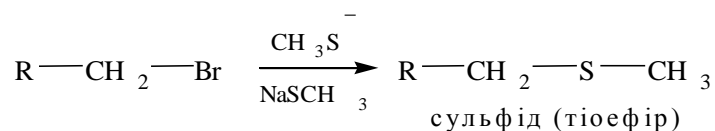
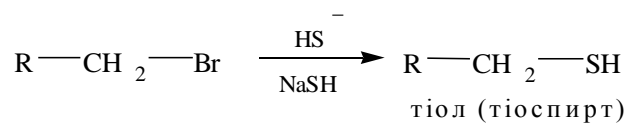
5. Утворення нітропохідних (реакція Майєра):



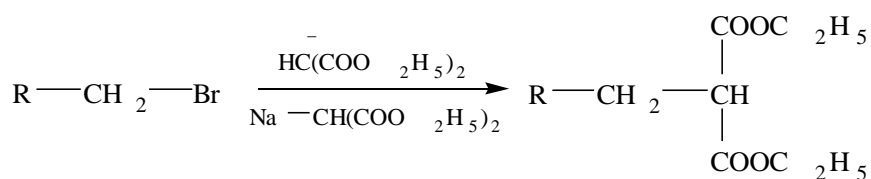
6. Утворення нітрилів (реакція Кольбе):



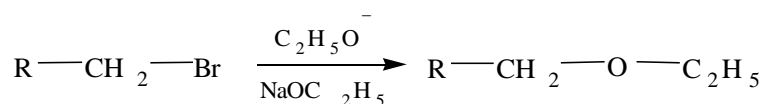
7. Утворення тиолів і сульфідів:



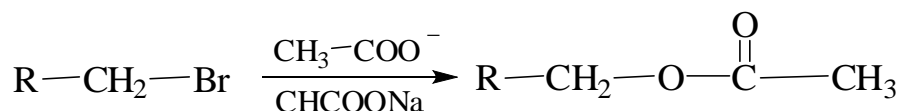
8. Утворення похідних маленової кислоти:



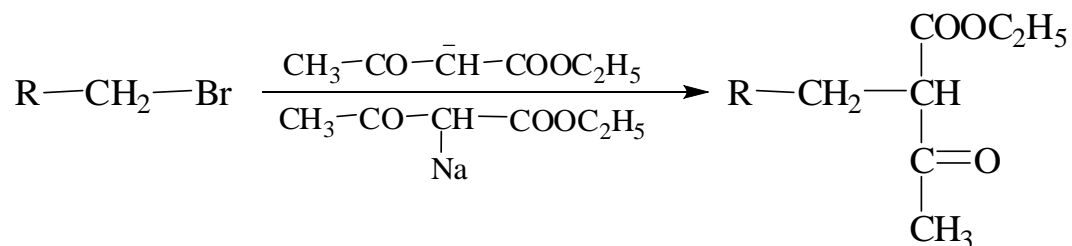
9. Утворення простих ефірів (реакція Вільямсона):



Утворення складних ефірів:

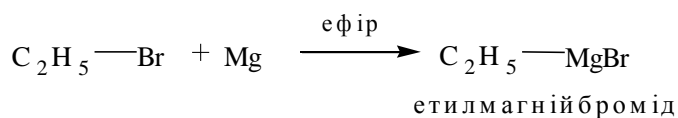


10. Утворення похідних ацетоцтового ефіру:



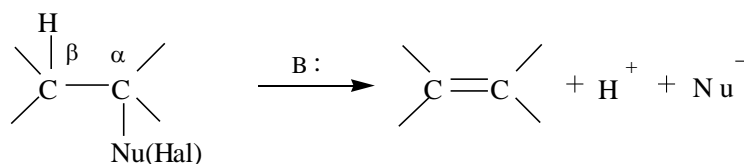
9.2.2. Реакції заміщення галогену металами

Під час дії на галогеналкіли таких металів, як магній, утворюються магнійорганічні сполуки – реактиви Грін'єра:



9.2.3. Реакції відщеплення (еліміювання)

Для цієї реакції частіше характерне відщеплення двох груп (атомів) від суміжних карбонових атомів. Одна з них – нуклеофіл, сполучений з α -атомом Карбону. Друга група – атом Гідрогену, сполучений з β -атомом Карбону:



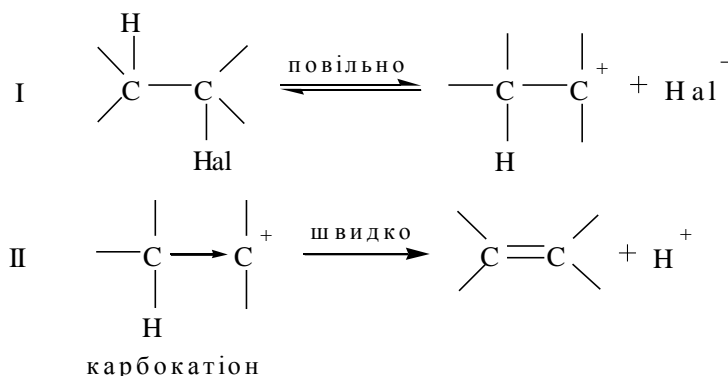
Наведену схему відносять до реакцій 1,2-відщеплення, або β -відщеплення:



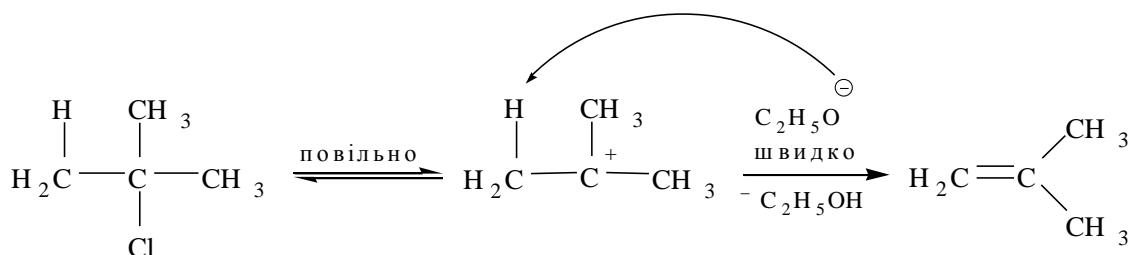
Реакції елімінування бувають мономолекулярні (E1) і бімолекулярні – (E2).

9.2.3.1. Реакція відщеплення мономолекулярна

Мономолекулярна реакція E1 відбувається у дві стадії і швидкість процесу визначається найповільнішою з них – стадією іонізації галогеналкана:



Під дією молекул розчинника першим розщеплюється зв'язок C–Hal з утворенням карбокатиона, який під час взаємодії з основою B: швидко відщеплює протон з утворенням алкену. Наприклад, *трет*-бутилхлорид під дією спиртового розчину лугу перетворюється в ізобутилен:



Реакціям за механізмом E1 сприяють іонізуючі розчинники і розгалуженість вуглеводневого залишку. Помітна конкуренція між реакціями за E1 і S_N1-механізмами, незважаючи на утворення різних активованих комплексів

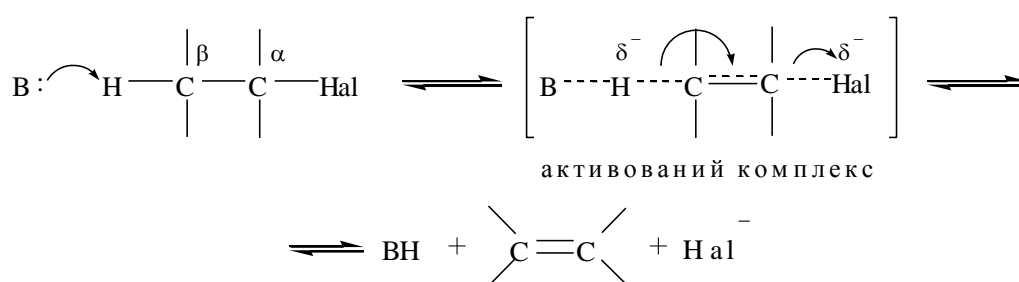
під час взаємодії з основою (нуклеофілом), пояснюється утворенням однакового проміжного карбокатиона. Швидкість реакції E1 зменшується в ряду:

третинні галогеналкіни > вторинні > первинні,

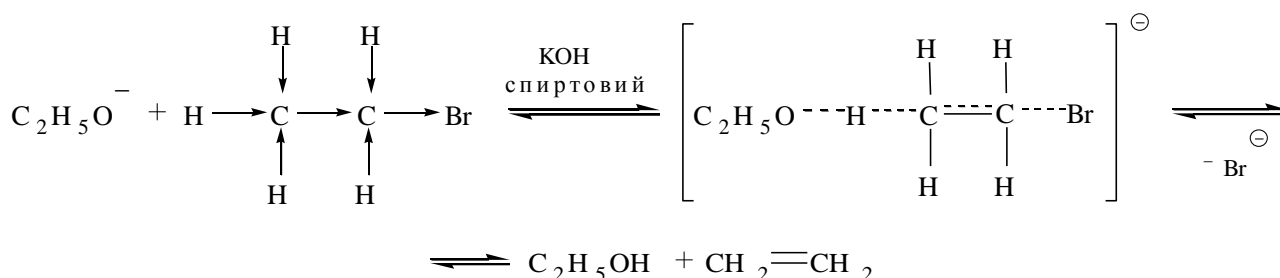
що відповідає ряду стабільності утворених із них карбокатионів, отже, реакція відщеплення E1-механізму характерна для третинних галогенопохідних і майже не характерна для первинних.

9.2.3.2. Реакція відщеплення бімолекулярна

Реакція за E2-механізмом є узгодженим одноступеневим процесом, в якому відщеплення протону та галогену під час дії основи В: відбувається одночасно через стадію активованого комплексу. В активованому комплексі основа В: утворює зв'язок із протоном:



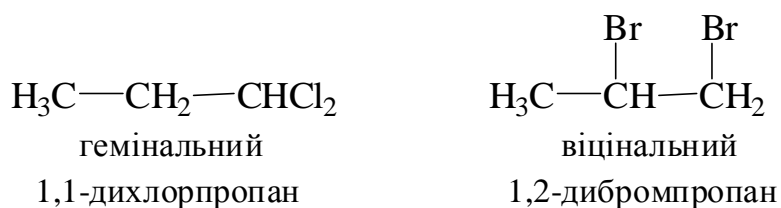
При цьому синхронно розщеплюється зв'язок С–Hal. Наприклад, під час утворення етилену з бромтану в активованому комплексі відбуваються одночасно розщеплення зв'язків С–Н за β-карбонового атома і С–Br за α-карбонового в атомі:



Першому відщепленню сприяє дія основи $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, здатної до взаємодії з протоном, другому – негативний індукційний ефект, який поляризує зв'язок С–Br.

9.3. Полігалогенопохідні алканів

Галогенопохідні, в яких два атоми галогену знаходяться біля одного атома Карбону, називаються **гемінальними**. Під час знаходження галогену біля суміжних карбонових атомів сполуки називаються **віцінальними**:



Назви полігалогенопохідних за номенклатурою ІUPAC принципово не відрізняються від назв монопохідних (табл. 9.2).

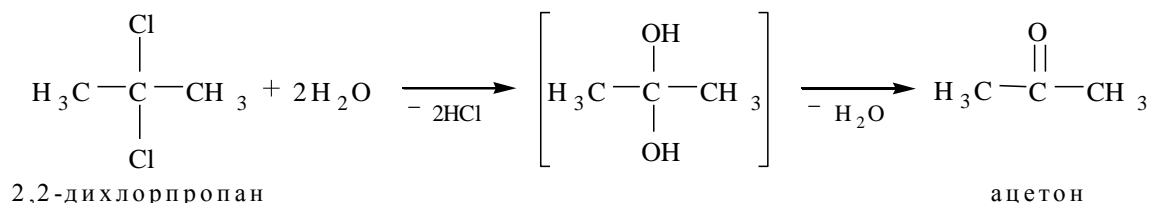
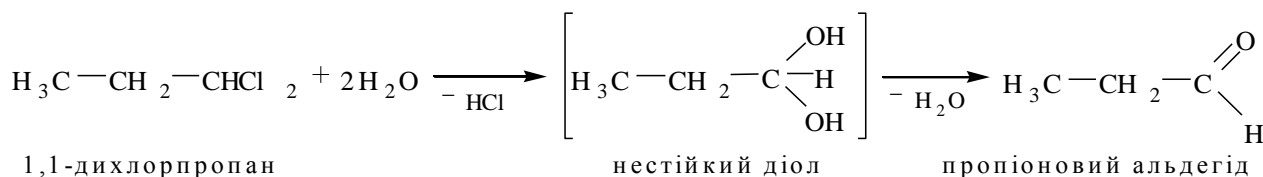
Таблиця 9.2

Полігалогенопохідні алканів

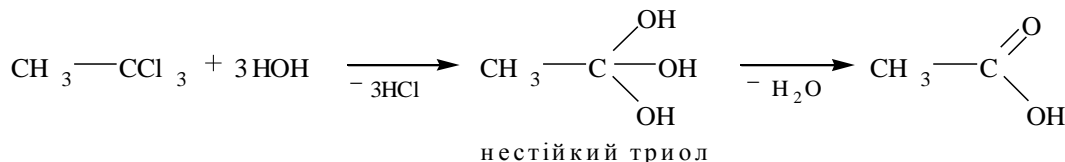
Сполука	Номенклатура ІUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
CH_2Cl_2	Дихлорметан	Метиленхлорид
CHCl_3	Трихлорметан	Метилідинхлорид
CCl_4	Тетрахлоретан	Тетрахлорид Карбону
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,2-Диброметан	Етиленбромід
$\text{CH}_3\text{—Cl}_2\text{—CH}_3$	2,2-Дийодопропан	Ізопропіліденйодид
$\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$	1,1,2,2-Тетрахлоретан	Ацетилентетрахлорид

Як правило, полігалогеналкани – важкі оліїсті рідини або кристалічні речовини, що не розчиняються у воді. Зі збільшенням кількості атомів галогену в молекулі температури кипіння зростає, крім фторопохідних, для яких навпаки, знижуються, що пов'язано зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії між молекулами поліфторопохідних. За хімічними властивостями вони, подібні до моногалогеналканів, вступають у реакції гідролізу і відщеплення.

Гідроліз полігалогенопохідних. Під час гідролізу віцинальних галогенопохідних утворюються гліколі, а гемінальних – альдегіди або кетони:

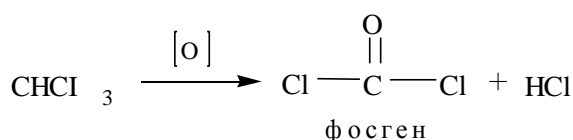


У випадку тригалогенпохідних утворюються карбонові кислоти:



9.3.1. Окремі представники

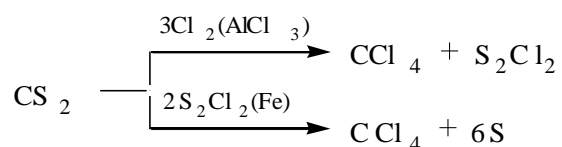
Хлороформ (трихлорометан) – безбарвна рідина. На світлі хлороформ може окиснюватися киснем повітря до токсичного фосгену:



Вдихання фосгену в концентрації близько 0,004 мг/л упродовж 1 години не спричиняє отруєння, однак впливає на смакові відчуття. Концентрація 0,5–0,6 мг/л та однохвилинна експозиція можуть викликати легкі отруєння, а трьох-, п'ятихвилинна – отруєння важкого ступеня. У випадку перебування в атмосфері фосгену з концентрацією вище 5 мг/л смерть може настати через 2–3 секунди. У цьому випадку набряк легень не розвивається, але настає деструкція і гине епітелій легневих альвеол у результаті “припікальної” дії фосгену.

Іодоформ (триіодометан) CHI_3 – жовта кристалічна речовина, яка утворюється в результаті реакції етанолу з йодом і лугом. Іодоформ має специфічний запах і використовується як антисептик для оброблення ран.

Тетрахлорометан добувають хлоруванням метану або сірковуглецю:



Тетрахлорометан – безбарвна негорюча рідина. Використовується як розчинник у промисловості та хімічному чищенні. Тетрахлорометан застосовується для гасіння вогню, але в закритих приміщеннях це потребує великої обережності, оскільки за температури понад 500 °С за наявності води утворюється фосген.

9.4. Ненасичені галогенопохідні

До таких сполук належать як моно-, так і полігалогенопохідні алкенів та алкінів. За номенклатурою IUPAC меншою цифрою вказують положення ненасиченого зв'язку (табл. 9.3).

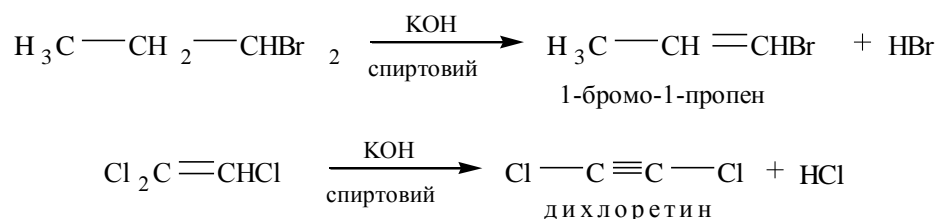
Таблиця 9.3

Ненасичені галогенопохідні

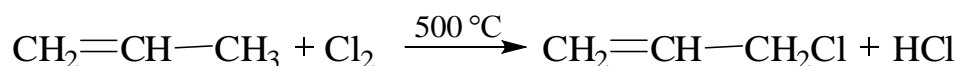
Сполука	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Хлоретен	Вінілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Дихлоретен	Вініліденхлорид
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-Дихлоретен	Вніленхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3-Хлоро-1-пропен	Алілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	3,3-Дихлоро-1-пропен	Аліліденхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	2-Хлоро-1-пропен	Ізопропенілхлорид
$\text{HC}\equiv\text{CCl}$	Хлоретин	Етенілхлорид (ацетиленілхлорид)
$\text{ClC}\equiv\text{CCl}$	Дихлоретин	Етиніленхлорид
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	3-Бromo-1-пропін	2-Пропінілбромід

9.4.1. Методи одержання

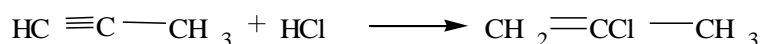
Дегідрогалогенування гемінальних і віцинальних дигалогенопохідних відбувається під дією основ у розчинах або за допомогою нагрівання:



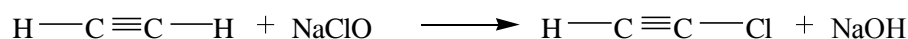
Заміщення водню в алкенах:



Реакція приєднання галогеноводня до алкінів:



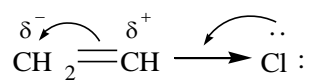
Реакція заміщення водню галогеном в алкінах:



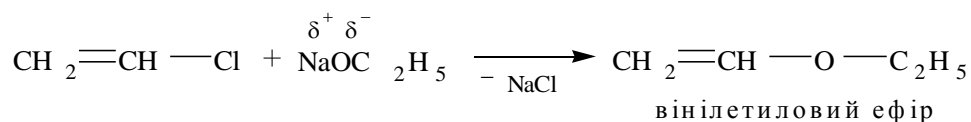
9.4.2. Хімічні властивості

Ненасичені моногалогенопохідні за реакційною здатністю умовно поділяються на три групи.

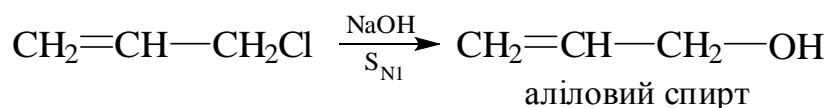
Атом галогену знаходиться безпосередньо біля подвійного зв'язку. Для таких сполук характерна невелика реакційна здатність галогену і частково подвійного зв'язку.



Таким чином, за звичайних умов галоген заміщується нуклеофілом дуже важко, і сполуки на зразок вінілхлориду не реагують з водою, водним розчином лугу, аміаком. Однак за наявності сильних основ вінілхлорид взаємодіє з етилатом натрію:



Атом галогену знаходиться в α -положенні відносно подвійного зв'язку (алільні галогенопохідні). Для таких сполук характерна висока реакційна здатність атома галогену в реакціях заміщення. Наприклад, 5 % водний розчин лугу за невеликих температур легко заміщує алільний атом хлору гідроксильною групою:



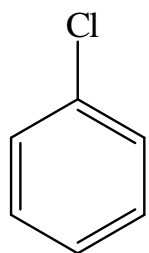
Атом галогену і подвійний зв'язок ізольовани один від одного. Хімічні властивості таких сполук аналогічні властивостям незаміщених алкенів і насичених галогенопохідних.

9.5. Ароматичні галогенопохідні

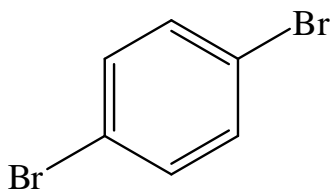
Ароматичними галагенопохідними називають похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені атомом (атомами) галогену.

Залежно від положення атомів галогену ароматичні галагенопохідні розподіляються на дві великі групи:

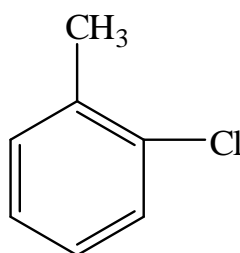
1) сполуки, в яких атом галогену безпосередньо зв'язаний з бензольним ядром (галогенарени)



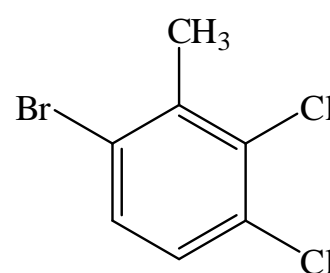
хлорбензол



1,4-дибромбензол
(*p*-дибромбензол)

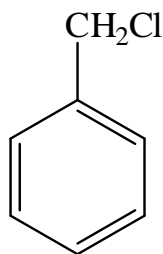


1-метил-2-хлорбензол
(*o*-хлортолуол)

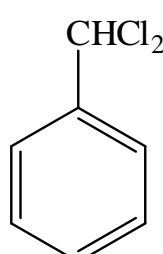


1-бром-2-метил-
3,4-дихлорбензол

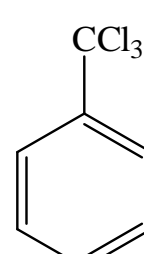
2) сполуки, що містять атоми галогену у бічному карбоновому ланцюгу (арилалкілгалогеніди)



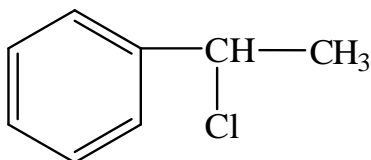
бензилхлорид



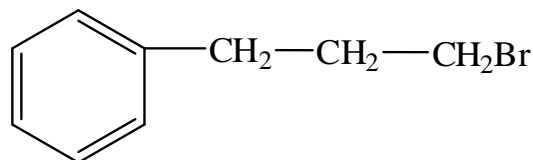
бензиліденхлорид



бензилідинхлорид



1-феніл-1-хлоретан

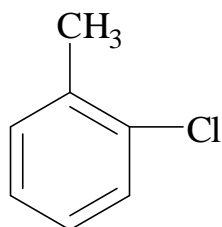


1-бром-3-фенілпропан

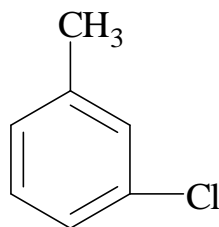
Назви галогенаренів утворюють за правилами номенклатури IUPAC та розглядають їх як заміщені бензолу.

Стосовно **арилалкілгалогенідів**, то їх назви утворюються шляхом розглядання як родоначальної структури – алкан, а бензольне кільце розглядається, як замісник, тобто одновалентний залишок – феніл.

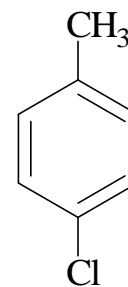
Ізомерія ароматичних галагенопохідних пов'язана з положенням атома галогену в ядрі або в бічному ланцюзі.



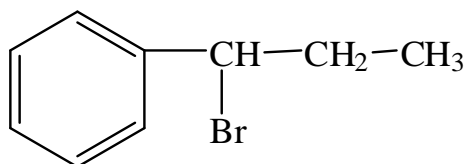
1-метил-2-хлорбензол



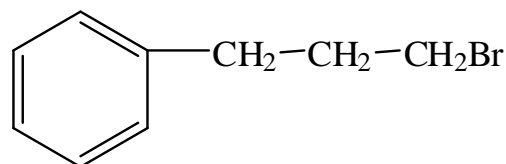
1-метил-3-хлорбензол



1-метил-4-хлорбензол



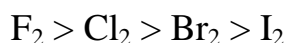
1-бром-1-фенілпропан



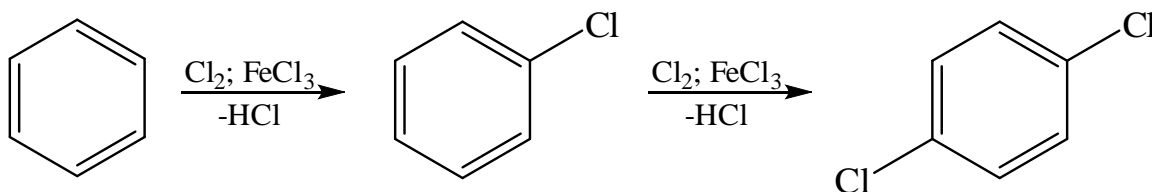
1-бром-3-фенілпропан

9.5.1. Методи одержання галогенаренів

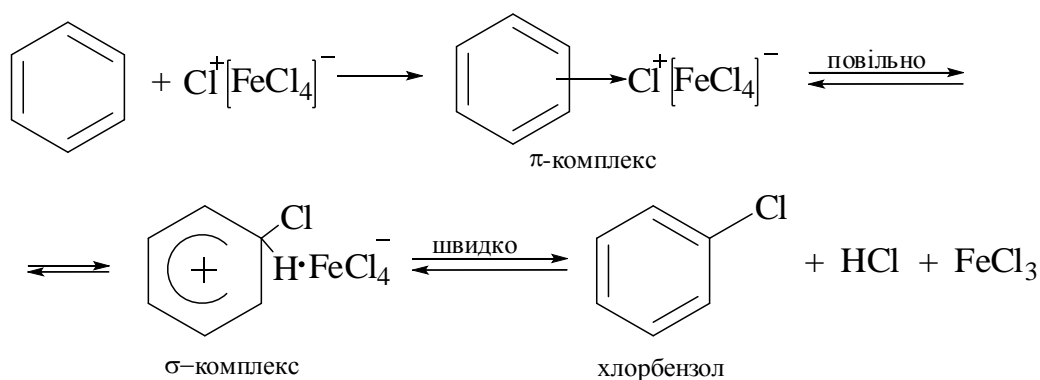
Галогенування бензольного ядра – основний метод одержання ароматичних галагенопохідних. Реакційна здатність галогенів змінюється в ряду:



Реакції галогенування відбувається за механізмом електрофільного заміщення за наявності як електронно-дефіцитних каталізаторів – кислот Льюїса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$). У разі надлишку галогену утворюються дигалогенарени:

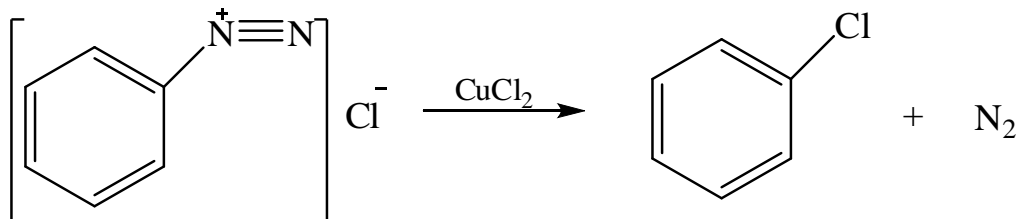


Механізм хлорування бензолу полягає у взаємодії каталізатора з галогеном, унаслідок чого поляризується зв'язок Cl–Cl з утворенням електрофільного реагенту Cl^+ у вигляді іонної пари. Лімітувальною стадією при цьому є утворення σ -комплексу:



Подальше хлорування відбувається важко внаслідок дезактивувального впливу наявного хлору. Останній знижує електронну густину, особливо в *o*-положенні, внаслідок чого утруднюється утворення π - і σ -комплексів і гальмується швидкість процесу в цілому.

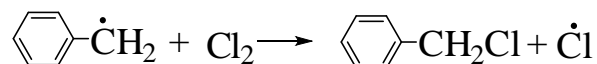
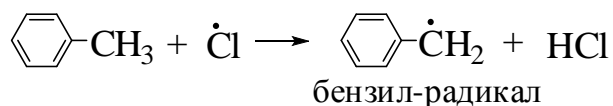
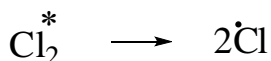
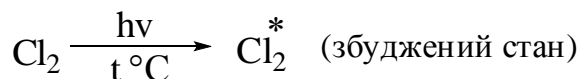
Заміщення діазогрупи в солях арилдіазонію на галоген (реакція Зондмейера):



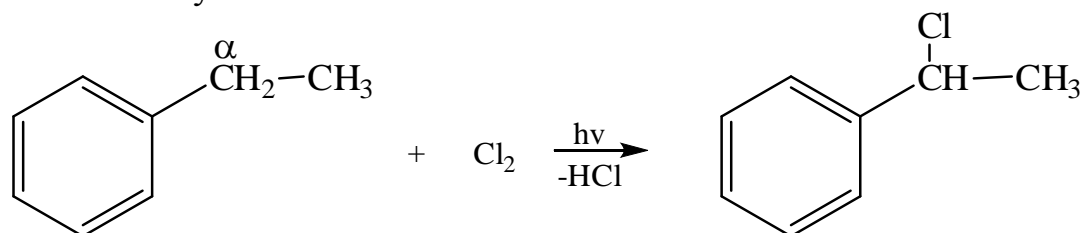
Для введення атома галогену у бічний карбоновий ланцюг використовують такі методи:

Галогенування алкіларенів. На відміну від галогенування в ароматичне ядро, галогенування у боковий ланцюг відбувається під час нагрівання за наявності радикальних ініціаторів або під дією опромінювання за механізмом радикального заміщення:

Механізм цієї реакції полягає в наступних перетвореннях:



Галогенування у бічний ланцюг іде, як правило, в α -положення відносно бензольного ядра, оскільки в цьому випадку утворюється стійкий вільний радикал бензольного типу:



З надлишком галогену всі α -атоми Гідрогену в молекулі можуть бути заміщені на галоген.

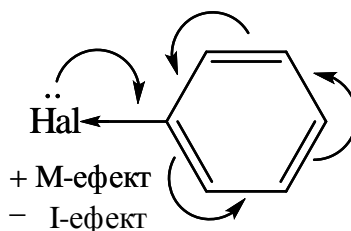
Реакція хлорметилування. Використовується для одержання арилметилхлоридів. Вона ґрунтується на взаємодії аренів з формальдегідом і хлороводнем за наявності кислот Льюїса:

9.5.2. Хімічні властивості галогенаренів

Для ароматичних галагенопохідних характерні реакції нуклеофільного заміщення за участю зв'язку C–Hal, реакції електрофільного заміщення по ароматичному кільцю та реакції з металами.

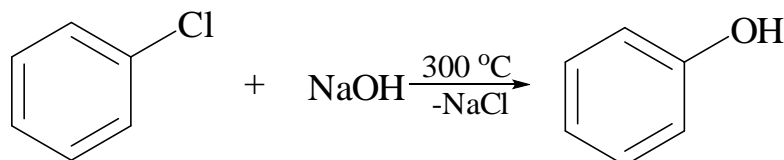
9.5.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення

Унаслідок протилежного напрямку дії електронних ефектів атом галогену в бензольному ядрі реакційно неактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції заміщення, особливо у разі взаємодії з нуклеофільними реагентами.

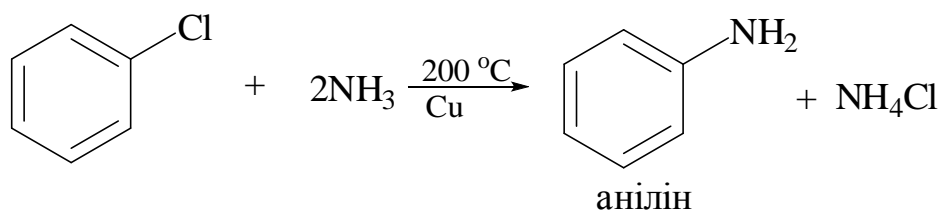


У результаті спряження відбувається укорочення або зменшення полярності зв'язку C–Hal, що приводить до його зміцнення. Тому реакції нуклеофільного заміщення відбуваються в жорстких умовах.

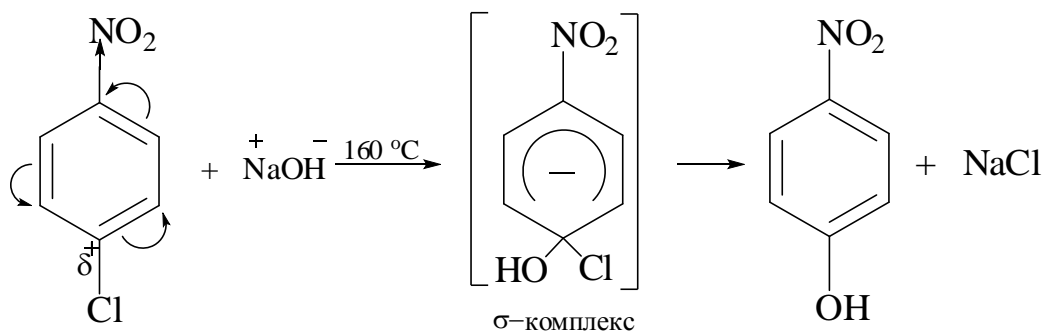
Взаємодія з гідроксидом натрію. У молекулі хлорбензолу атом хлору заміщується на гідроксильну групу під час дії концентрованого розчину гідроксиду натрію за температури 300 °C і тиску 150 атм:



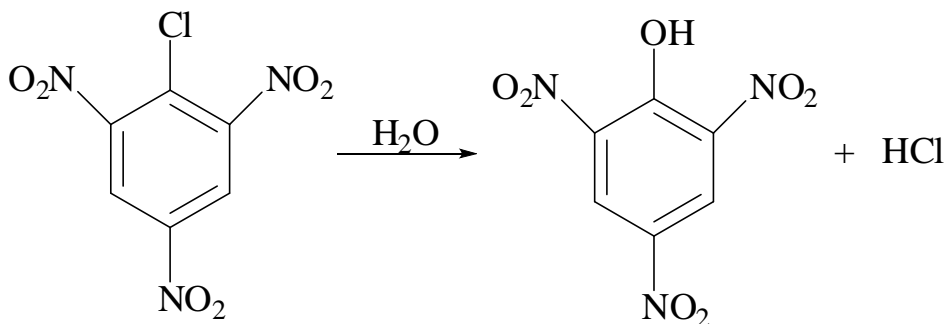
Взаємодія з аміаком. Реакція відбувається за наявності як каталізатора порошку міді (солей одновалентної міді) за температури 200 °C:



Здатність галогенаренів до реакції S_N помітно зростає у разі розташування в *o*- або *n*-положенні відносно галогену сильних електроноакцепторних груп на зразок $-\text{NO}_2$, або $-\text{CN}$, які завдяки своїм $-I$ - та $-M$ -ефектам підсилюють позитивний заряд на атомі Карбону $\text{C}-\text{Cl}$ -зв'язку і полегшують тим самим атаку його нуклеофільним реагентом:

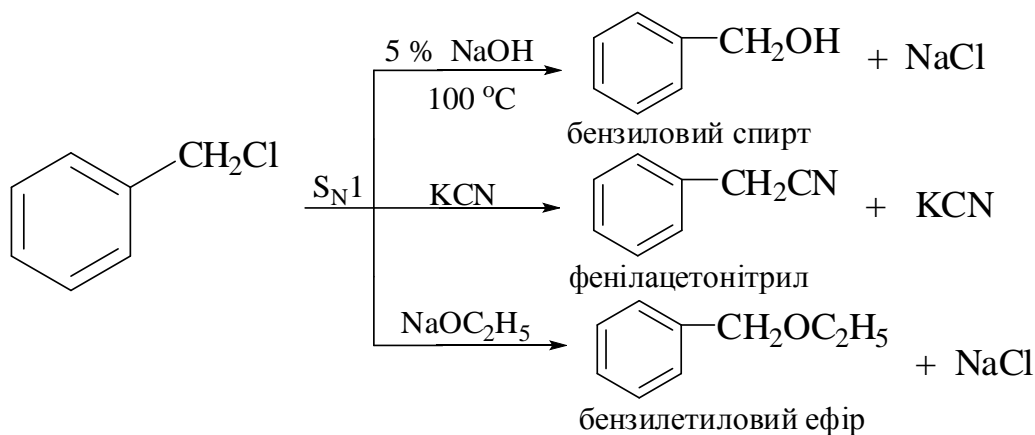


У міру зростання кількості акцепторних груп у бензольному ядрі здатність галогену до заміщення збільшується. Так, 2,4,6-тринітрохлорбензол практично за кімнатної температури утворює 2,4,6-тринітрофенол:



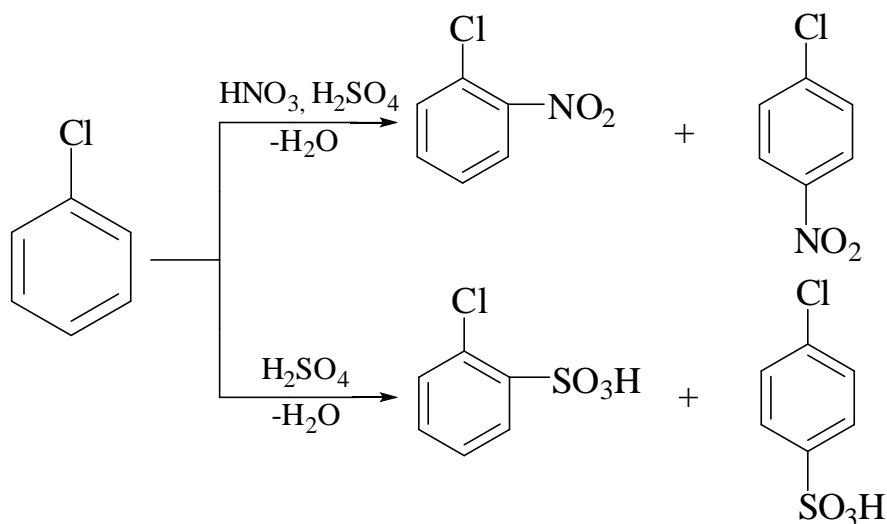
Розглянуті реакції нуклеофільного заміщення S_N2 активованого атома галогену відбуваються за механізмом приєднання-відщеплення через стадію σ -комплексу.

Реакції нуклеофільного заміщення для ароматичних галагенопохідних у бічному ланцюгу в α -положенні до бензольного кільця відбуваються за механізмом S_N1 і набагато легше, ніж для аренгалогенідів, наприклад:



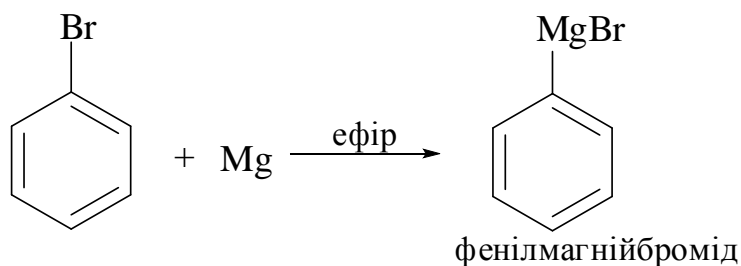
9.5.2.2. Реакції електрофільного заміщення

По ароматичному кільцю галогенарени вступають у реакції заміщення атомів Гідрогену: галогенування, нітрування, сульфування тощо. Згідно з правилами орієнтації галогени є дезактивувальними замісниками I роду, які утруднюють електрофільне заміщення і направляють атакуючу електрофільну частинку переважно в *o*- і *p*-положення:



9.5.2.3. Реакції метилування

Галогенарени легко вступають у реакції з металами – літєм, натрієм, магнієм. У разі взаємодії з магнієм у діетиловому ефірі утворюються магнійорганічні сполуки (реактиви Грін'єра):



9.6. Екологічні питання

Екологічні питання хімії галогеновмісних органічних сполук пов'язані, насамперед, з виробництвом та їх використанням у синтезі полімерних матеріалів (полівінілхлорид – ПВХ; політетрафторетилен – ПТФЕ; виробництвом поліхлордифенілів (ПХД) як технічних рідин для електротехнічного обладнання (трансформатори та конденсатори), інсектицидів у сільському господарстві та холодоагентів (хладонів, фреонів) у холодильній техніці.

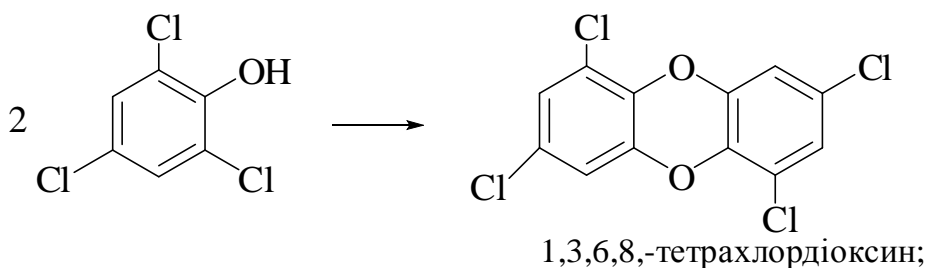
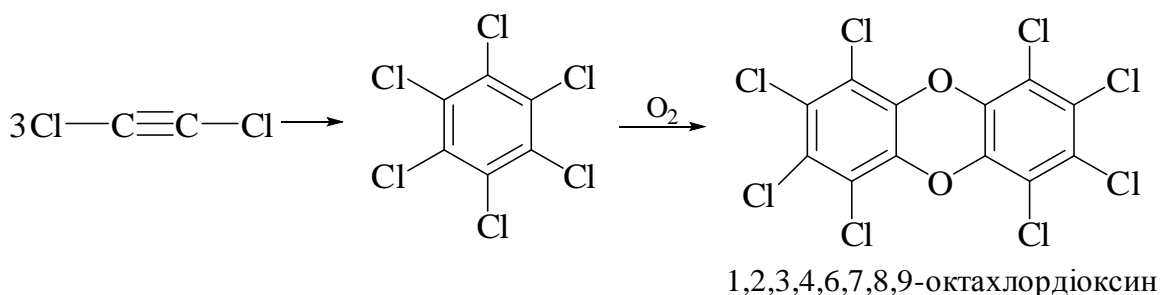
Питання знезараження непридатних пестицидних препаратів, що накопичені в Україні, стосуються багатьох класів хімічних сполук. Але хлорорганічні пестицидні препарати займають серед них особливе місце, що обумовлено їх

фізико-хімічними та біохімічними властивостями:

– високою стійкістю до зовнішніх факторів впливу навколишнього середовища, що пояснює наявність їх у ґрунтах та ґрунтових водах протягом тривалого часу, а також здатність переміщуватись на великі відстані;

– здатністю накопичуватись у жирових тканинах тварин і людини, викликаючи при цьому численні тяжкі захворювання.

– високою токсичністю як індивідуальних діючих речовин так і продуктами димеризації (до відповідного діоксину):

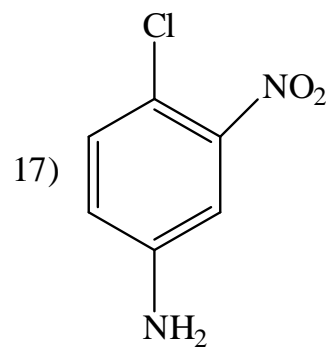
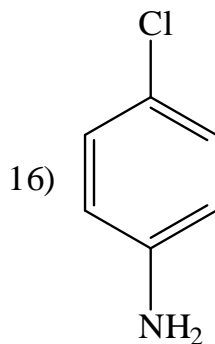
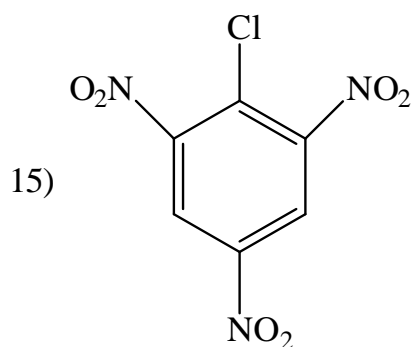
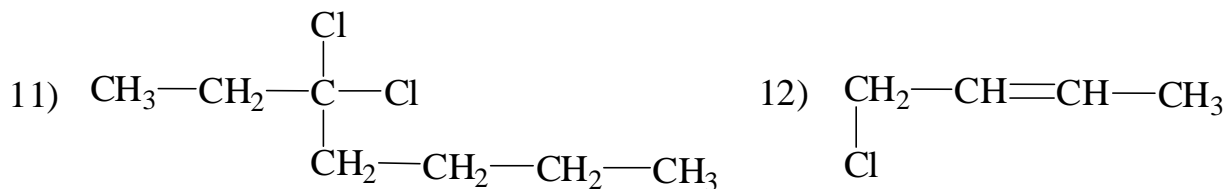
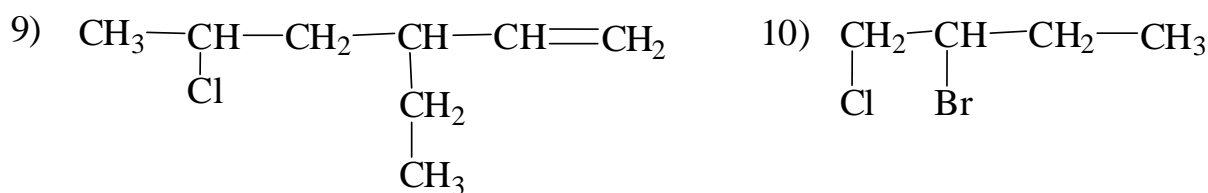
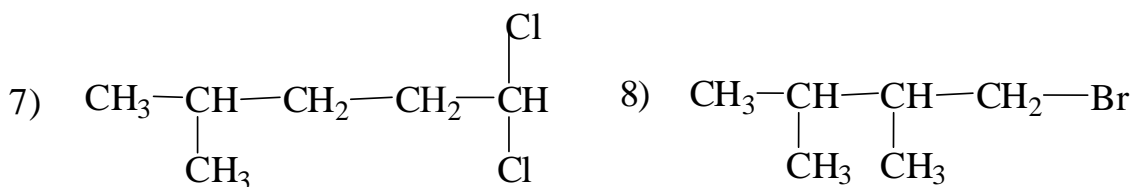
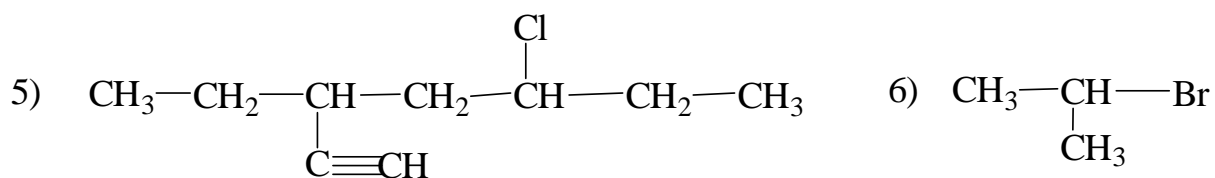
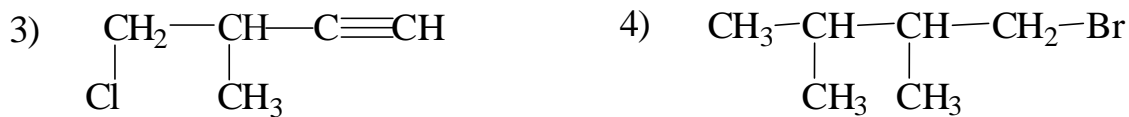
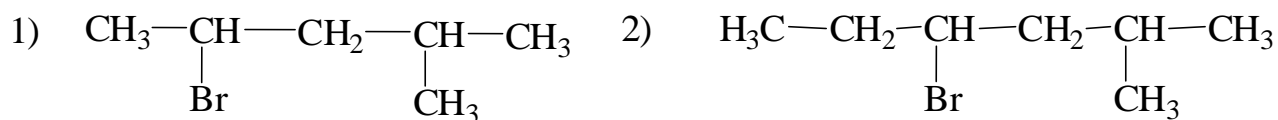


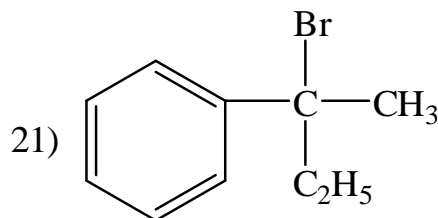
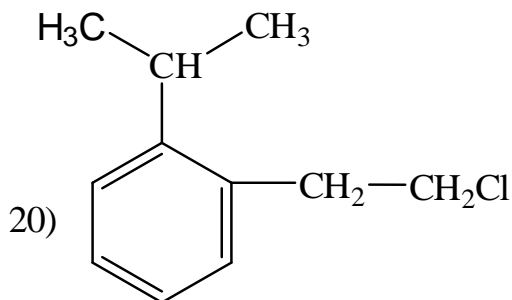
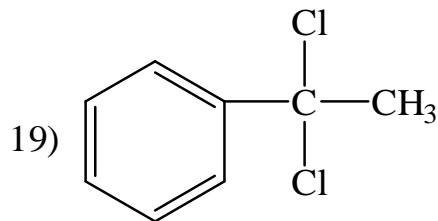
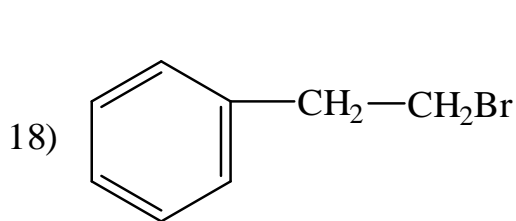
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

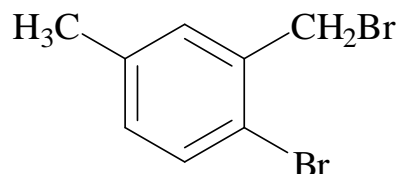
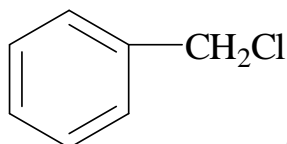
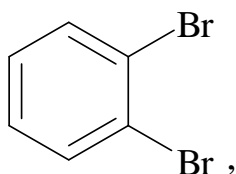
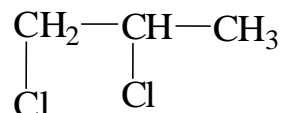
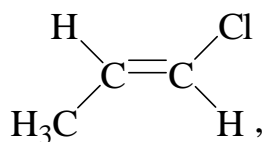
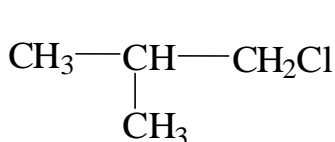
- 1) хлорметан;
- 2) 1-хлорпропан;
- 3) ізопропілхлорид;
- 4) 1-бромбутан;
- 5) ізобутилбромід;
- 6) 2-метил-4-хлорпентан;
- 7) 2-бром-4-метилпентан;
- 8) дихлорметан;
- 9) 1,2-диброметан;
- 10) 2,2-дйодпропан;
- 11) *n*-бромтолуол;
- 12) бензиліденхлорид;
- 13) α -хлоретилбензол;
- 14) 1-феніл-1-хлоретан;
- 15) метилфенілхлорметан.

2. Назвіть відповідні сполуки за замісничовою номенклатурою IUPAC:



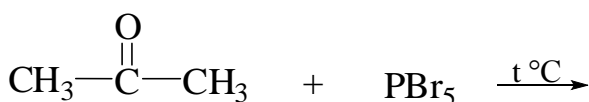
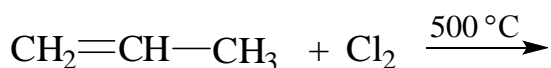


Напишіть структурні та геометричні ізомери для наведених нижче сполук:

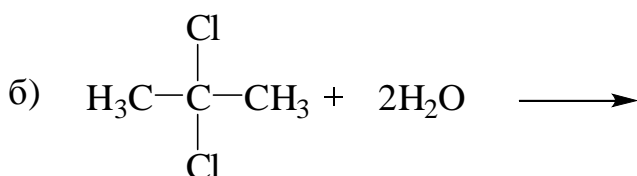


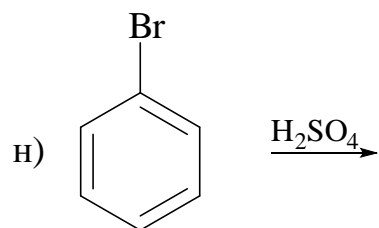
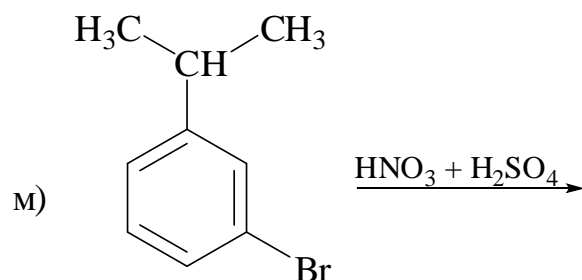
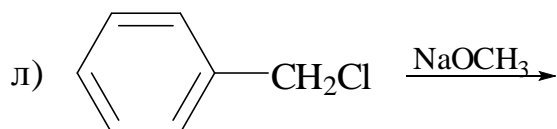
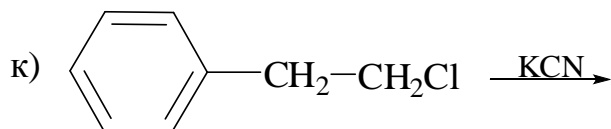
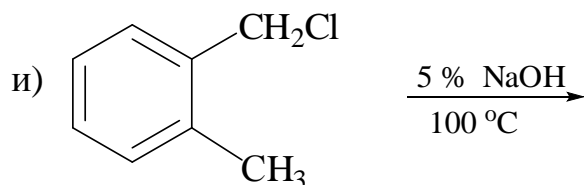
3. Напишіть схему реакцій одержання відповідних галагенопохідних вуглеводнів, виходячи з таких вихідних сполук: пропену; етилового спирту; ацетону.

4. Напишіть, які галагенопохідні вуглеводнів утворюються в результаті таких реакцій:



5. Напишіть кінцеві продукти, які утворюються в наведених схемах реакцій:





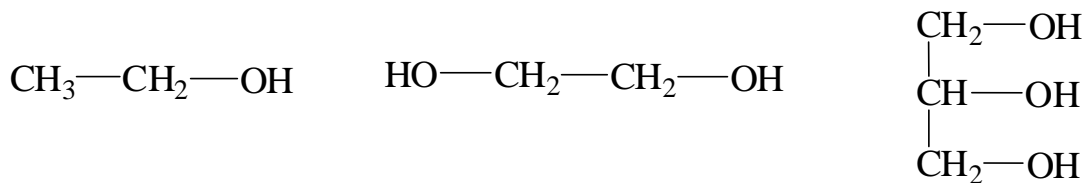
Напишіть схеми реакцій алілхлориду, вінілхлориду та 3,3,3-трихлорпропену з хлороводнем. Поясніть напрямок реакцій.

Наведіть механізми реакцій 1-хлорпропану та 2-метил-2-хлорпропану з водним та спиртовим розчинами NaOH.

10. Гідроксипохідні вуглеводнів

10.1. Спирти

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені гідроксильною групою –ОН. Кількість гідроксильних груп визначає атомність спиртів:

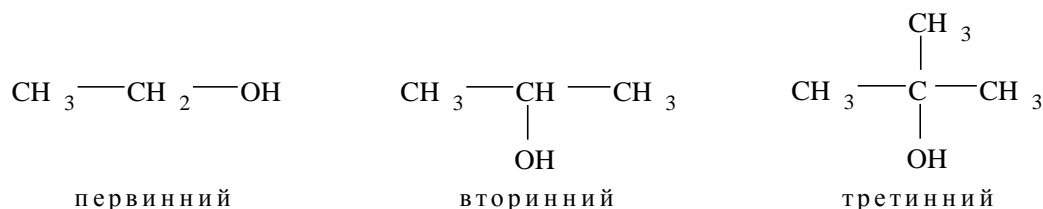


одноатомний спирт

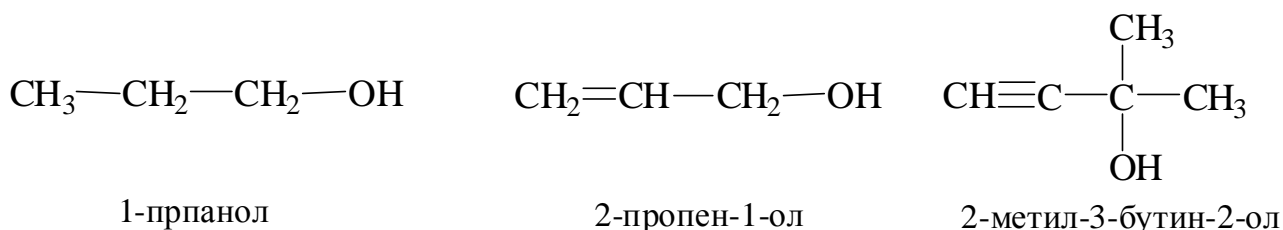
двоатомний спирт

триатомний спирт

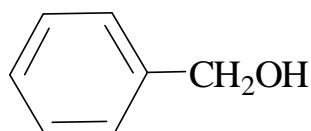
Залежно від будови вуглеводневого залишку або природи вуглецевого атома, з яким пов'язана гідроксильна група, розрізняються первинні, вторинні та третинні спирти:



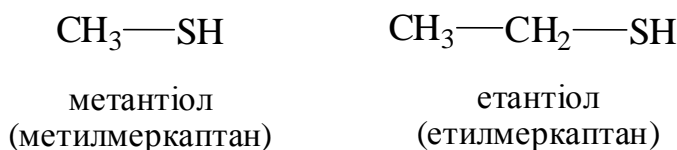
Наявність або відсутність ненасичених зв'язків визначає поділ аліфатичних спиртів на насичені та ненасичені:



Ароматичними спиртами називають сполуки, в яких гідроксил розташований у бічному ланцюзі:

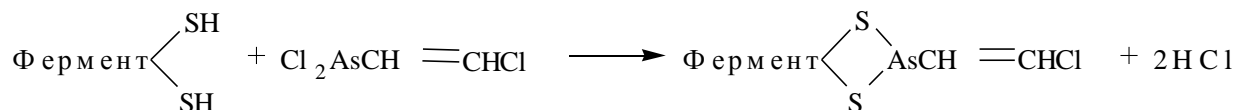


Під час заміни оксигенового гідроксилу на атом Сульфуру утворюються **тіоспирти** (тіоли, меркаптани) загальної формули R–SH, наприклад:



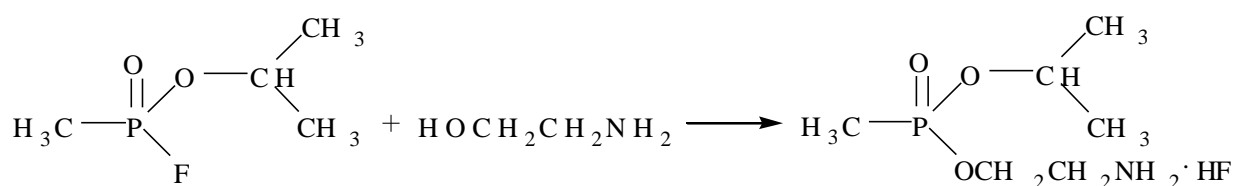
Слід зазначити, що в організмі людини відомо більше 100 тіолових ферментів (піруватоксидаза, сукциндегідраза, уреаза тощо), активність яких залежить від наявності вільних тіольних груп, і отруйна речовина шкірно-наривної

дії **люїзит**, взаємодіє з тіольними групами ферментів і функція цих ферментів гальмується або припиняється:



Аміноспирти належать до сполук зі змішаними функціями, тобто одночасно містяться аміногрупа (NH_2) і спиртовий гідроксил (OH), наприклад $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ – 2-аміноетанол (етаноламін), $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$ – холін тощо. До речі, недостатня кількість холіну в організмі людини, може призвести до цирозу печінки. Холін також є вихідною сполукою для синтезу нейромедіатора – ацетилхоліну.

Етаноламін знайшов застосування під час знищення отруйних речовин нервово-паралітичної дії, наприклад, **зарину**:



10.1.1. Номенклатура та ізомерія

Одноатомні насичені спирти (алканоли) позначаються загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

За номенклатурою IUPAC їх назву утворюють з назви відповідного алкану додаванням закінчення – ол. Головний ланцюг нумерується з того кінця, ближче до якого міститься OH -група (табл. 10.1).

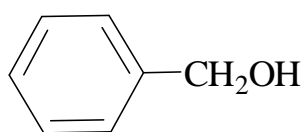
Таблиця 10.1

Одноатомні насичені спирти

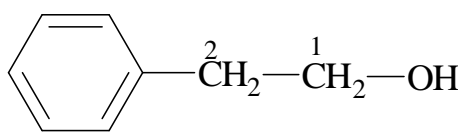
Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикально-функціональна
1	2	3
CH_3-OH	Метанол	Метильовий спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Прпанол	Пропіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	Ізопропіловий спирт
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	1-Бутанол	Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	<i>втор</i> -Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	Ізобутиловий спирт

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	<i>трет</i> -Бутиловий спирт
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{OH}$	1-Пентанол	Пентиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Диметил-1-пропанол	Неопентиловий спирт

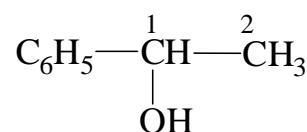
Назви ароматичних спиртів утворюються шляхом додавання назви арильної групи до спирту, в молекулі якого вона заміщує атом Гідрогену:



Фенілметанол
(бензиловий спирт)



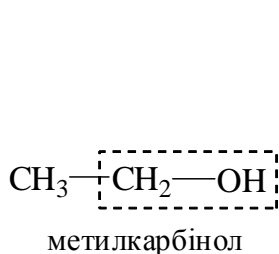
2-Фенілетанол



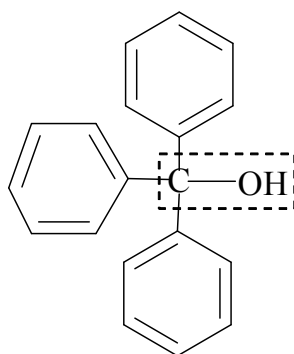
1-Феніл-1-етанол

Для спиртів поширена також **радикало-функціональна номенклатура**. При цьому до назви вуглеводневого залишку додають – **овий** і слово **спирт**, наприклад метиловий спирт (табл. 10.1).

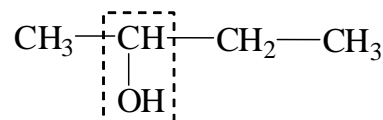
Іноді для назв спиртів використовують **раціональну** номенклатуру, згідно з якою спирти розглядають як похідні метилового спирту, що дістав назву **карбінол**:



мети́лкарбіно́л

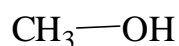


трифені́лкарбіно́л



мети́летилкарбіно́л

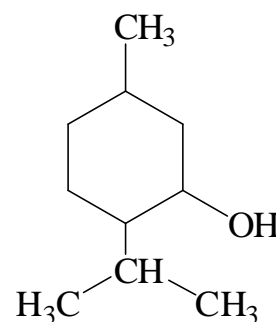
Для деяких спиртів застосовують тривіальні назви:



дереви́нний
спирт



ви́нний спирт

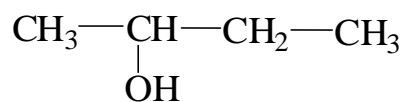


МЕНТО́Л

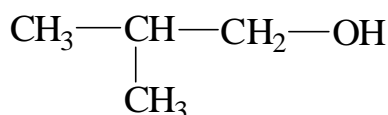
Для спиртів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерія. **Структурна ізомерія** спиртів зумовлена різною будовою карбонового скелета, а також різним положенням гідроксильної групи у карбоновому ланцюзі:



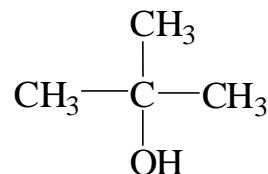
1-бутанол



2-бутанол



2-метил-1-пропанол



2-метил-2-пропанол

Для ненасичених спиртів структурна ізомерія може зумовлюватися положенням кратного зв'язку:

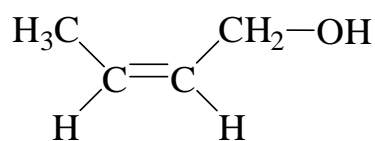


3-бутен-1-ол

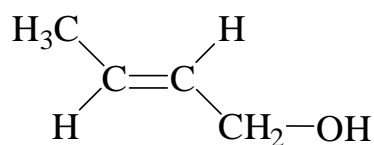


2-бутен-1-ол

Геометрична ізомерія визначається різним розміщенням замісників відносно подвійного зв'язку:



цис-2-бутен-1-ол

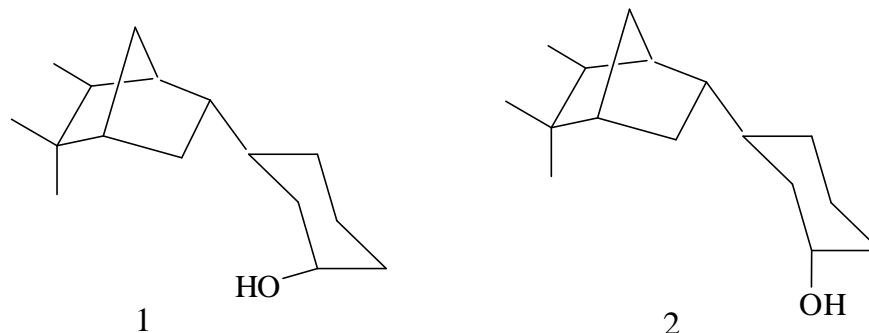


транс-2-бутен-1-ол

Оптична ізомерія виявляється у спиртів, що містять у своїй структурі асиметричний атом Карбону:

Насичені спирти, в основному – це безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом. Нижчі члени гомологічного ряду мають характерний “спиртовий запах”; для бутанолів і пентанолів властивий неприємний “сивушний” запах; вищі алканоли мають приємний запах. Циклоалканоли, ненасичені й ароматичні спирти в більшості випадків – це рідкі або тверді речовини, що мають приємний ароматний запах. Так, циклогексанол має запах камфори, до речі як і хімічно чиста отруйна речовина – **іприт** $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$, пропаргіловий спирт $(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH})$ – запах герані, як і хімічно чиста отруйна речовина – **люїзит** $(\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2)$, а 2-фенілетанол – запах троянд.

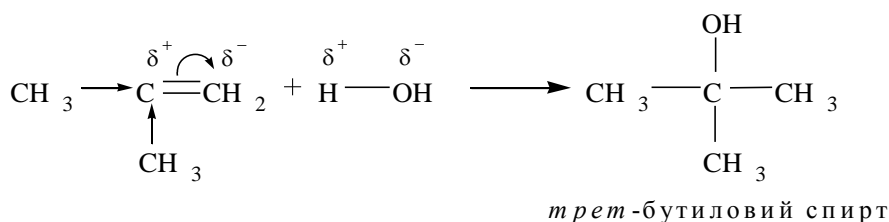
Вважають, що відчуття запаху виникає у разі контакту хімічної сполуки з відповідними нюховими рецепторами. Емпіричним шляхом встановлені деякі атоми та групи атомів (S; C=O; –OH, названі осмофорами), що сильно впливають на запах. Цікавим є вплив стереоізомерії на органолептичні властивості органічних сполук. Яскравим прикладом у цьому відношенні є два ізомери 3-(2,2-екзо-3-триметил-екзо-5-норборніл)-циклогексанолу, із яких епімер 1, що містить аксіальну гідроксильну групу, має дуже сильний запах сандалового дерева, тоді як ізомер 2 з екваторіальною гідроксильною групою повністю позбавлений запаху.



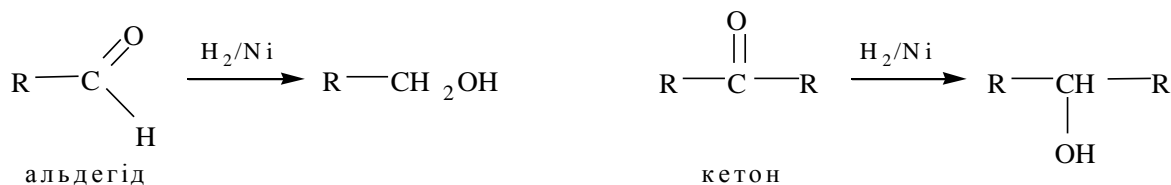
Також, *цис*-3-гексен-1-ол, відомий під назвою “листяний спирт” цінується в парфумерії більш високо, ніж *транс*-ізомер:

10.1.2. Методи одержання насичених спиртів

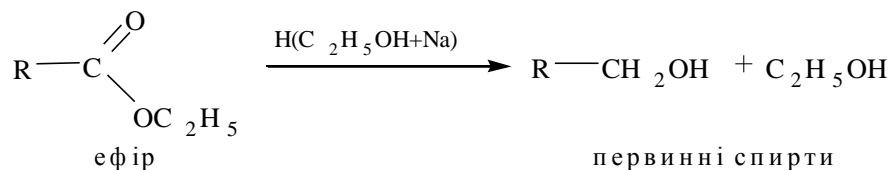
Гідратація алкенів відбувається за наявності мінеральних кислот, за правилом Марковникова:



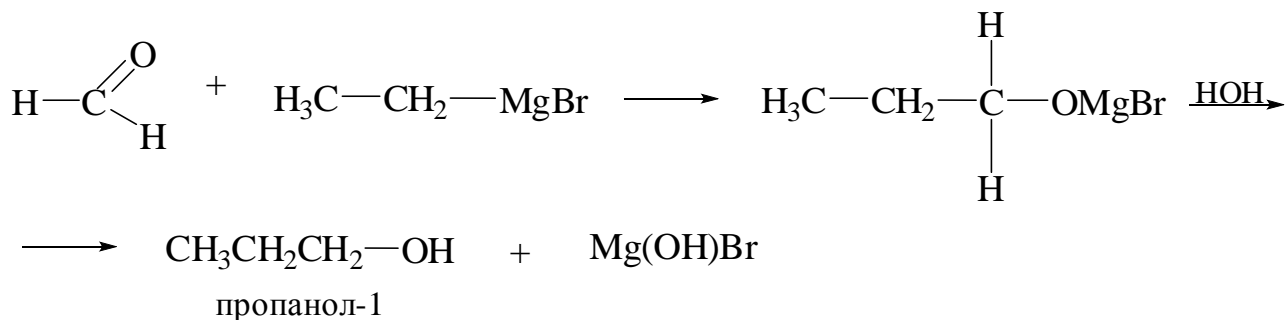
Гідрування карбонільних сполук. Каталітичне гідрування (відновлення) карбонільних сполук: альдегідів, кетонів і складних ефірів за наявності Ni, Pt або Pd призводить до утворення первинних або вторинних спиртів залежно від природи вихідної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні, а кетони – вторинні:



Складні ефіри під час каталітичного гідрування утворюють первинні спирти, причому їх можна відновлювати атомарним Гідрогеном за методом Буво-Блана:

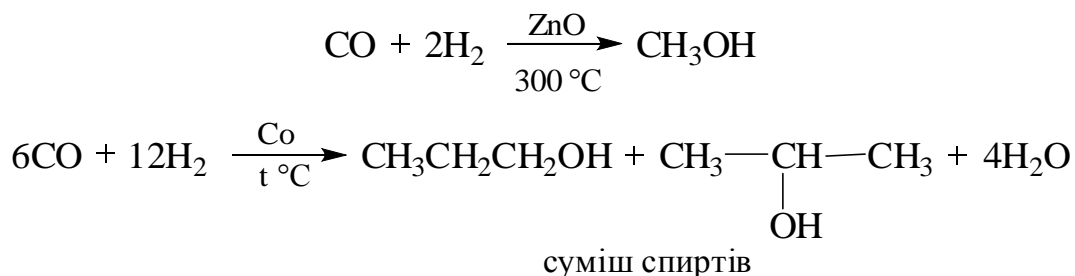


Взаємодія карбонільних сполук із магнійорганічними сполуками (реактивами Гріньяра). Під час дії магнійорганічних сполук на формальдегід отримують первинні спирти:

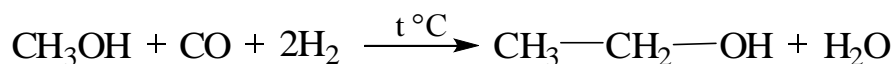


З іншими альдегідами утворюються вторинні спирти, а з кетонами – третинні спирти.

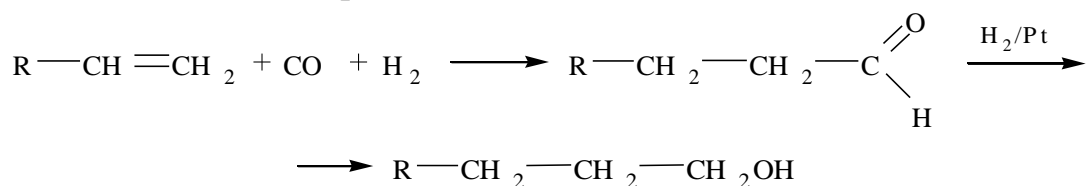
Оксосинтез (карбонілювання водню). Карбонілювання – реакція введення до будь-якої молекули оксиду Карбону (CO). Суміш оксиду Карбону і Гідрогену утворює різні спирти та інші сполуки (формальдегід, насичені вуглеводні) залежно від умов процесу (природи каталізатора, співвідношення компонентів, тиску, температури):



Карбонілювання спиртів дозволяє нарощувати карбоновий ланцюг молекули та отримувати їх гомологи:

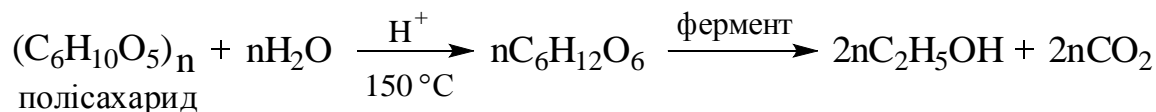
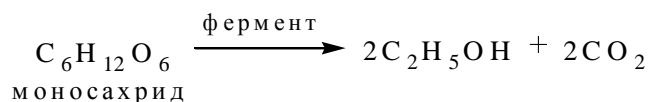


Під час карбонілювання, чи оксосинтезу алкенів утворюються альдегіди, які потім відновлюються до спиртів:



Ферментативна переробка вуглеводів. Ферментативне перероблення вуглеводів, чи спиртове бродіння моносахаридів (глюкози, фруктози)

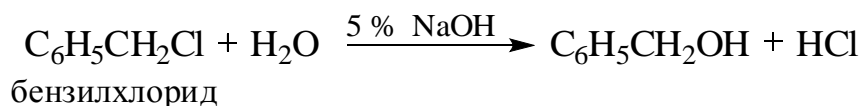
і полісахаридів (крохмалю, клітковини), здавна є методом одержання етилового спирту:



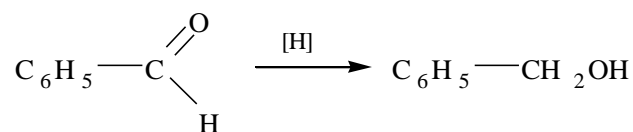
Під час застосування інших за природою каталізаторів-ферментів добувають різні продукти бродіння.

10.1.3. Методи одержання ароматичних спиртів

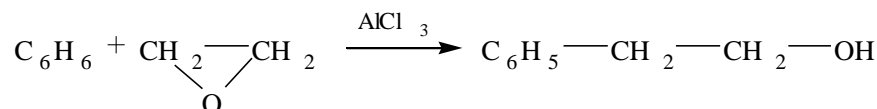
Гідроліз галогенопохідних. Хлористий бензил легко гідролізується під час дії лужних розчинів:



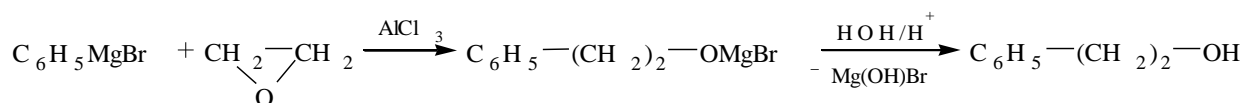
Відновлення ароматичних альдегідів і кетонів.



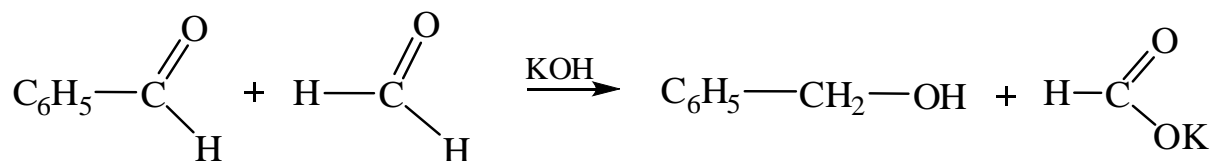
Алкілювання бензолу оксидом етилену. Взаємодія бензолу з оксираном дозволяє одержувати β-ароматичні спирти:



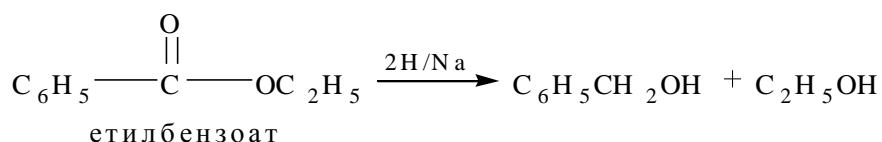
Одержання на основі реактивів Грін'яра. Під час застосування оксиду етилену та магнійорганічної сполуки одержують β-ароматичні спирти:



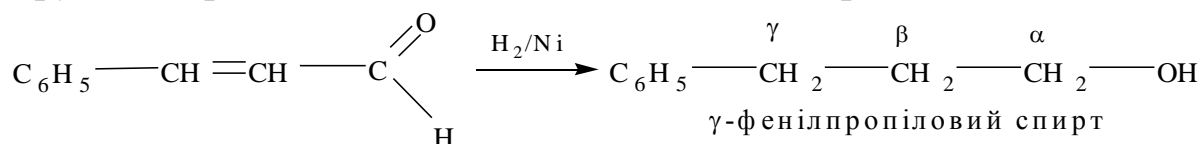
Реакція Канніцаро. Використовуючи як відновник мурашиний альдегід за умов реакції Канніцаро утворюються відповідні спирти.



Відновлення складних ефірів ароматичних кислот:

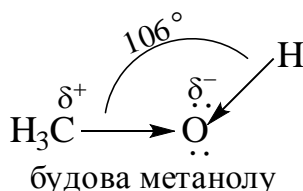


Гідрування ароматичних ненасичених кислот, спиртів, альдегідів:



10.1.4. Хімічні властивості

Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків О–Н і С–О, а також неподілених електронних пар атома Оксигену, наприклад, для метанолу:

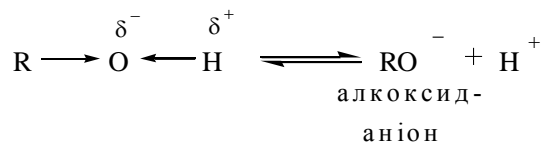


Полярність О–Н-зв'язку значно вища, ніж полярність зв'язку С–О, про що свідчать значення дипольного моменту (μ): 1,5 і 0,90 відповідно.

За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи залежно від того, який зв'язок із наведених вище розривається в процесі реакції. Перша група – реакції, що відбуваються з розривом О–Н-зв'язку і до яких відносяться кислотно-основні, естерифікації, окиснення і дегідрування. Друга група – реакції, що відбуваються з розривом С–О-зв'язку і до яких відносяться нуклеофільне заміщення ОН-групи, утворення ефірів, дегідратація, перегрупування.

10.1.4.1. Реакції з розщепленням О–Н-зв'язку

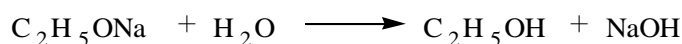
Кислотно-основні реакції. Для спиртів характерна іонізація О–Н-зв'язку з утворенням протона внаслідок його полярності:



Кислотність спиртів підтверджується їх взаємодією з лужними металами:

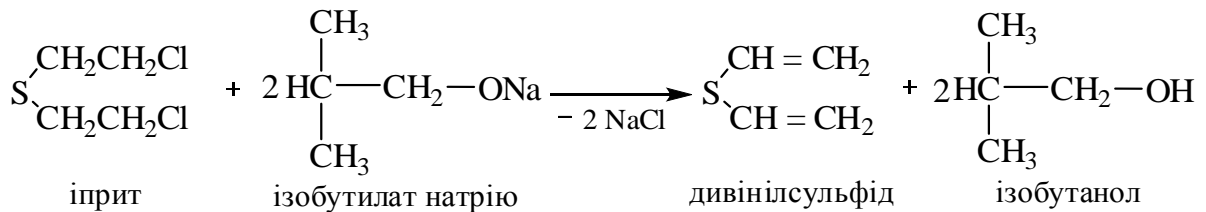


Алкоголяти $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ легко гідролізуються, оскільки вода є сильнішою кислотою, ніж спирти:



Тому добути алкогольяти під час взаємодії спиртів навіть з концентрованими водними розчинами лугів на зразок NaOH досить важко.

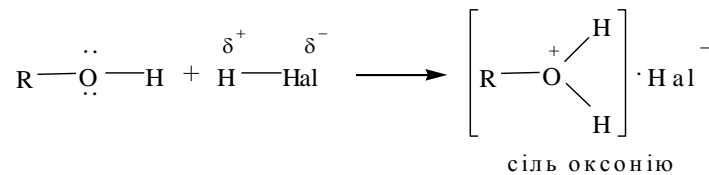
Бутанол і бутилат натрію, нарівні з діетилентриаміном та етилцелозольвом (C₂H₅OCH₂CH₂OH), входять до складу дегазувальної рецептури РД-А індивідуального дегазаційного пакета (ІДП-1), яка призначена для дегазації стрілецької зброї, а ізобутиловий спирт та ізобутилат натрію – до складу дегазувальної рецептури РД-2, яка призначена для дегазації озброєння та військової техніки, засобів індивідуального захисту шкіри ізолювального типу і місцевості заражених зарином, зоманом, VX та іпритом:



Кислотні властивості спиртів залежать від положення ОН-групи і зменшується в ряду:



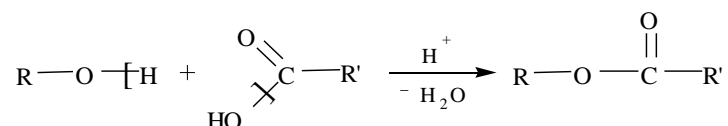
Основні властивості спиртів як основ Льюїса зумовлені здатністю неподілених пар електронів атома кисню взаємодіяти з протоном з утворенням оксонієвих сполук. Тому спирти належать до оксонієвих основ:



Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні – зменшують. Отже, сила основності спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних:

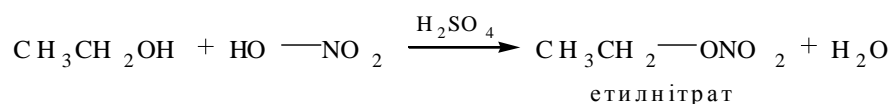


Реакція естерифікації. Під час взаємодії спиртів з органічними або кисневмісними мінеральними кислотами утворюються складні ефіри:



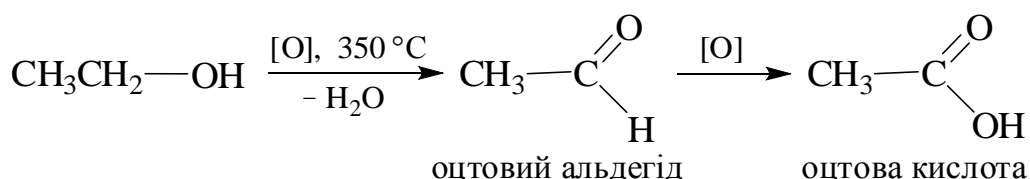
Реакція естерифікації відбувається за наявності каталізаторів (H₂SO₄, H₃PO₄, BF₄ і т. ін.) у рідкій фазі або Al₂O₃ – в газовій. Методом помічених атомів (ізоотоп ¹⁸O в R¹⁸OH) встановлено, що в реакції естерифікації молекула води завжди утворюється під час відщеплення групи ОН від кислоти та атома Н від спирту.

За наведеною схемою складні ефіри одержуються і під час взаємодії спиртів з мінеральними кисневмісними кислотами:

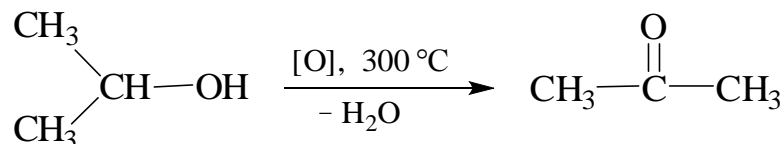


Окиснення спиртів. Під час окиснення спиртів за допомогою KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 або O_2 за наявності міді утворюються альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

Первинні спирти утворюють альдегіди. Останні в умовах реакції здатні окиснюватись до відповідних кислот:

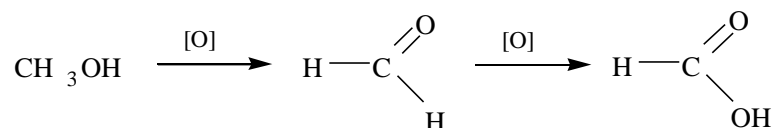


Вторинні спирти утворюють кетони:



Третинні спирти в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку C—C у β -положенні до гідроксильної групи.

Слід відзначити, що під час потрапляння метанолу до організму людини відбувається проходження, так званого **летального синтезу**:

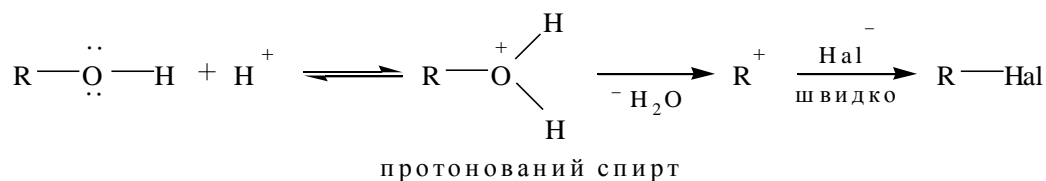


У крові метиловий спирт повільно окиснюється з утворенням більш токсичних метаболітів – формальдегіду і мурашиної кислоти, останні призводять до порушення окиснювальних процесів в організмі, гіпоксії, ацидозу та дефіциту вітамінів (в першу чергу C і B_1). Найбільш чутливі до метанолу є зоровий нерв і сітківка ока. Як протиотруту використовують розчин лактату натрію або етанол.

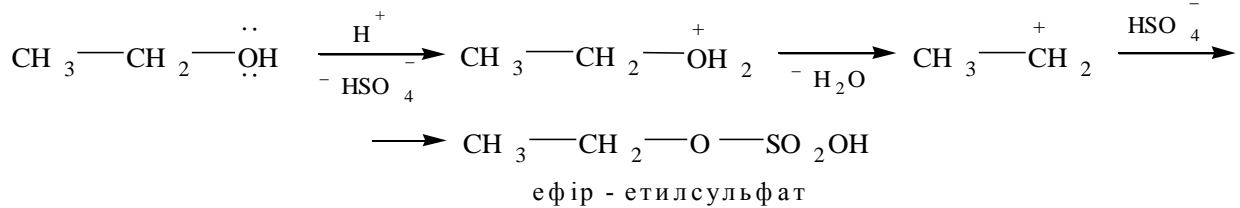
10.1.4.2. Реакції з розщепленням C—O -зв'язку

Заміщення гідроксильної групи галогеном. Заміщення HO -групи може відбуватися під час дії на спирти як газоподібних галогеноводнів або їх водних розчинів, так і галогенангідридів неорганічних кислот PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 тощо. Із спиртів найлегше вступають у реакції третинні, як правило, за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$, найважче – первинні за механізмом $\text{S}_{\text{N}}2$.

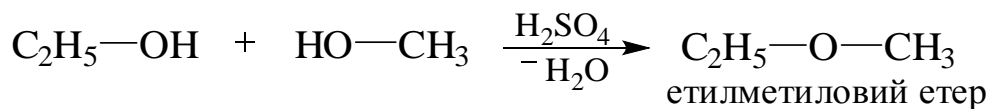
Реакція за $\text{S}_{\text{N}}1$ -механізмом відбувається через стадію, що визначає швидкість протонування спирту й утворення карбокатиона, з яким і взаємодіє нуклеофільний галоген:



Взаємодія з сульфатною кислотою. Під час взаємодії спиртів, особливо первинних, із сульфатною кислотою утворюються відповідні складні ефіри вже на холоді. При цьому, на відміну від одержання складних ефірів (естерів) за участю нітратної кислоти, спостерігається розщеплення C–O-зв’язку в молекулі спирту:



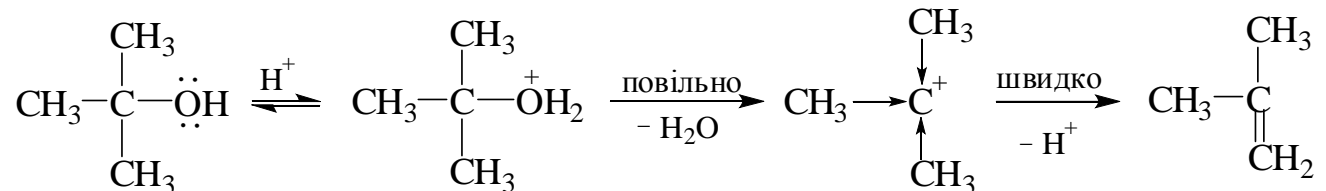
Утворення етерів. Одержання етерів відбувається за наявності кислотних каталізаторів за відносно невеликих температур:



Найлегше етери синтезуються з первинних спиртів, важче реакція відбувається з вторинними і третинними спиртами, оскільки вони здатні в умовах процесу дегідратуватися до алкенів.

Дегідратація спиртів. Під час дегідrataції спиртів отримують алкени та алкадієни.

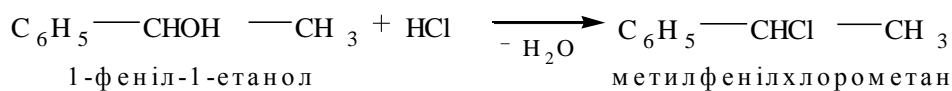
Легше дегідратуються третинні спирти, потім вторинні, далі первинні, за механізмом E1 або E2, аналогічно реакції дегідрогалогенування. Так, дегідратація третинного спирту відбувається за механізмом E1:



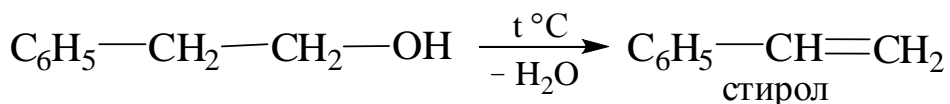
Одержання того або іншого алкену під час дегідrataції визначається стабільністю проміжних карбокатионів і термодинамічною стабільністю розгалужених алкенів.

Дана реакція є прикладом **внутрішньомолекулярної дегідrataції**, поряд з якою існує і **міжмолекулярна дегідrataція**, прикладом якої є утворення етеру.

За хімічним характером **ароматичні спирти** подібні до аліфатичних. Відмінності між ними пов’язані із впливом бензольного ядра і характерні лише для α- і β-ароматичних спиртів. Так α-спирти відносно легко вступають у реакції нуклеофільного заміщення:



β-Спирти легко дегідратуються до алкенаренів:



10.2. Ненасичені одноатомні спирти

Ненасиченими називаються такі спирти, в яких гідроксильна група сполучена з ненасиченим вуглеводневим залишком. До цих спиртів належать усі сполуки, в молекулах яких існує подвійний або потрійний зв'язок (зв'язки), а також їх комбінування. Назви спиртів даного типу за замісничковою **номенклатурою IUPAC** складаються з назви вуглеводневої частини і закінчення – ол. Збережено також багато тривіальних назв (табл. 10.2).

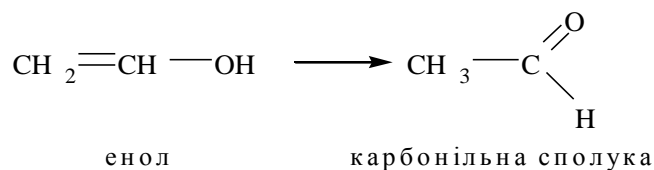
Таблиця 10.2

Одноатомні ненасичені спирти

Сполука	Номенклатура IUPAC	
	Замісничкова	Радикало-функціональна (раціональна)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	Етенол	Вініловий спирт
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропен-1-ол	Аліловий спирт
$ \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH} & =\text{CH}_2 \\ & & & \\ & \text{OH} & & \end{array} $	3-Бутен-2-ол	Метилвінілметанол
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропін-1-ол	Пропаргіловий спирт
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\ \text{CH}_2 & =\text{CH} & -\text{C} & \equiv\text{C} & -\text{C} & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & & \end{array} $	2-Метил-5-гексен-3-ін-2-ол	Диметилвінілацетиленілметанол

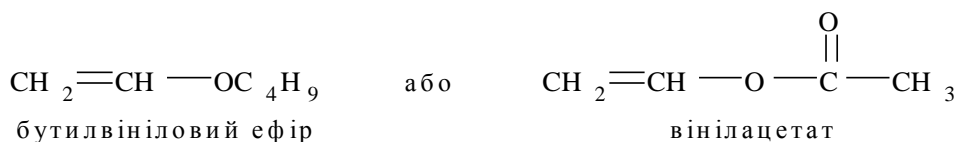
Для одержання одноатомних ненасичених спиртів застосовують ті самі методи, що і для насичених, додаючи метод добування кратного зв'язку. За хімічними властивостями вони нагадують як спирти, так і ненасичені вуглеводні.

Вініловий спирт – найпростіший представник, у вільному стані не існує і під час утворення, наприклад, в процесі гідратації ацетилену, ізомеризується в оцтовий альдегід унаслідок кето-енольної таутомерії (правило Ельтекова):

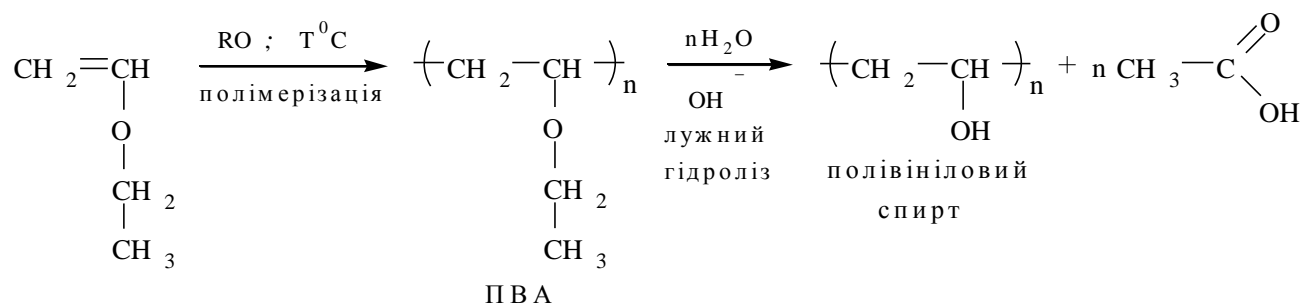


Правило Ельтекова. Вінілові спирти з OH-групою біля подвійного зв'язку нестійкі і швидко ізомеризуються в стійкіші карбонільні сполуки.

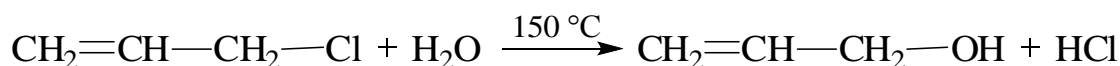
Етери й складні ефіри вінілового спирту стабільніші та застосовуються для одержання полімерів:



Полівініловий спирт одержують з вінілацетату. Спочатку полімеризують вінілацетат до полівінілацетату (ПВА), який потім за допомогою лужного гідролізу перетворюють у полівініловий спирт:

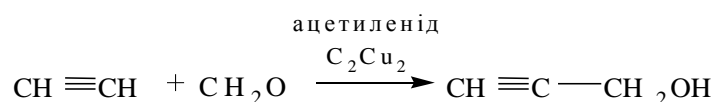


Аліловий спирт добувають шляхом гідролізу хлористого алілу за наявності 5 %-го розчину NaOH:



З алілового спирту одержують гліцерин, акролеїн, акрилову кислоту. Ефіри алілового спирту застосовують для виготовлення пластичних мас, а також у парфумерії.

Пропаргіловий спирт отримують з ацетилену під час приєднання до нього формальдегіду за реакцією Реппе:

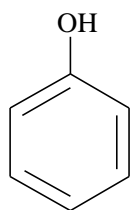


Пропаргіловий спирт широко використовується в органічному синтезі.

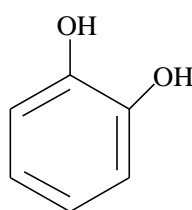
10.3. Феноли

Фенолами називають сполуки, що містять гідроксильну групу OH, безпосередньо сполучену з бензольним ядром:

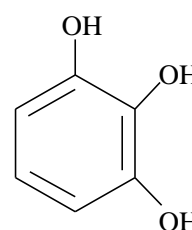
Залежно від кількості гідроксильних груп розрізняють одно-, дво-, три- та поліатомні феноли:



одноатомний
(фенол)

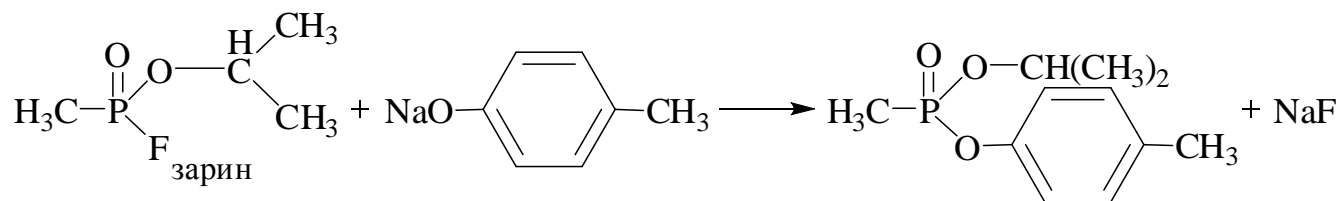


двоатомний
(пірокатехін)



триатомний
(пірогалол)

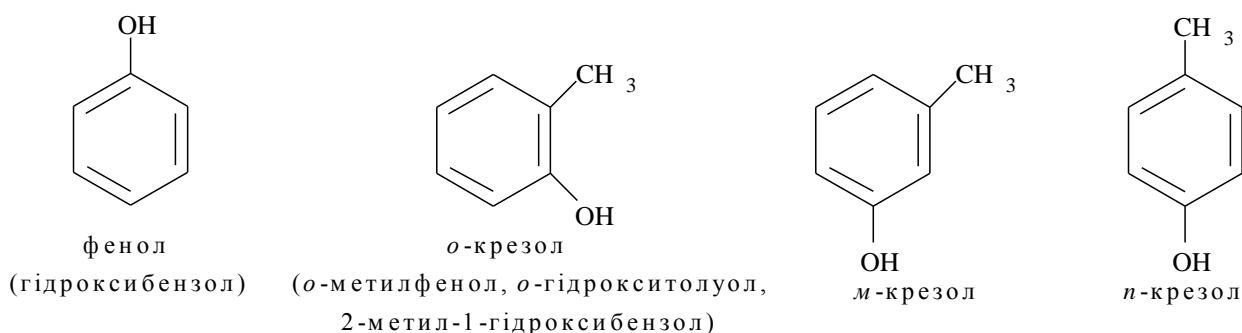
Спиртові розчини фенолятів або крезолятів лужних металів застосовуються під час дегазації ОР нервово-паралітичної дії, наприклад, **зарину**:



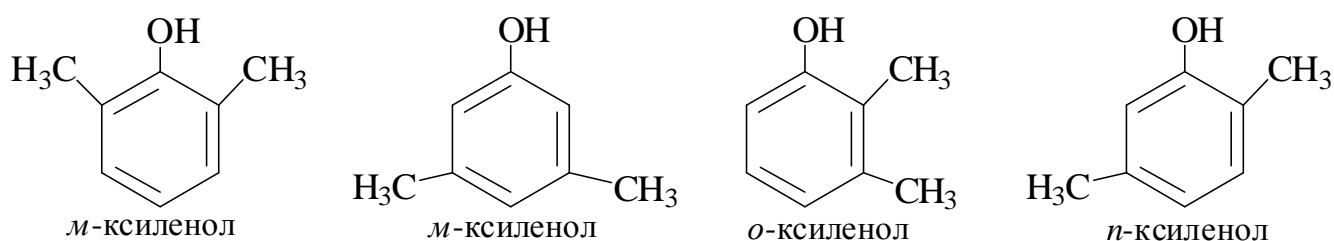
Реакція зарину з крезолятами відбувається настільки легко, що навіть сухі крезоляти розкладають пароподібний зарин. Ця властивість використовується для знищення ОР, які були адсорбовані одягом, за допомогою дегазаційних пакетів.

10.3.1. Номенклатура та ізомерія

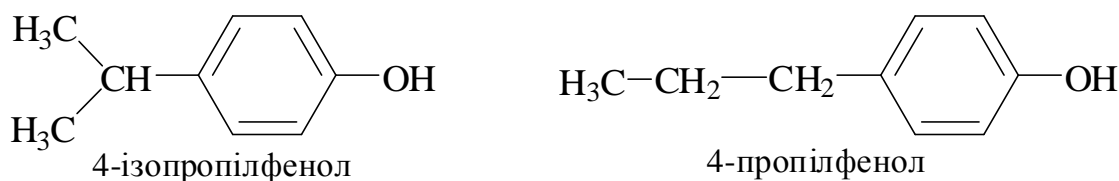
За замісновою **номенклатурою ІУРАС** назви фенолів утворюють з назв відповідних аренів із додаванням префікса **гідрокси-** або із закінченням – **ол**. Як основи назв гомологів фенола частіше використовують слово – **фенол**. Нумерацію атомів Карбону в ароматичному ядрі починають з атома, біля якого знаходиться НО-група. Разом із тим багато фенолів зберегли тривіальні назви:



Структурна ізомерія фенолів зумовлена ізомерією положення замісників, наприклад, *o*-ксиленол та *m*-ксиленол:



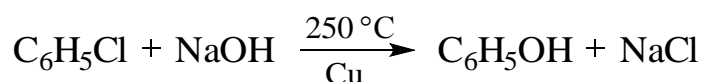
Однак можливий і другий варіант, коли ізомерія викликана структурними змінами замісників. Наприклад, 4-пропілфенол та 4-ізопропілфенол або 4-етил-3-метилфенол та 3,4,5-триметилфенол:



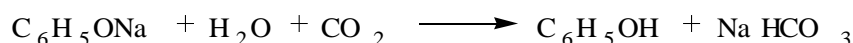
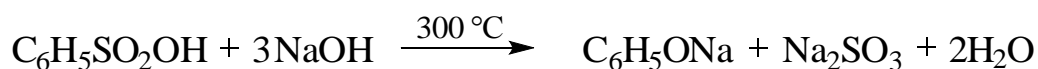
10.3.2. Методи одержання

Фенол був уперше виділений з кам'яновугільної смоли Ф. Рунге (1834 р.), який дав йому назву – карболова кислота. Разом із методом добування фенолу з кам'яновугільної смоли, існує декілька синтетичних способів одержання одноатомних фенолів, які мають промислове значення.

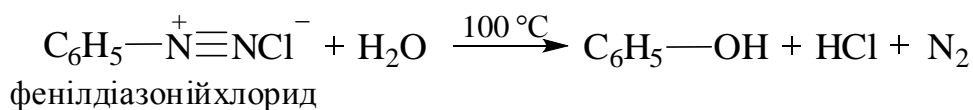
Гідроліз ароматичних галогеновмісних сполук. Реакція нуклеофільного заміщення хлору в хлорбензолі відбувається у жорстких умовах і за наявності міді:



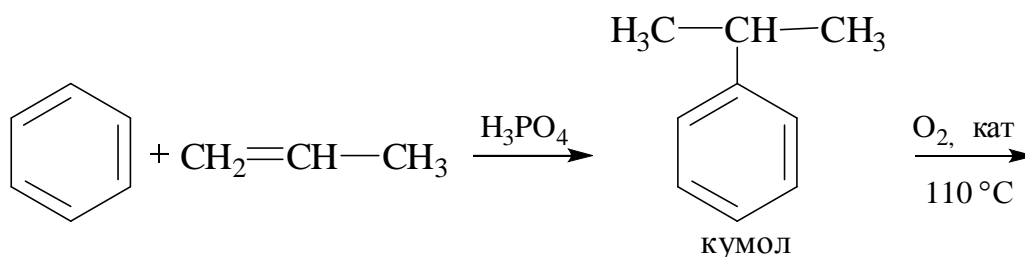
Реакція лужного сплавлення сульфокислот. Реакція нуклеофільного заміщення сульфогрупи гідроксильною відбувається в результаті взаємодії твердого гідроксиду натрію з аренсульфоною кислотою з одержанням феноляту натрію, який під дією кислоти перетворюється у фенол:

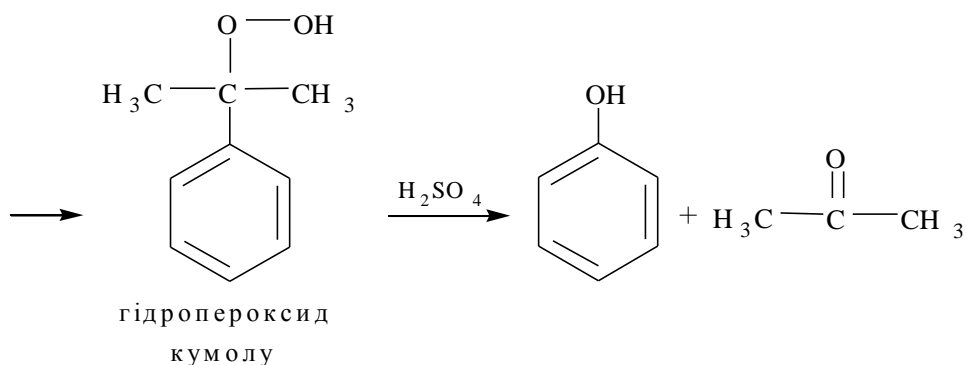


Розкладання солей діазонію. Під час нагрівання водних розчинів солей діазонію добувають феноли:



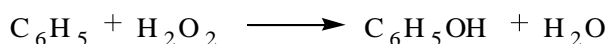
Кислотне розщеплення гідропероксиду кумолу. Алкілюванням бензолу пропіленом отримують кумол. Останній окиснюють молекулярним киснем за наявності каталізатора до відповідного гідропероксиду, який під дією розведеної сульфатної кислоти розкладається на кінцеві фенол і ацетон унаслідок таких перетворень:





Кумольний метод одержання фенолу вважається одним із найекономічніших, оскільки поряд із фенолом утворюється й ацетон.

Гідроксилювання бензолу. Під дією пероксиду Гідрогену можливе пряме гідроксилювання бензолу за наявності солей Cu (II), Fe(II), Ti (III):



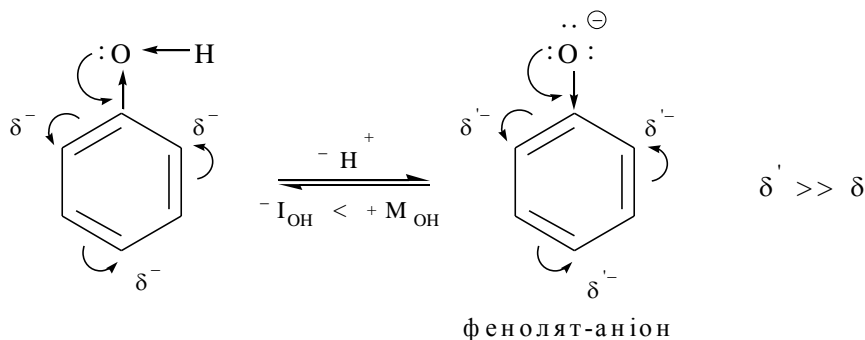
Одноатомні феноли – прозорі рідини або кристалічні речовини, часто забарвлені в рожево-червоні кольори завдяки їх окисненню. Феноли – полярні речовини з дипольним моментом $\mu = 1,5\text{--}1,6$ D. Розчинність фенолів у воді мала, їх температури кипіння відносно великі внаслідок існування міжмолекулярних водневих зв'язків. Це отрути, і в разі потрапляння на шкіру феноли викликають опіки.

10.3.3. Хімічні властивості

На відміну від спиртів, для яких характерні реакції з розщепленням як O–H-зв'язку (кислотні властивості, утворення складних ефірів, окиснення і т. ін.), так і C–O-зв'язку (реакції нуклеофільного заміщення, дегідратації, перегрупування) фенолам більш притаманні реакції електрофільного заміщення у бензольному ядрі, що активоване електронодонорною гідроксильною групою.

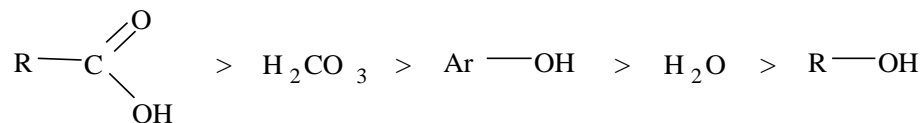
10.3.3.1. Реакції фенольного гідроксилу

Кислотні властивості. Завдяки спряженню пари електронів атома гідроксильного Оксигену з π -електронною системою бензольного кільця (p- π -спряження), електронна густина Оксигену зміщується до бензольного ядра і підсилює його електронодонорні властивості, незважаючи на негативний I-ефект OH-групи. При цьому O–H-зв'язок стає полярнішим, що сприяє його іонізації з утворенням протона і фенолят-аніона:

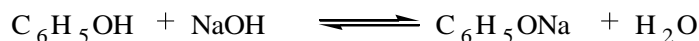


У фенолят-аніоні негативний заряд атома Оксигену значно делокалізований (стабілізований резонансом), що підвищує його стійкість.

Як кислоти, феноли сильніші, ніж вода і спирти, але слабші, ніж карбонатна кислота і карбонові кислоти:

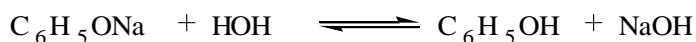


Тому феноли взаємодіють не тільки з натрієм, але і, на відміну від спиртів, з сильними основами – лугами:



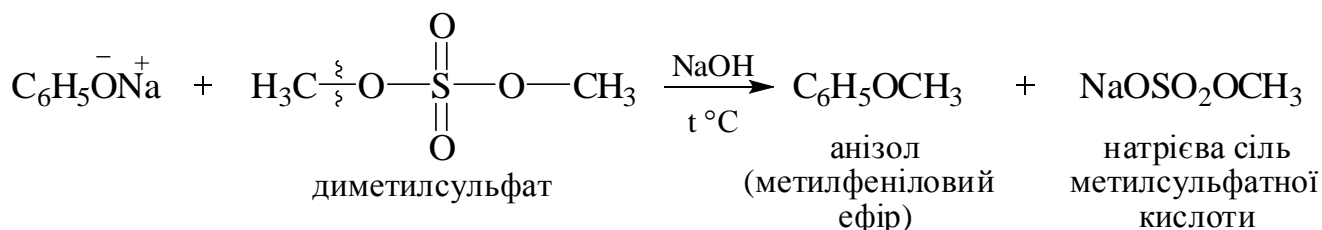
Із слабкими основами на зразок гідрокарбонатів лужних металів феноли не взаємодіють.

Феноляти лужних металів аналогічно солям сильних основ і слабких кислот легко гідролізуються водою, і їх водний розчин виявляє сильнолужну реакцію:

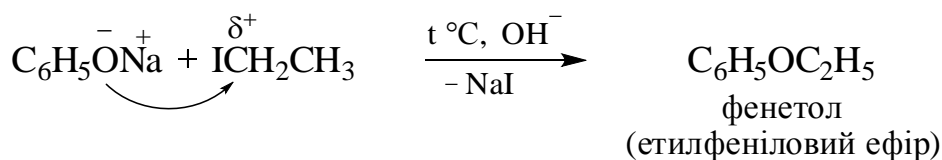


Кислотність фенолів залежить від природи замісника в ядрі. Електронноакцепторні замісники збільшують кислотність, тому що, наприклад, NO₂-група значно стабілізує фенолятний аніон і сприяє утворенню Н⁺, а електронодонорні замісники зменшують, тому що зменшується зміщення електронів зв'язку О–Н до атома Оксигену, що утруднює відрив протона:

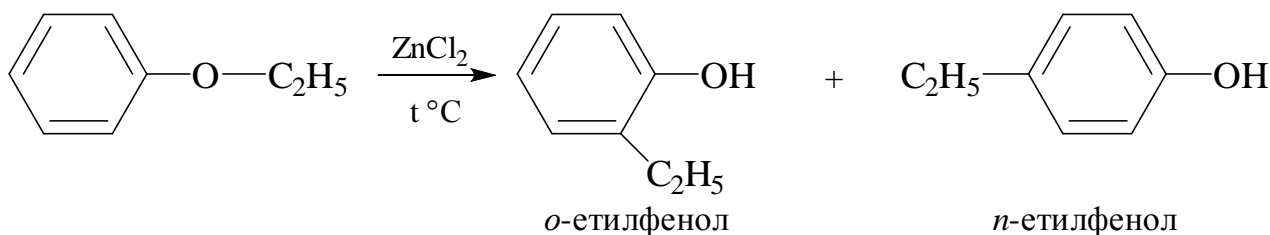
Алкілювання гідроксильної групи (О-алкілювання). Феноляти під час алкілювання утворюють етери:



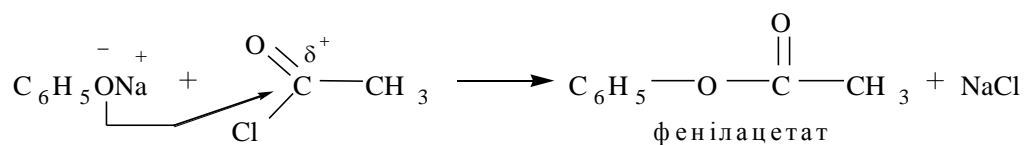
Ефіри фенолу добувають також реакцією Вільямсона:



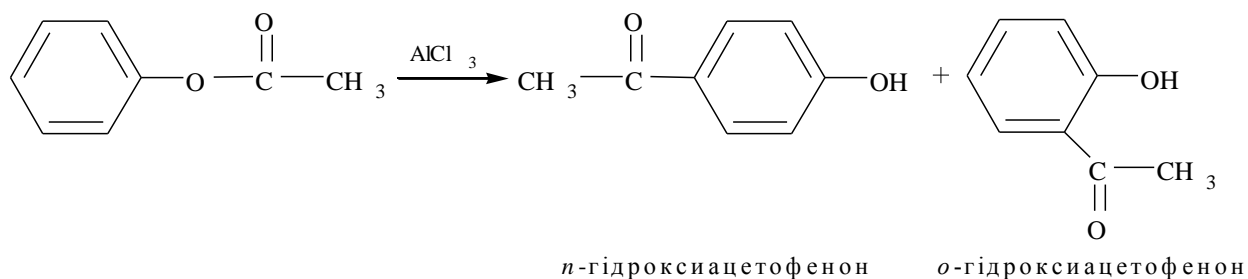
За наявності сполук на зразок кислот Льюїса ефіри фенолів здатні до ізомеризації в алкіл-феноли:



Ацилювання гідроксильної групи (О-ацилювання). Ацилювання фенолів або фенолятів хлорангідрідами карбонових кислот за наявності луку або піридину спричиняють утворення складних ефірів:



Аналогічно ефірам фенолів для їх складних ефірів характерне перегрупування за наявності кислот Льюїса з міграцією ацильної групи в ядро:



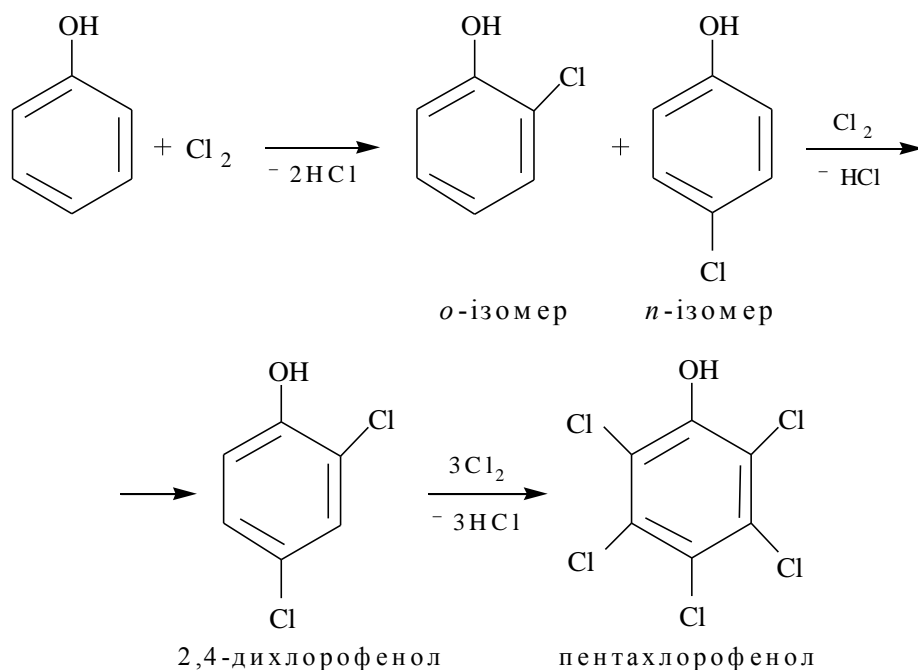
Міграція ацильної групи в *o*- або *n*-положення залежить, головним чином, від температури, а також від природи розчинника і каталізатора. При цьому за низьких температур (25 °С) утворюються *n*-ізомери, а за високих (160 °С) *o*-ізомери.

10.3.3.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі

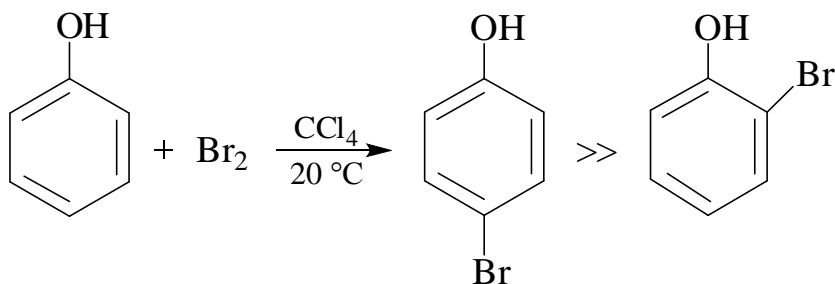
У зв'язку з тим, що гідроксильна група або аніон атома кисню особливо сильні *o*- і *n*-орієнтанти електродонорної дії, реакції електрофільного заміщення для фенолів відбуваються відносно легко.

Галогенування. Галогенування фенолів може відбуватися без каталізаторів, і природа кінцевого продукту залежить від умов реакції.

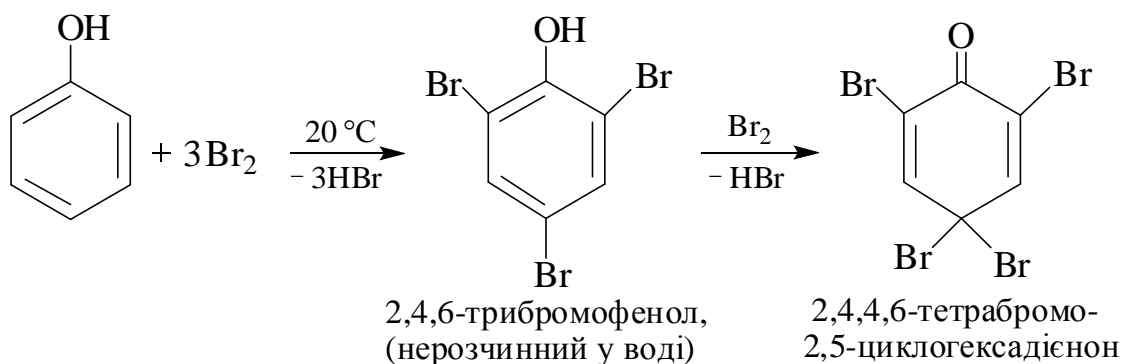
Так, у неводних середовищах хлорування фенолу проходить за схемою:



Ще легше фенол бромуються, і залежно від природи розчинника утворюються *n*-ізомери (розчинник діоксан) та *o*-ізомери або дибромопохідні, наприклад:

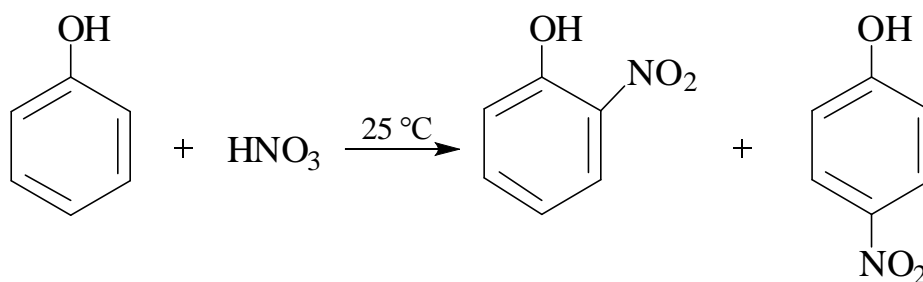


Під час бромовання фенолу бромною водою реакція відбувається настільки швидко, що трибромфенол виникає практично відразу, у випадку надлишку броду процес проходить далі з утворенням неароматичного циклічного кетону:

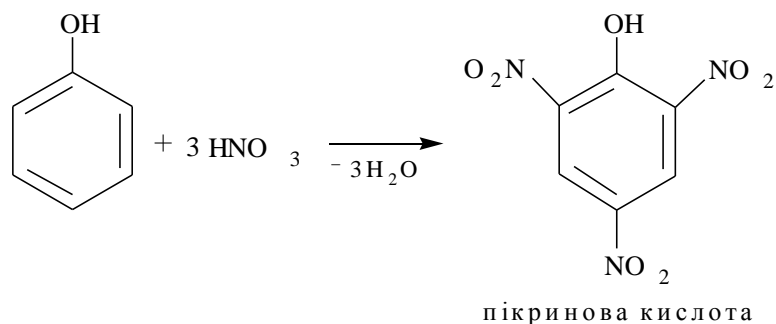


Йод безпосередньо феноли не йодує, для проведення цієї реакції необхідно застосовувати окисники (H₂SO₄, H₂O₂ та ін.) для зв'язування сильного відновника HI, який здатний відновлювати йодофенол до фенолу.

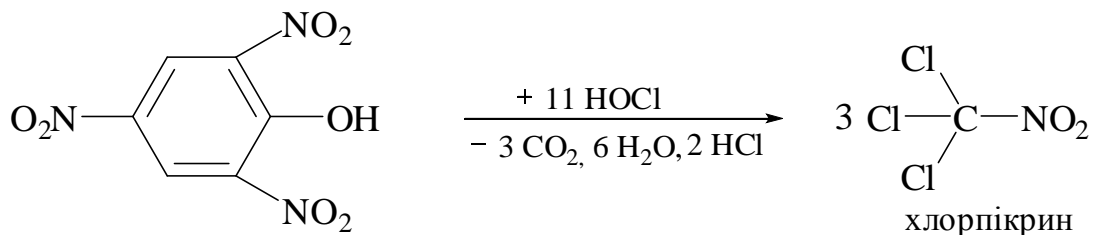
Нітрування. Залежно від концентрації нітратної кислоти під час нітрування фенолу утворюються різні похідні. Так, застосовуючи розведену HNO₃, одержують *o*- і *n*-ізомери нітрофенолів:



Нітрування фенолу концентрованою HNO₃ легко утворює тринітрофенол (пікринову кислоту):

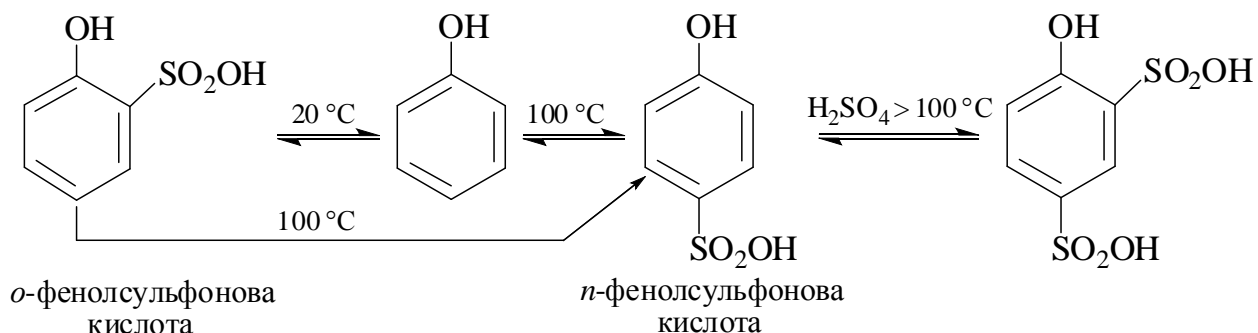


Пікринова кислота під час взаємодії з гіпохлоритами розкладається з утворення хлорпікрину:



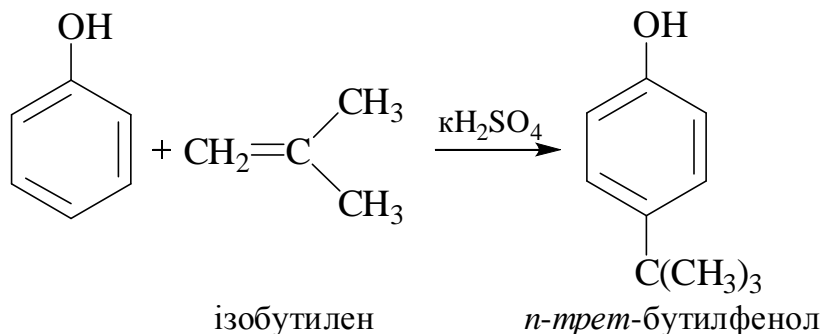
Пікринову кислоту та її солі, пікрати, використовують як вибухові речовини.

Сульфування. Сульфування фенолу значною мірою залежить від температури. Так за кімнатної температури утворюється в основному *o*-, а за високих (100 °C) *n*-ізмери:

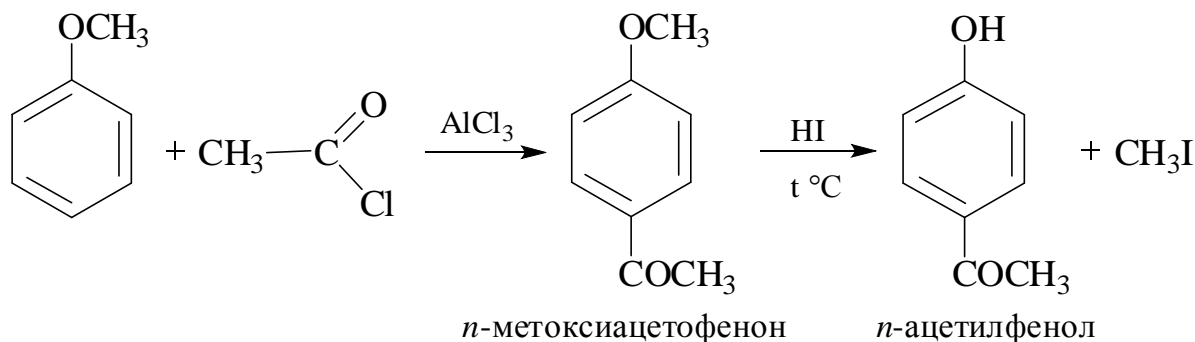


Нагрівання *o*-ізомеру до високих температур сприяє його перегрупуванню в *n*-ізомер.

Алкілювання (С-алкілювання). Алкілювання фенолів спиртами або алкенами за наявності каталізаторів (H₂SO₄, H₃PO₄, BF₃ та ін.) легко відбувається з утворенням відповідних алкілфенолів.

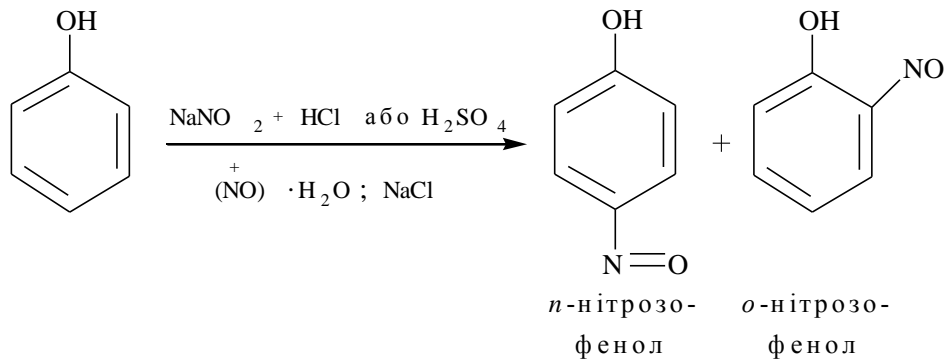


Ацилювання (С-ацилювання). Частіше ацилюють галогенангідрідами або ангідридами карбонових кислот не феноли, а їх ефіри, наприклад:

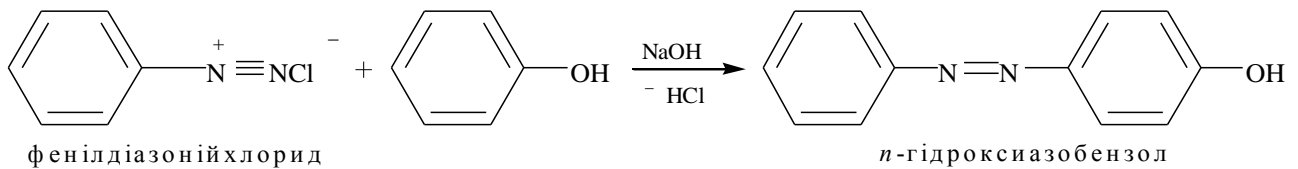


Гідроксильну групу з ефірної після ацилювання відновлюють дією концентрованої йодоводневої кислоти.

Нітрузування. Нітрузофеноли одержують прямим нітруванням фенолів нітритною кислотою:

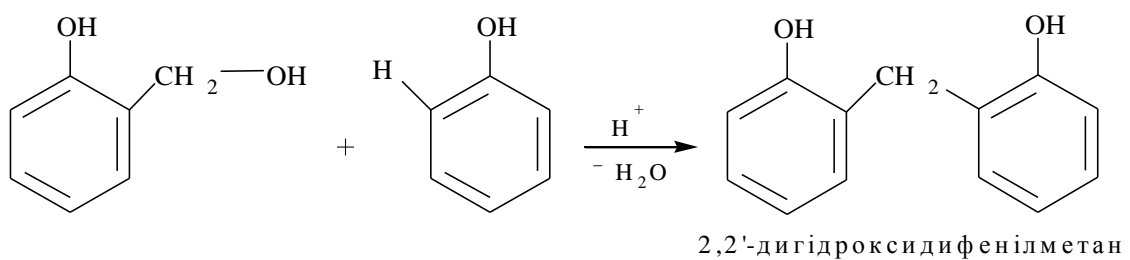


Азосполучення. Фенол, і особливо фенолят-аніони взаємодіють із солями діазонію з утворенням азосполук:

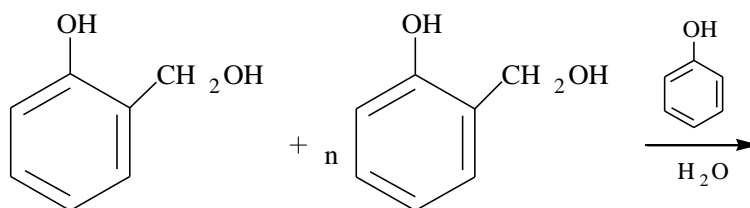


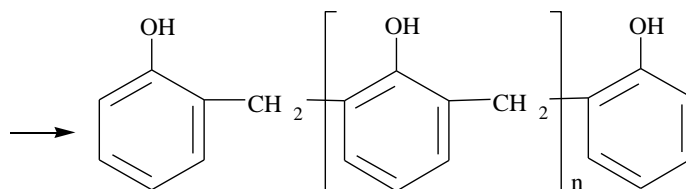
Гідроксиметилування (утворення ФФС). Гідроксиметилування фенолів належить до процесу одержання фенолформальдегідних смол (ФФС), які широко застосовуються у вигляді клеїв, лаків, емалей або технічних виробів типу текстоліту, гетинаксу тощо.

Реакція поліконденсації фенолу з альдегідами відбувається за наявності кислот або основ. Каталітична дія кислоти полягає у протонуванні формальдегіду з утворенням реакційно здатного електрофілу, який заміщує атом Гідрогену в *o*- або *p*-положенні фенолу з утворенням гідроксиметилфенолу, який вступає в реакцію конденсації з молекулою фенола:



Зупинити реакцію на стадії одержання моно- або дигідроксиметилфенолів практично неможливо, і процес відбувається до утворення ФФС:

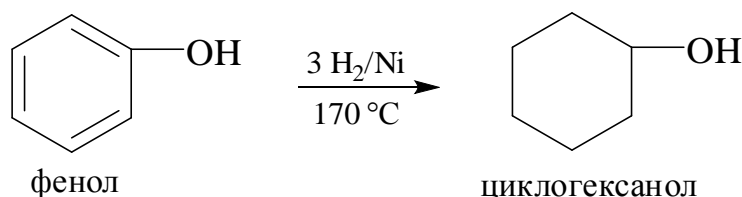




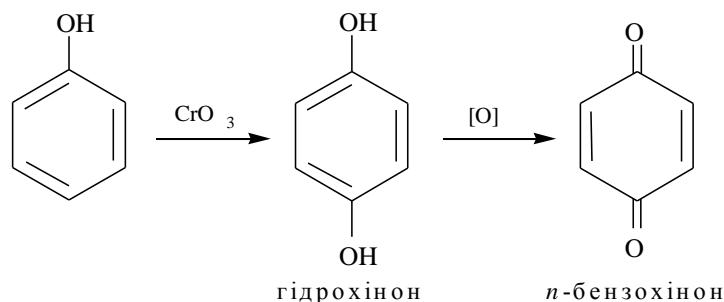
Їх можна застосовувати як основи для іонітів (іонообмінних смол), які до речі використовують для демінералізації води в польових хімічних лабораторіях.

10.3.3.3. Реакції відновлення і окиснення

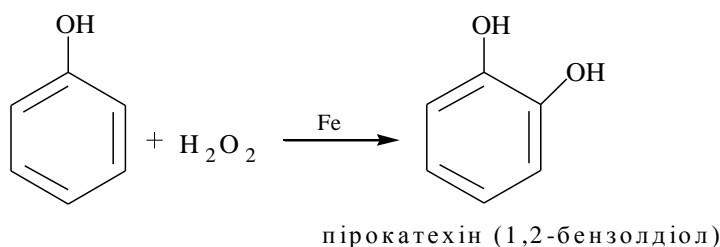
Каталітичне гідрування. Під час каталітичного гідрування феноли відновлюються до циклоalkanолів:



Реакція окиснення. Загалом феноли не стійкі до окиснення і залежно від природи окисника та умов реакції дають досить різні сполуки. Так, під час дії CrO_3 або хромової суміші ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4) вони перетворюються у *n*-бензохінон з утворенням проміжного гідрохінону:



Застосуванням пероксиду Гідрогену за наявності заліза замість сполук хрому отримують пірокатехін:



10.4. Екологічні питання

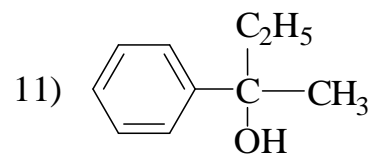
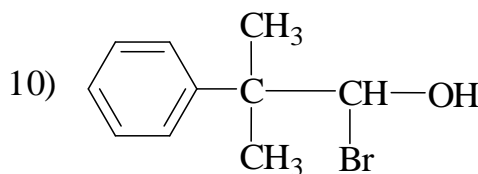
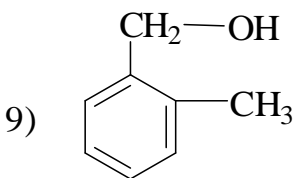
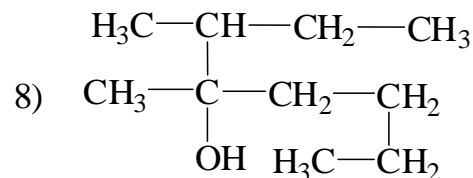
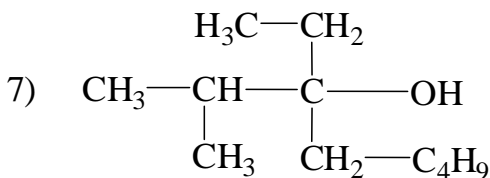
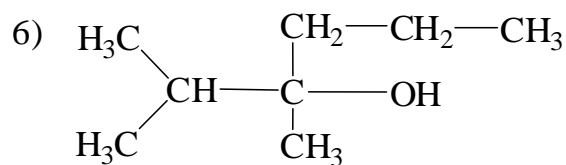
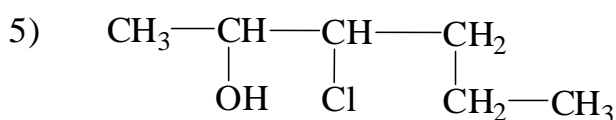
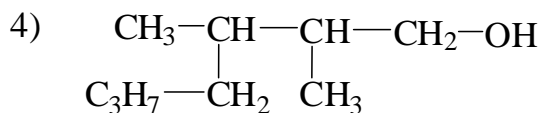
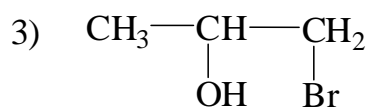
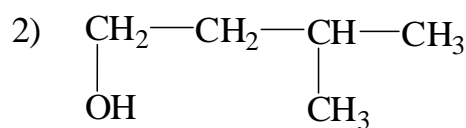
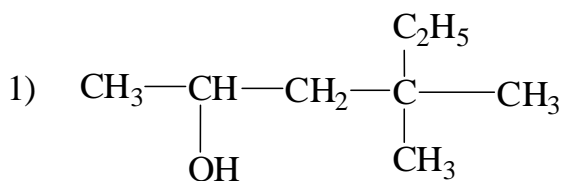
Екологічні питання хімії спиртів і фенолів пов'язані з їх виробництвом та використанням, наприклад, у синтезі естерів ортофосфатної та тіофосфатної кислот, які у великих кількостях використовуються як інсектициди. Серед інших токсичних сполук слід зазначити метанол, фенол та крезолі, які широко застосовуються в хімічній, нафтодобувній і нафтохімічній промисловості.

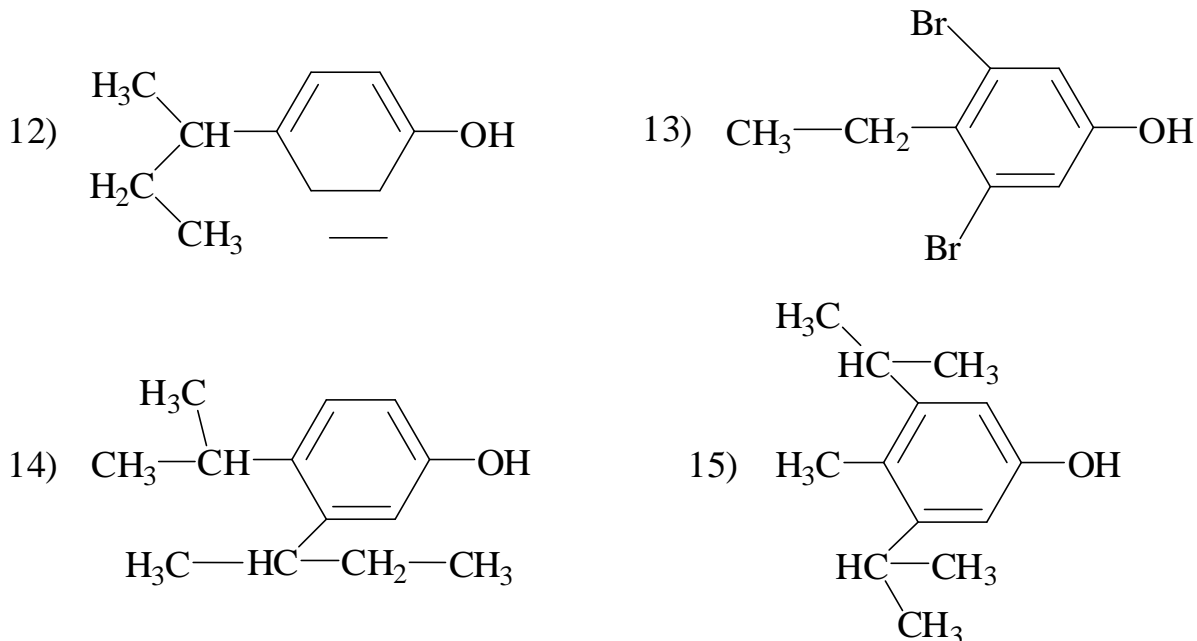
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

- 1) 1-бутанол;
- 2) 2,2-диметил-1-пропанол;
- 3) ізопропіловий спирт;
- 4) 2-метил-2-пропанол;
- 5) *трет*-бутиловий спирт;
- 6) 3-метилфенол;
- 7) *n*-ізопропілфенол;
- 8) 2,3,5-триметилфенол;
- 9) *o*-крезол;
- 10) 3-етил-5-пропілфенол;
- 11) ізобутанол;
- 12) пікринова кислота;
- 13) *n*-ацетилфенол;
- 14) анізол.
- 15) фенолят натрію.

2. Назвіть відповідні сполуки за замісничовою номенклатурою IUPAC:





3. Напишіть схеми реакцій одержання відповідних спиртів, використовуючи такі вихідні сполуки: пропен; хлористий аліл; хлоретан.

Напишіть схему одержання 2-бутанолу, використовуючи як вихідну сполуку оцтовий альдегід.

Здійсніть перетворення, використовуючи тільки неорганічні сполуки:

- ізобутиловий спирт \rightarrow *трет*-бутиловий спирт;
- метанол \rightarrow диметилкарбінол;
- 1-пропанол \rightarrow диізопропіловий етер;
- 1-бромпропан \rightarrow 2-метил-2-пентанол;
- етилен \rightarrow 2-етоксіетанол;
- брометан \rightarrow 2-бутанол;
- етанол \rightarrow 1-бутанол.

Напишіть схеми реакцій одержання фенолу, використовуючи такі вихідні сполуки: бензол; фенілдіазонійхлорид.

Розташуйте наведені сполуки за порядком зменшення кислотних властивостей:

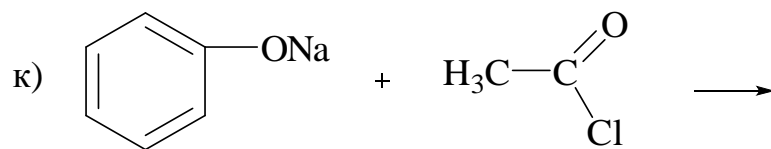
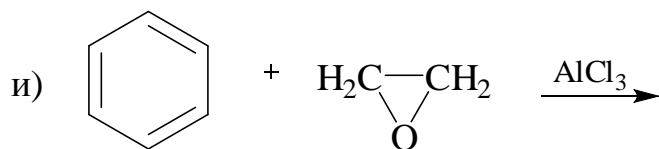
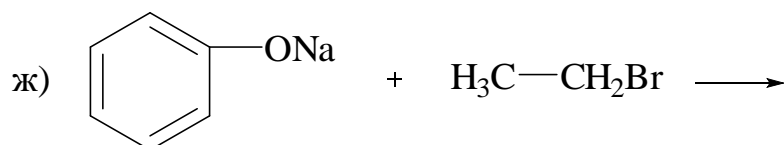
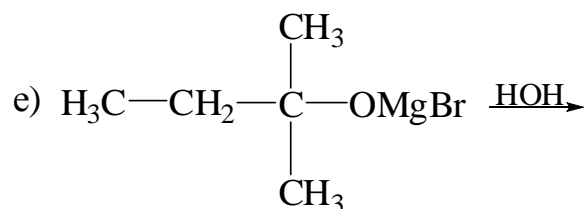
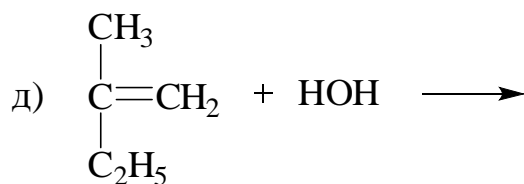
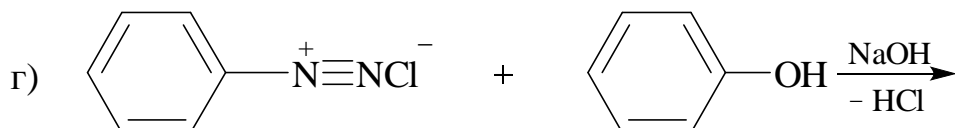
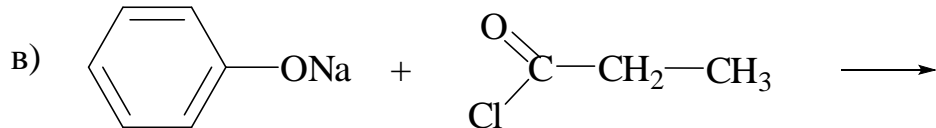
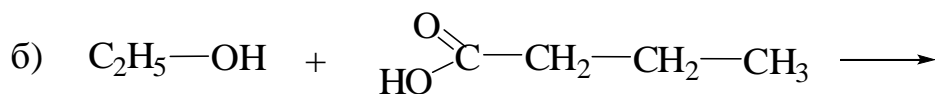
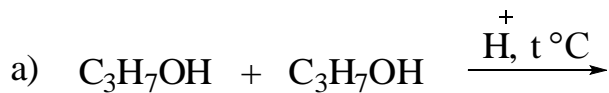
- фенол; вода; карбонатна кислота; етанол;
- тіофенол; етанол; фенол;
- n*-нітрофенол; бензиловий спирт; 2,4-динітрофенол; 2,4,6-тринітрофенол;
- n*-крезол; *n*-хлорофенол; *n*-метоксифенол; фенол; *n*-нітрофенол.

Відповідь обґрунтуйте.

Розташуйте наведені сполуки за порядком зростання реакційної здатності в реакції S_E :

- n*-нітрофенол; *n*-амінофенол; *n*-крезол; *n*-хлорофенол; 2,4,6-тринітрофенол;
- тіофенол; Ph—SH; фенол; *n*-амінотіофенол; *n*-нітрофенол.

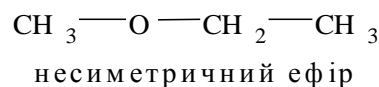
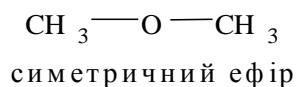
4. Напишіть кінцеві продукти, що утворюються в результаті взаємодії наведених вихідних сполук:



5. Напишіть схеми реакцій внутрішньомолекулярної та міжмолекулярної дегідратації 2-пентанолу.

11. Прості ефіри

Ефіри (етери) – це органічні сполуки, в молекулах яких два вуглеводневі залишки сполучені між собою за допомогою атома Оксигену, їх загальна формула R–O–R'. Залишки R і R' можуть бути однаковими (симетричні ефіри) або різними (несиметричні або змішані ефіри)



За **замісничовою номенклатурою IUPAC** їх називають за алканом, з яким сполучена алкокси група RO– (табл. 11.1). В основу назв ефірів покладена назва алкану з найбільшою довжиною вуглеводневого ланцюга. За **радикало-функціональною** номенклатурою назва ефірів утворюється з назви двох вуглеводневих залишків, перерахованих за алфавітом із суфіксом – **овий** і додаванням слова **ефір (етер)** (табл. 11.1).

Таблиця 11.1

Діалкілові ефіри (етери)

Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісничова	Радикало-функціональна
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	Метоксиметан	Диметилловий ефір
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	Метоксиетан	Етилметилловий ефір
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$	Етоксиетан	Діетилловий ефір
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$	2-Етоксипропан	Етилізопропіловий ефір
$\text{CH}_3\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_3$	2-Метоксибутан	<i>втор</i> -Бутилметилловий ефір

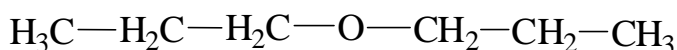
Назва алкоксигрупи, у свою чергу, складається з назви залишку і закінчення – **окси** (табл. 11.2).

Таблиця 11.2

Залишки ефірів (етерів)

Формула	Алкоксигрупа
$\text{CH}_3\text{O—}$	Метокси-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O—}$	Етокси-
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O—}$	Пропокси-
$(\text{CH}_3)_3\text{CO—}$	<i>трет</i> -Бутокси-
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O—}$	Пентилокси-
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O—}$	Гексилокси-
$\text{CH}_2=\text{CHO—}$	Вінілокси-
$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{O—}$	Алілокси-

Ізомерія ефірів залежить від структурної ізомерії вуглеводневих груп і положення атома Оксигену в молекулі.



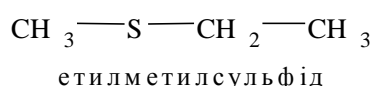
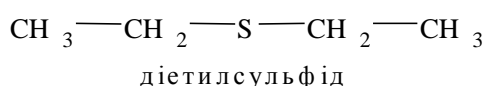
дипропіловий ефір
1-пропоксипропан



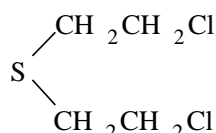
бутилетиловий ефір
1-етоксибутан

Перші два члени гомологічного ряду $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ і $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – газоподібні речовини, решта – безбарвні, леткі й горючі рідини із специфічним запахом, легші за воду. Вищі етери, починаючи від $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{O}$ – тверді речовини. Температури кипіння ефірів нижчі, ніж температури кипіння спиртів, із яких вони добуті. Це пояснюється відсутністю водневих зв'язків між їх молекулами та неможливістю утворення асоціатів. Унаслідок чого вони практично не розчиняються у воді та мають досить низкі температури кипіння (ефіри легкіші, ніж спирти). Наприклад, диметиловий ефір має $T_{\text{кип.}} = -23,7^\circ\text{C}$, а його структурний ізомер етанол $+78^\circ\text{C}$. Діетиловий ефір, молекулярна маса якого більша, ніж етанолу, має температуру кипіння $+34,6^\circ\text{C}$.

До тіоаналогів простих ефірів належать **сульфіди (тіоефіри)** загальної формули $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$. Наприклад:



Яскравим представником сульфідів є отруйна речовина шкірноаривної дії **іприт** (2,2'-дихлордіетилсульфід):

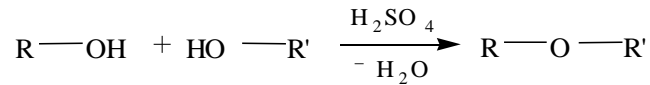


У випадку контакту шкіри з рідким іпритом почервоніння шкіри спостерігається за щільності зараження $0,01 \text{ мг/см}^2$, маленькі пухирці утворюються за щільності $0,1-0,15 \text{ мг/см}^2$, а великі – за $0,5 \text{ мг/см}^2$. Смертельна токсодоза за шкірної резорбції $\text{LD}_{50} = 70 \text{ мг/кг}$. Смертельна токсодоза за перорального потрапляння в організм $\text{LD}_{50} = 1-2 \text{ мг/кг}$.

11.1. Методи одержання

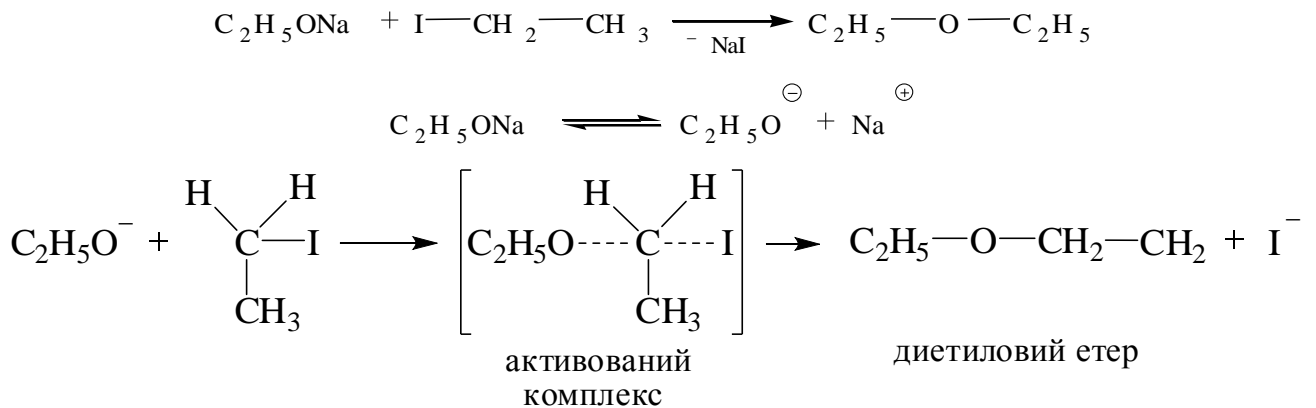
До основних методів одержання ефірів належать дегідратація спиртів, алкілювання їх алкоголятів, приєднання спиртів до ненасичених вуглеводнів.

Межмолекулярна дегідратація спиртів. Дегідратація застосовується в основному для первинних спиртів:

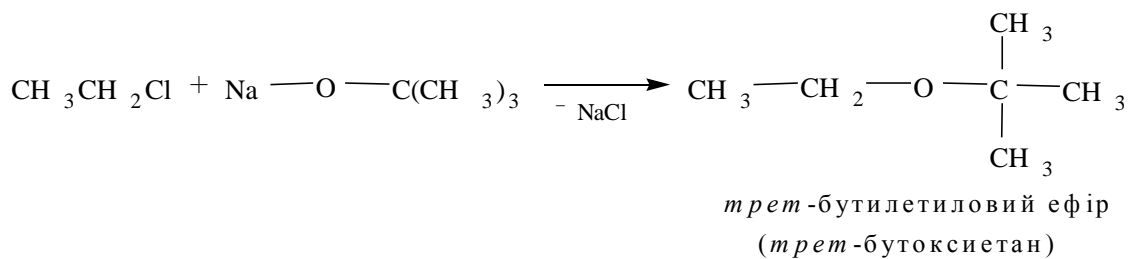


В органічних реакціях часто використовують суміші спирту з сульфатною кислотою.

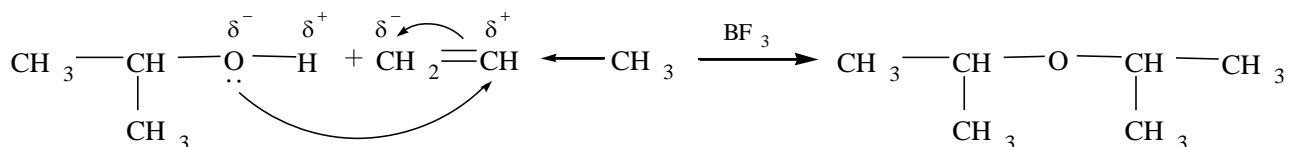
Одержання з галогеналкілів (реакція Вільямсона). Для алкоголятів первинних спиртів і первинних галогеналкілів реалізується механізм S_N2:



За наявності алкоксид-аніонів, що є сильними основами, може відбуватися відщеплення галогеноводню з утворенням алкену. Найлегше таке відщеплення відбувається для третинних галогеналкілів, важче для вторинних тощо. Тому під час синтезу змішаних ефірів доцільніше використовувати первинні галогеналкіли та алкоголяти третинних спиртів, що дозволить звести кількість алкену до мінімуму:

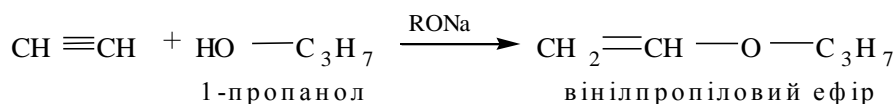


Приєднання спиртів до алкенів. Під час каталітичного приєднання спиртів до алкенів за наявності кислот Льюїса напрям приєднання спиртів відповідає правилу Марковникова:



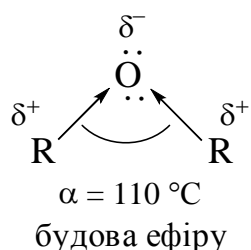
Так відбувається синтез діізопропилового ефіру, який використовується як антидетонатор для пального.

Приєднання спиртів до алкінів. Реакція приєднання спиртів до алкінів з утворенням вінілових ефірів:

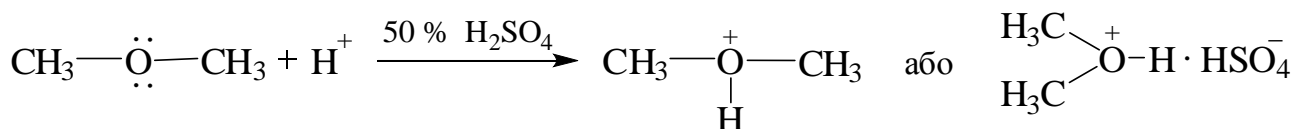


11.2. Хімічні властивості

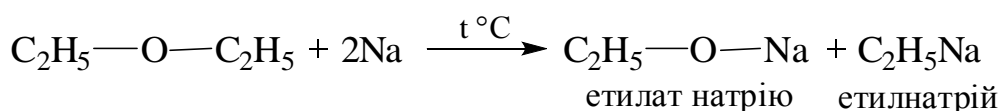
Ефіри вважаються сполуками з основними властивостями завдяки неподіленим n-елекtrонам атома Оксигену. Донорні властивості ефірів підсилюються алкільними групами (+I-ефект). Хімічні властивості ефірів, які вважаються досить інертними сполуками, пояснюються особливостями їх будови:



Утворення оксонієвих сполук. За наявності сильних кислот синтезуються протоновані ефіри (оксонієві солі), завдяки чому ефіри розчиняються в концентрованій сульфатній (або хлоридній) кислоті:

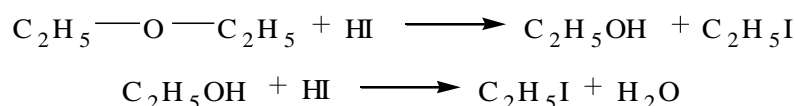


Розщеплення ефірів. Розщеплення під дією лужних металів. Під дією металічного натрію ефіри здатні під час нагрівання розщеплюватися на алкогольяти та алкілнатрій:

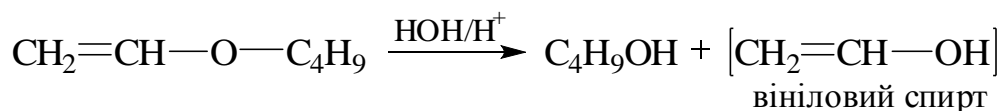


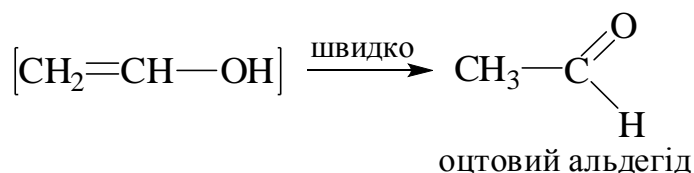
Ще легше взаємодіють з ефірами калій і особливо літій.

Розщеплення під дією кислот (ацидоліз). Концентровані кислоти (HBr, H₂SO₄ і особливо HI) вже за кімнатної температури розщеплюють ефіри, причому реакція може відбуватися далі з утворенням галогеналкілу або відновленого алкану як кінцевого продукту:

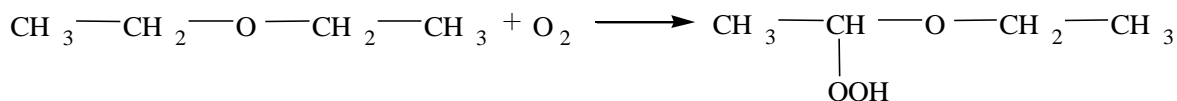


Ненасичені ефіри не такі стійкі, як насичені, і під дією розведених кислот відносно легко розщеплюються:

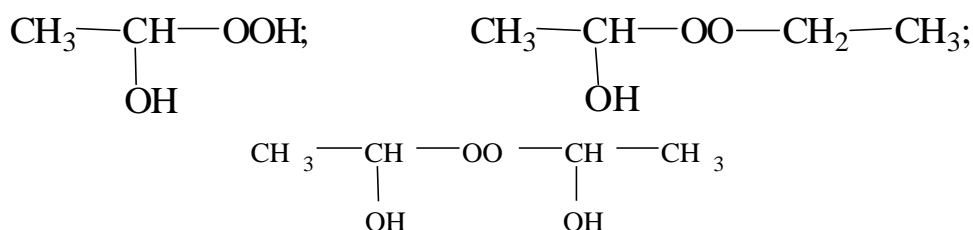




Окиснення ефірів. Більшість ефірів легко окиснюється під час контакту з киснем повітря, утворюючи гідропероксидні R-O-OH і пероксидні R-O-O-R сполуки. Це може призвести до вибухів у разі детонації (струсу). Найлегше окиснення відбувається в α-положенні відносно атома Оксигену:

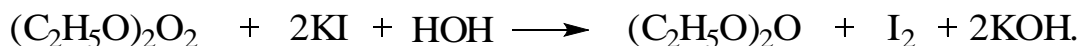


За умов тривалого зберігання утворюються, як правило, суміші пероксидних сполук різної будови:



Тому під час роботи з ефірами необхідно їх обов'язково перевіряти на наявність пероксидних сполук, додаючи розчин йодиду калію.

За наявності пероксидів йодид калію окиснюється з виділенням вільного йоду:



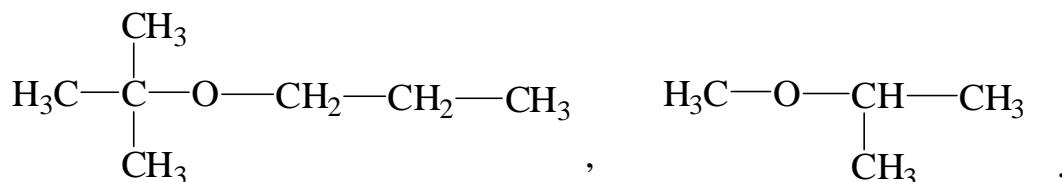
Якщо в ефірі є домішки пероксидних сполук, виникає жовте забарвлення, а якщо потім до суміші додати 1–2 краплі 0,5 %-го розчину крохмалю, виникає синє забарвлення, що свідчить про наявність у суміші вільного йоду.

Пероксидні сполуки руйнують (за рахунок відновлення) під час оброблення ефірів натрієм, солями заліза (II) або марганцю (II).

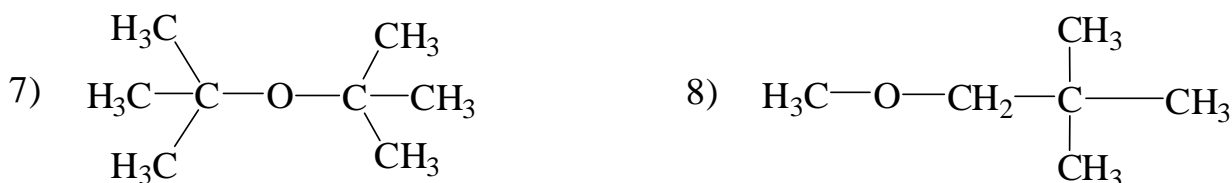
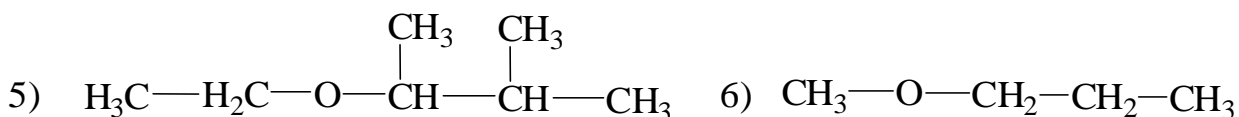
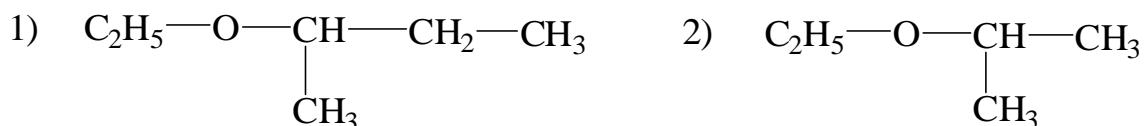
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:
 - 1) 2-метоксибутан;
 - 2) етоксиетан;
 - 3) метилфеніловий ефір;
 - 4) етилізопропіловий ефір;
 - 5) діетиловий ефір;
 - 6) 3-етоксигексан;
 - 7) диметиловий ефір;
 - 8) *втор*-бутилпропіловий ефір;
 - 9) 1-алілоксипропан;
 - 10) дивініловий ефір;
 - 11) метоксибутан;
 - 12) *трет*-бутилетиловий ефір.

Напишіть ізомери для наведених нижче сполук:



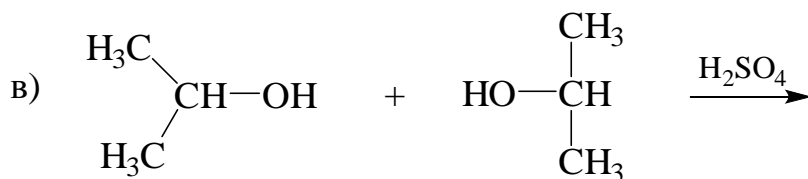
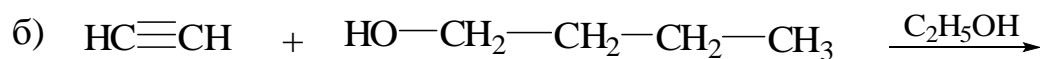
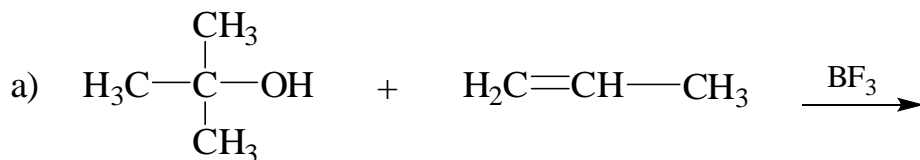
2. Назвіть відповідні сполуки за замісничковою та радикало-функціональною номенклатурою IUPAC:



3. Напишіть схеми реакцій одержання відповідних етерів, використовуючи такі вихідні сполуки: метанол, етиловий спирт, хлоретан.

Напишіть схему одержання етоксипропану, використовуючи як вихідну сполуку 1-бромпропан.

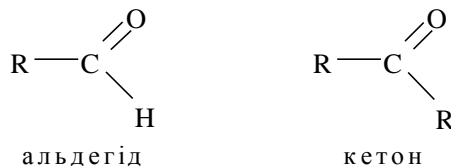
4. Напишіть кінцеві продукти, що утворюються в результаті взаємодії наведених вихідних сполук:



5. Яким чином виявляють наявність пероксидних сполук в ефірах?

12. Альдегіди та кетони

Альдегіди та кетони – це похідні вуглеводнів, в яких містяться одна або більше карбонільних груп C=O (оксогруп). Альдегідами називаються сполуки, в яких карбонільна група сполучена з вуглеводневим залишком і Гідрогеном, кетонами – якщо вона сполучена з двома вуглеводневими залишками (при цьому групу C=O називають ще кетогрупою):



Альдегіди та кетони аліфатичного ряду бувають насиченими та ненасиченими. Насичені альдегіди та кетони – це безбарвні рідини, крім метаналу, який за нормальних умов є газом. Вони характеризуються різким запахом. Температури їх кипіння нижчі, ніж спиртів, тому що для альдегідів і кетонів виявлення водневого зв'язку не характерне, причому кетони киплять за вищої температури, ніж альдегіди з однаковою кількістю атомів Карбону. Суміш 40 % формальдегіду (газ), 52 % води і 8 % метилового спирту називають формаліном, і використовують як дезинфікуючий засіб, а також як консервант для анатомічних препаратів.

За замісновою **номенклатурою IUPAC** альдегіди називають за назвою відповідного вуглеводню, додаючи закінчення – **аль**, а кетони – додаючи закінчення – **он** (табл. 12.1).

Таблиця 12.1

Аліфатичні альдегіди і кетони

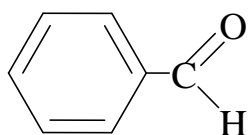
Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
1	2	3
Альдегіди		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Метаналь	Мурашиний альдегід або формальдегід
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Етаналь	Оцтовий альдегід або ацетальдегід
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Пропаналь	Пропіоновий альдегід
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Бутаналь	Бутиратний альдегід або масляний альдегід

1	2	3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	2-Пропеналь	Акролеїн
$\overset{4}{\text{CH}_3}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{1}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	2-Бутеналь	Кротоновий альдегід
$\text{CH}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Пропіналь	Пропаргіловий альдегід
Кетони		
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутанон	Етилметилкетон
$\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
$\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{C}}\equiv\overset{5}{\text{CH}}$	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

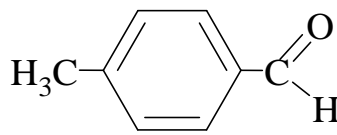
Нумерація ланцюга альдегідів починається з Карбону оксогрупи, а кетонів – із кінця ланцюга, ближче до якого розташована карбонільна група. За **тривіальною** номенклатурою альдегіди називають за відповідними кислотами, в які вони перетворюються під час окиснення, з додаванням у кінці назви **альдегід**. За **радикало-функціональною** номенклатурою кетони називають, перераховуючи вуглеводневі залишки (за алфавітом), які сполучені з карбонільною групою, з додаванням закінчення **кетон** (табл. 12.1).

Ізомерія альдегідів пов'язана з будовою вуглеводневого залишку, а кетонів – додатково з положенням C=O групи.

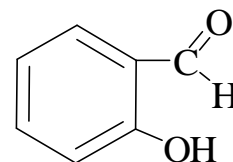
Ароматичні альдегіди розподіляють на дві групи. До першої належать альдегіди, що містять альдегідну групу в бензольному ядрі, до другої – що містять альдегідну групу в бічному ланцюгу. Найпростішим представником першої групи є бензальдегід, або бензойний альдегід, що отримав назву від кислоти, в яку він перетворюється у разі окиснення. Аналогічно називають і інші ароматичні альдегіди цієї групи:



бензальдегід,
бензойний альдегід

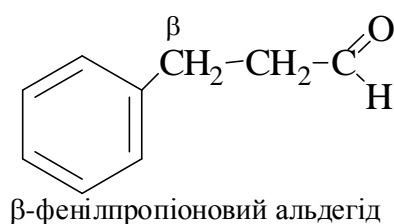


n-толуїловий альдегід,
4-метилбензальдегід



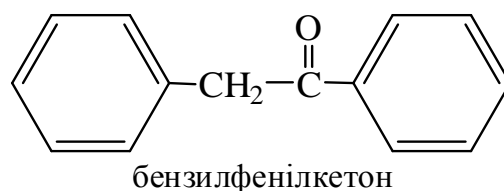
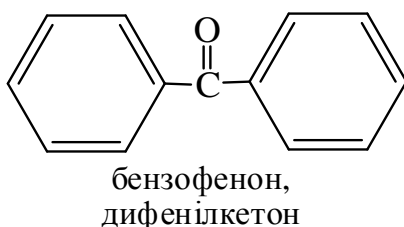
саліциловий альдегід,
2-гідроксибензальдегід

Альдегіди, в яких альдегідна група знаходиться в бічному ланцюзі, називають як похідні альдегідів жирного ряду. Положення фенільного радикала зазвичай указують буквами грецького алфавіту. Наприклад:



Ароматичні кетони також поділяють на дві групи: ароматичні та жирноароматичні. До першої групи належать кетони, в яких карбонільна група пов'язана з двома ароматичними вуглеводневими радикалами. Якщо один із радикалів аліфатичний, то такі кетони належать до жирноароматичних.

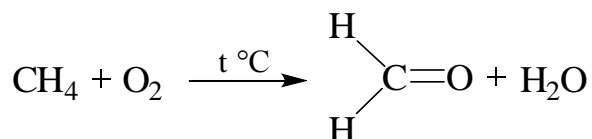
Для назв ароматичних кетонів найчастіше використовують радикалофункціональну номенклатуру. Широко застосовують також тривіальні назви. Наприклад:



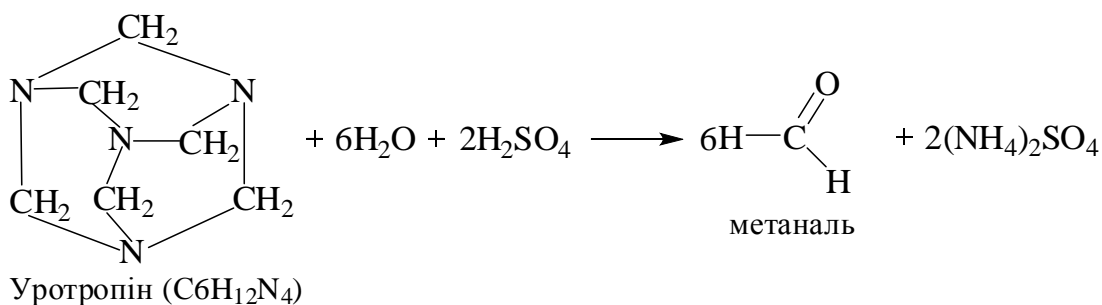
12.1. Методи одержання

До основних методів одержання альдегідів і кетонів належать окиснення насичених і ненасичених вуглеводнів, спиртів, оксосинтез, гідроліз галогенопохідних, гідратація алкінів тощо.

Окиснення. Окиснення алканів. Каталітичне неповне окиснення метану до формальдегіду є важливою промисловою реакцією, незважаючи на малий вихід:

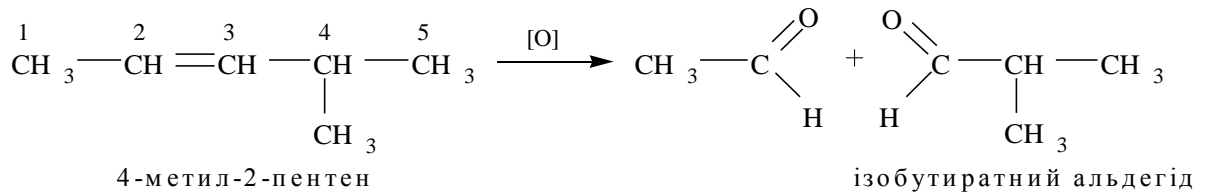


До речі, в основу визначення у повітрі отруйної речовини психотропної дії **BZ** (3-хінуклідинового ефіру бензилової кислоти) за допомогою індикаторної трубки ІТ-46, покладено уворення формальдегіду під час взаємодії уротропіну з водним розчином сульфатної кислоти:

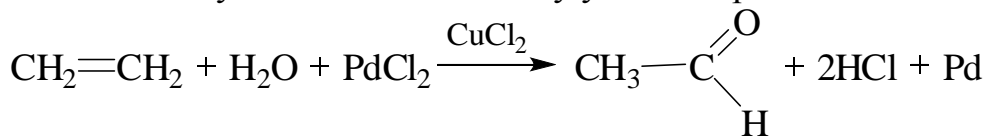


За наявності аерозолів 3-хінуклідинового ефіру бензилової кислоти наповнювач індикаторної трубки змінює своє забарвлення з безкольорового на синьо-зелене за рахунок утворення барвника дифенілметанового ряду.

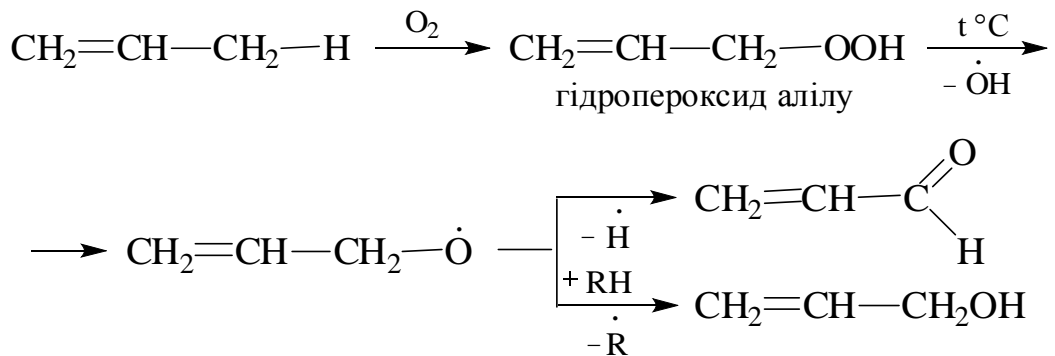
Окиснення алкенів. Під дією сильних окисників (CrO_3 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4) відбувається розрив подвійного зв'язку з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот.



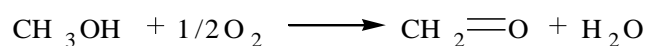
Окиснення етилену за наявності солей Pd. Промисловим методом одержання оцтового альдегіду є окиснення етилену у водних розчинах PdCl_2 і CuCl_2 .



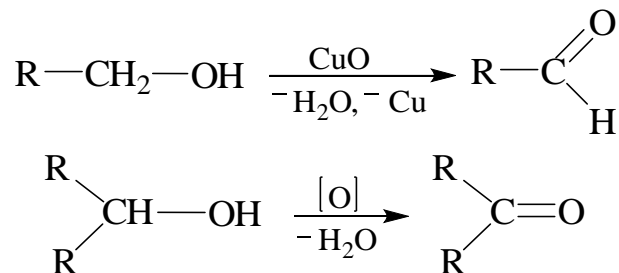
Під час окиснення насичених і ненасичених вуглеводнів молекулярним Оксигеном, як правило, утворюються гідропероксида, які далі розпадаються на спирти та альдегіди.



Окиснення спиртів. Каталітичне окиснення метанолу – основний промисловий метод добування формальдегіду:

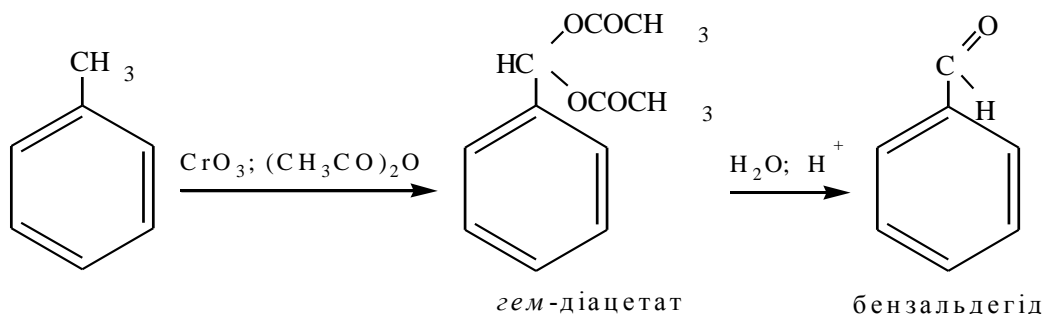


Первинні спирти окиснюються до альдегіди, а вторинні — до кетонів:

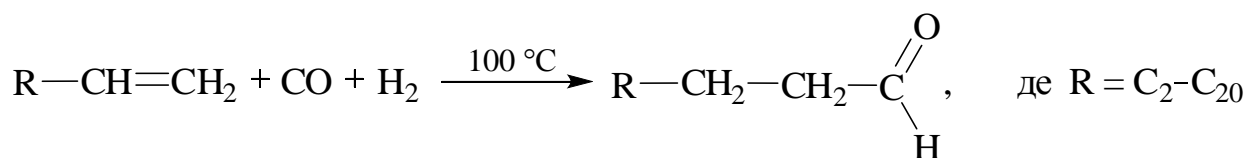


Окислення ароматичних вуглеводнів. Пряме окислення толуолу або інших похідних, що містять метильную групу, пов'язану з бензольним кільцем, приводить до відповідних альдегідів. Як окиснювачі можуть бути використані

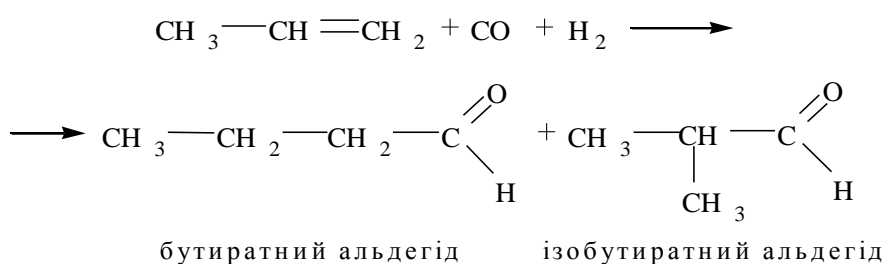
оксид хрому (VI), хлористий хроміл (CrO_2Cl_2), пентаоксид ванадію, діоксид марганцю тощо. Окиснення оксидом хрому (VI) здійснюють у середовищі оцтового ангідриду. Гем-діацетат, що утворюється в процесі окиснення, не піддається подальшому окисненню, а за його гідролізу утворюється альдегід:



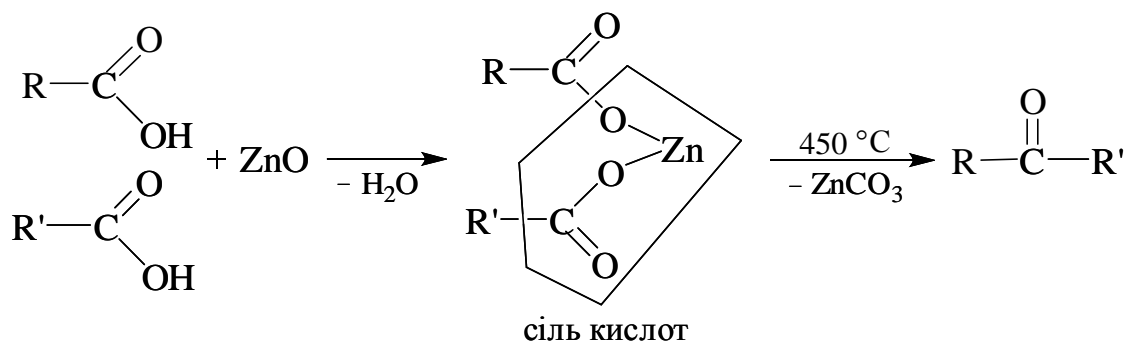
Оксосинтез (гідроформілювання алкенів) Алкени за наявності кобальтових каталізаторів під тиском взаємодіють із синтез-газом з утворенням альдегідів.



Реакції з етиленом і пропіленом здійснюють у газовій фазі, а з алкенами C_4-C_{20} – у рідкій. У промисловості таким способом отримують, наприклад, суміш бутиратного та ізобутиратного альдегідів із пропілену:



Піроліз карбонових кислот. Під час пропускання суміші карбонових кислот над MgO або ZnO утворюються солі кислот, які за високих температур розкладаються на відповідні карбонільні сполуки та карбонати. Кислоти можуть бути однаковими або різними. Якщо одна з кислот мурашина, утворюються альдегіди, у решті випадків – кетони:



12.2. Хімічні властивості

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи. Атом Карбону карбонільної групи знаходиться в стані sp^2 -гібридизації. Три σ -зв'язки розташовані в одній площині під кутом $\sim 120^\circ$. Негібридизована p -орбіталь атома Карбону перекривається з p -орбітальною атома Оксигену, утворюючи π -зв'язок. Атом Оксигену, як більш електронегативний, притягує до себе σ - та π -електрони подвійного зв'язку (останні більш рухливі). Унаслідок цього подвійний зв'язок карбонільної групи сильно поляризований, на атомі Оксигену виникає частковий негативний заряд, а атомі Карбону – частковий позитивний.

Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони здатні вступати в реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом Карбону карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною часткового позитивного заряду на атомі Карбону СО-групи. Чим більший цей заряд, тим легше відбувається приєднання нуклеофілу.

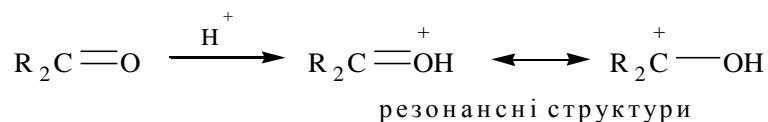
Альдегіди виявляють більшу хімічну активність порівняно з кетонами внаслідок двох основних чинників. По-перше, за наявності другого вуглеводневого залишку R виникають стеричні перешкоди під час атаки нуклеофілом електрофільного центра. По-друге, замісник R з +I-ефектом зменшує позитивний заряд на електрофільному атомі Карбону карбонільної групи та збільшує негативний заряд на атомі Оксигену. Внаслідок цього ослаблюється здатність карбонільної групи до реакцій з нуклеофільними реагентами.

Головними видами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є реакції: приєднання за карбонільною групою, конденсації, заміщення, окиснення і відновлення, полімеризації.

12.2.1. Реакції нуклеофільного приєднання

Для збільшення реакційної здатності органічних сполук, у тому числі альдегідів і кетонів, часто застосовують кислотний або основний каталіз.

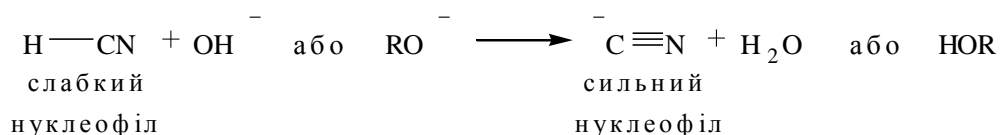
Кислотний каталіз – це збільшення реакційної здатності сполуки під дією кислоти. Протонування карбонільних сполук за кислотного каталізу збільшує позитивний заряд атома Карбону і полегшує його атаку нуклеофілом:



Тому за відсутності кислотної активації такі слабкі нуклеофіли, як вода, спирти або ефіри, реагують з більшістю альдегідів і кетонів дуже повільно.

Основний каталіз – збільшення реакційної здатності сполуки під дією основ.

Під час основного каталізу з нуклеофільних реагентів утворюються сильніші нуклеофіли, ніж початкові, наприклад:



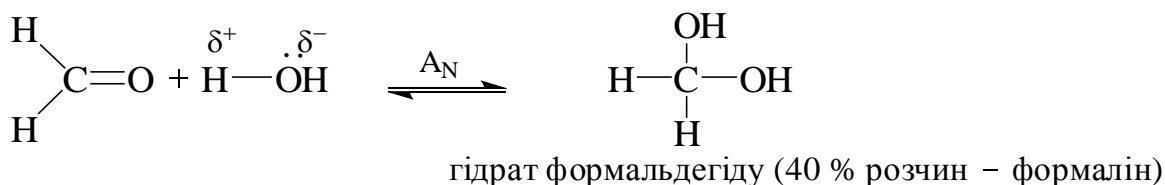
Реакції нуклеофільного приєднання можна, у свою чергу, умовно поділити на три основні групи:

- 1) просте приєднання;
- 2) приєднання-відщеплення;
- 3) приєднання карбонових нуклеофілів.

12.2.1.1. Реакції простого приєднання

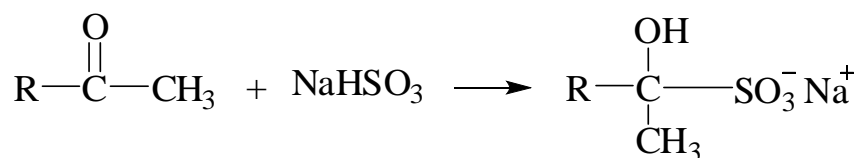
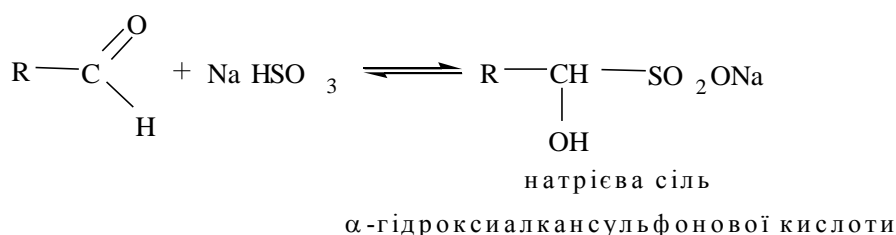
До цієї групи належать реакції, в процесі яких утворюється новий хімічний зв'язок між електрофільним атомом Карбону карбонільної групи та іншим, не карбовим атомом О-нуклеофілу, S-нуклеофілу, N-нуклеофілу, галогенід-іоном.

Гідратація. Вода, як слабкий О-нуклеофіл, реагує лише з дуже активними карбонільними сполуками, що мають відносно великий позитивний заряд δ^+ на карбонільному атомі Карбону (формальдегід, ацетальдегід, галогенозаміщені альдегіди на зразок хлоралю $\text{CCl}_3\text{-CHO}$). Внаслідок цього формальдегід у водних розчинах існує практично весь у гідратній формі і його можна виділити за допомогою перегонки:

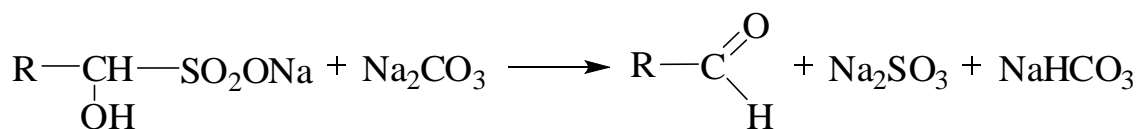


Процесу гідратації сприяє як кислотний, так і основний катализ. Але гідрати більшості альдегідів і кетонів нестійкі (хлоральгідрат – стійка речовина), розкладаються на вихідні сполуки скоріше, ніж утворюються, і виділити їх часто неможливо.

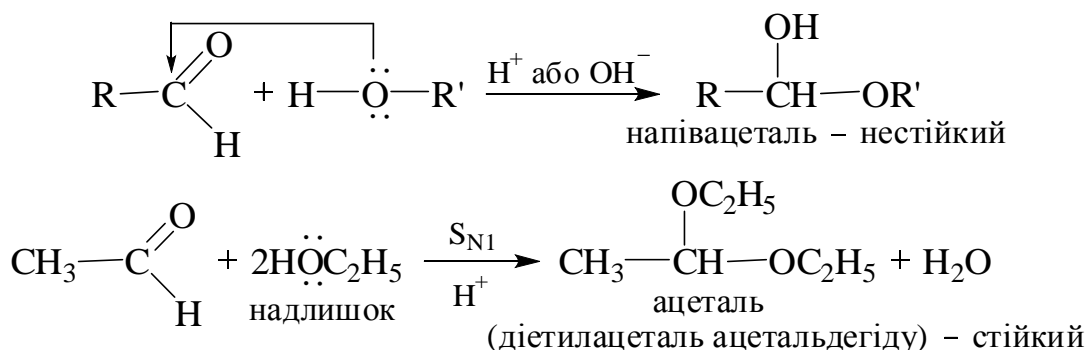
Приєднання гідросульфїту натрію. Гідросульфїт (бісульфїт) натрію приєднується до альдегідів і метилкетонів з утворенням кристалічних продуктів алкансульфонової кислоти, і це дозволяє виділяти карбонільні сполуки з реакційного середовища для ідентифікації:



У слабколужному середовищі відбувається зворотна реакція, що дозволяє виділити й очистити карбонільні сполуки під час їх ідентифікації:

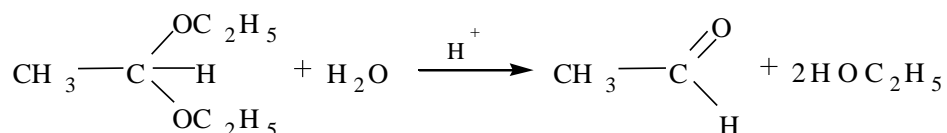


Приєднання спиртів. Реакція приєднання спиртів нагадує приєднання води, і для альдегідів утворення кінцевої сполуки залежить від співвідношення альдегід-спирт, наприклад:



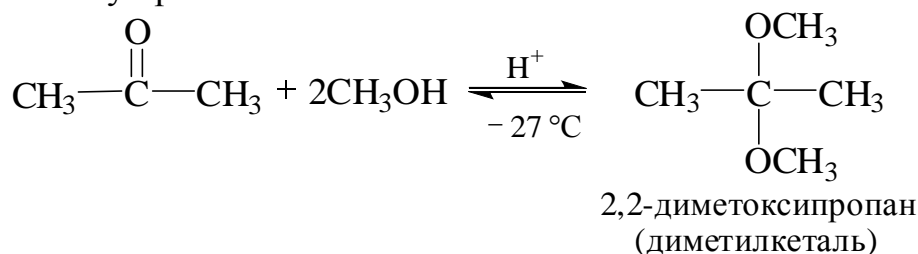
Утворення ацеталу з напівацеталу відбувається за умов кислотного каталізу.

Утворення ацеталів застосовують для захисту карбонільної групи під час проведення реакції в лужному середовищі, в якому вони не гідролізуються, тоді як під час нагрівання з розведеними кислотами вони легко гідролізуються до вихідних сполук:

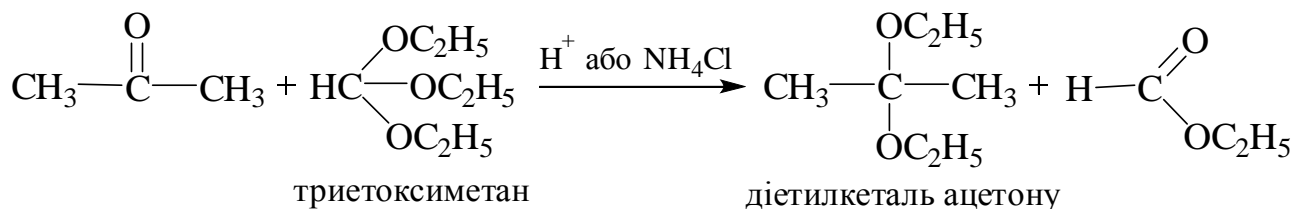


Захист функціональної групи – утворення таких похідних цієї групи, що стійкі в певних умовах і легко відщеплюються, головним чином, під час гідролізу.

Подібно до напівацеталів і ацеталів, для кетонів існують напівкеталі та кеталі. Як правило, їх важко отримати прямою взаємодією кетонів із спиртами, хоча деякі з них видобувають у промисловості:



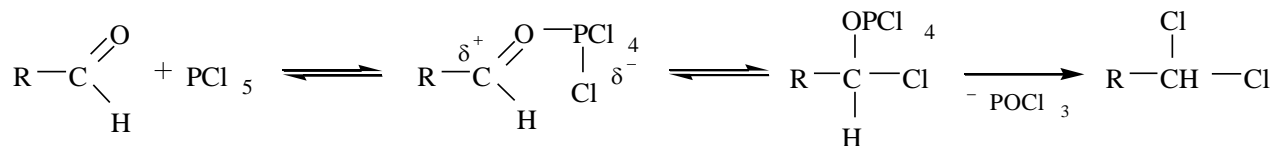
Краще кеталі синтезувати з кетону й ортоєфіру мурашиної кислоти за наявності мінеральних кислот або деяких солей:



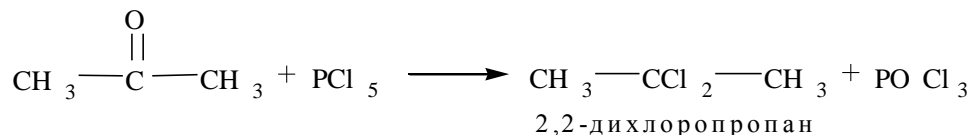
Подібно до ацеталів, кеталі в кислому середовищі легко гідролізуються на вихідні кетон і спирт.

Приєднання галогенід-іонів. Прямої взаємодії карбонільної групи з галогеном не відбувається, але під час дії сильних електрофілів на зразок PCl_5

або SF₄ реакція відбувається з початковою активацією карбонільної групи та подальшою її взаємодією з галогенід-іоном:



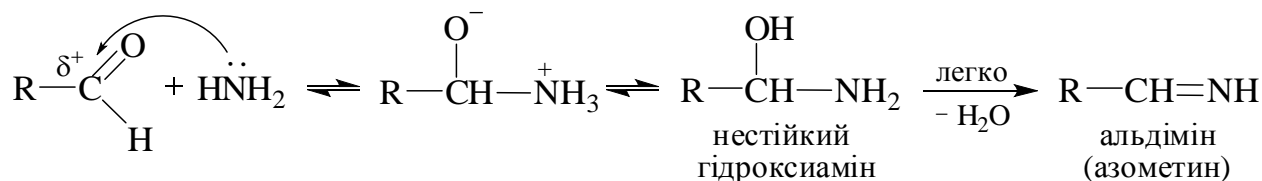
Аналогічно кетони утворюють гемінальні галогенопохідні:



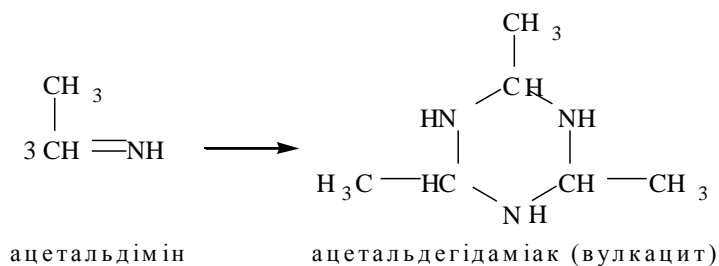
12.2.1.2. Приєднання-відщеплення

Приєднання нітрогеновмісних нуклеофілів на зразок азотистих основ (первинних амінів) та аміаку до альдегідів і кетонів відбувається з подальшим відщепленням води внаслідок енергетичної вигідності утворення зв'язку =C=N-.

Взаємодія з аміаком. Взаємодія альдегідів з аміаком дозволяє відрізнити їх від кетонів, оскільки останні з аміаком реагують значно повільніше. Утворені альдіміни ще називають основами Шиффа:

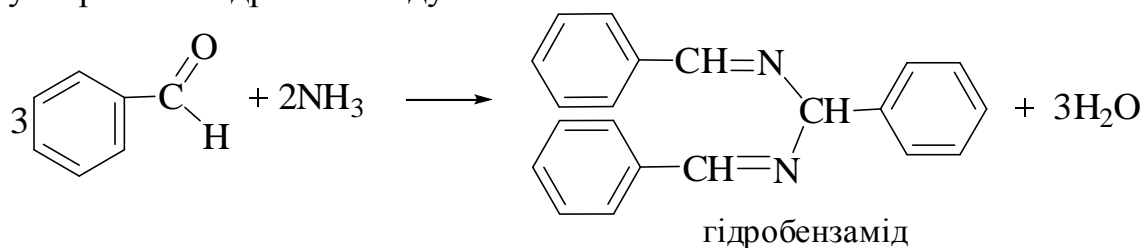


За умов реакції альдіміни здатні полімеризуватись у циклічні сполуки – альдегідаміаки:

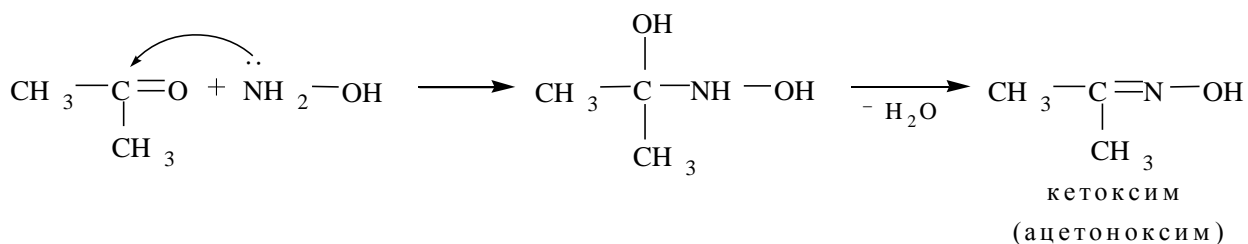
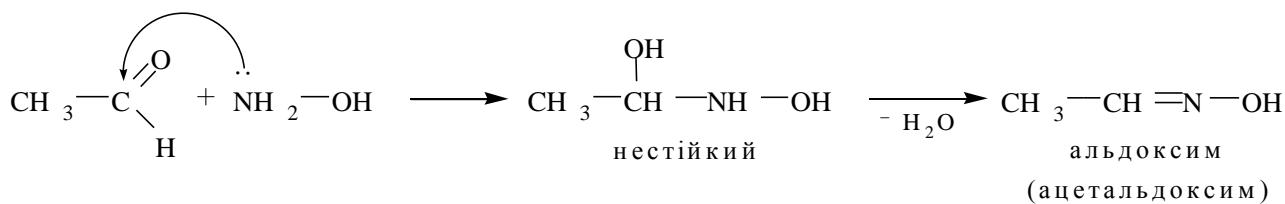


Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше.

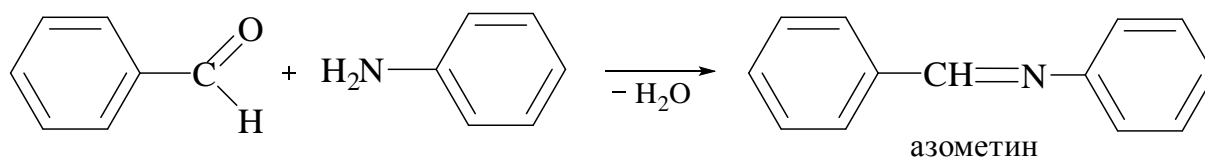
Ароматичні альдегіди вступають у взаємодію з аміаком у співвідношенні 3 : 2 з утворенням гідробензаміду:



Взаємодія з гідроксиламіном. Взаємодія альдегідів і кетонів з гідроксиламіном застосовується для їх кількісного визначення. Отримані сполуки називаються оксимами (альдоксимами і кетоксимами відповідно). Взаємодія карбонільних сполук із гідроксиламіном відбувається таким чином:

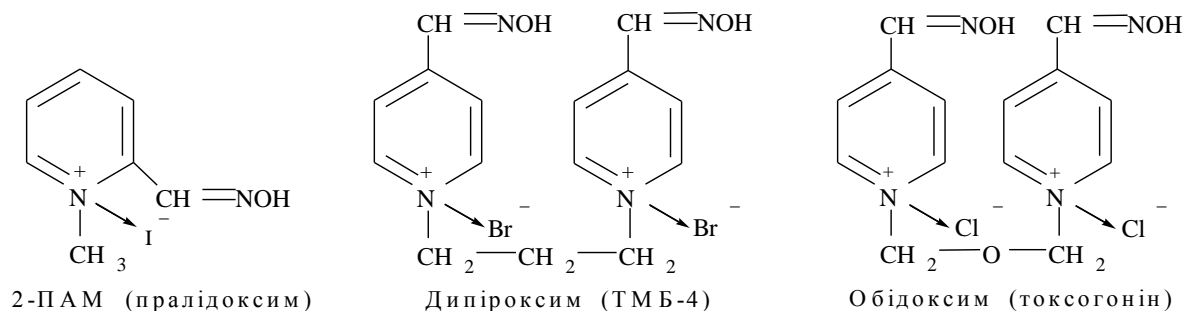


У результаті нагрівання ароматичних альдегідів з ароматичними первинними амінами добувають **основи Шіффа** або азометини:



За такою самою схемою більшість ароматичних кетонів реагують з гідроксиламіном і похідними гідразину.

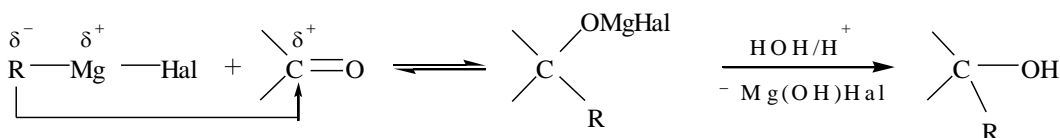
Слід зазначити, що оксими застосовуються як антидоти під час ураження фосфорорганічними речовинами (зарин, зоман, VX), наприклад:



12.2.1.3. Приєднання карбонівих нуклеofilів

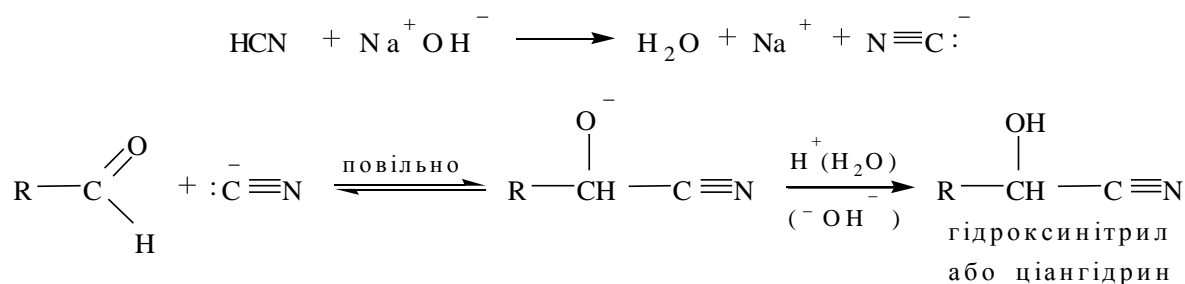
Головним у взаємодії карбонільних сполук із карбонівими нуклеофілами є утворення між ними нового С-С зв'язку.

Взаємодія з реактивами Грін'яра. Взаємодія альдегідів і кетонів з реактивами Грін'яра RMgHal приводить до утворення спиртів. Алкільна складова R є нуклеофілом, який легко приєднується до електрофільного Карбону:

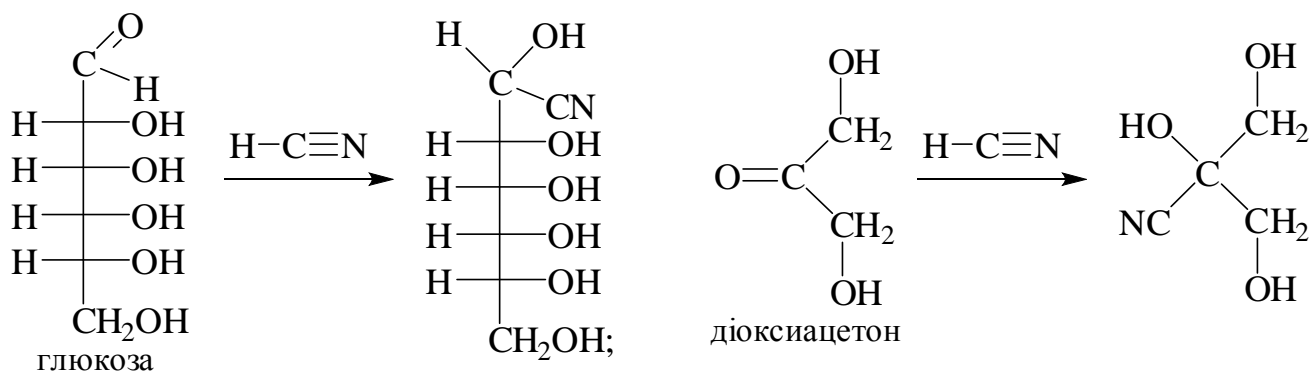


Застосувавши мурашиний альдегід, одержують первинний спирт, інші альдегіди утворюють вторинні, а кетони – третинні спирти.

Взаємодія з ціанідною кислотою. Реакція карбонільних сполук із ціанідною кислотою HCN широко використовується для синтезу карбонових кислот та їх похідних. Ціановодень – слабкий нуклеофіл. У кислому середовищі реакція відбувається надзвичайно повільно. Для збільшення швидкості застосовують основний каталіз за допомогою органічних основ, лугів, що прискорюють дисоціацію ціанідної кислоти з утворенням сильного нуклеофілу $\text{N}\equiv\text{C}^-$, наприклад:

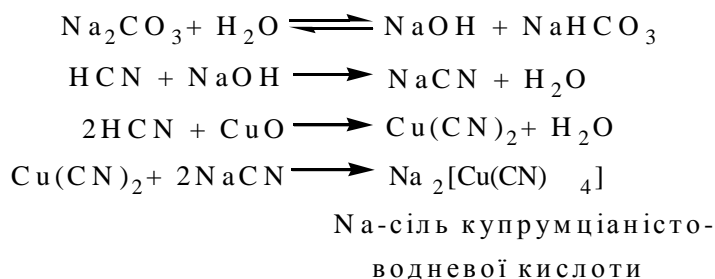


Карбонільні сполуки (глюкоза, діоксиацетон), застосовуються як профілактичні та лікарські засоби під час отруєння ціанідами:



Захистна дія глюкози обумовлена зв'язуванням ціанідної кислоти, що знаходиться в крові, а також стимулюючою дією внутрішньотканинного дихання та серцево-судинної діяльності.

Якщо розглядати захист від парів ціанідної кислоти то, наприклад, у **протигазовій коробці** відбуваються такі реакції:

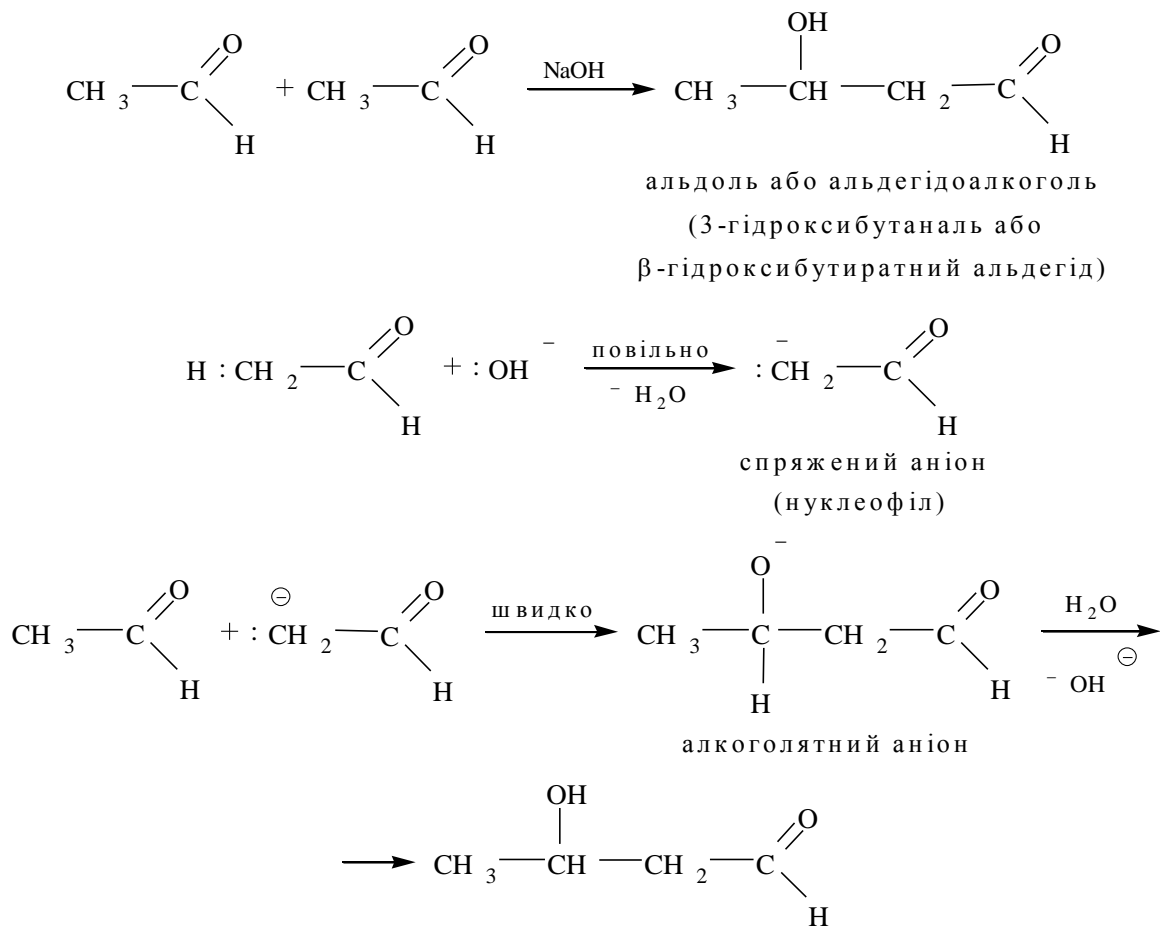


12.2.2. Реакції конденсації

До великої групи реакцій альдегідів і кетонів належать реакції конденсації з утворенням нових С–С або С=C-зв'язків. Вони засновані на підвищеній реакційній здатності атомів Гідрогену в α-положенні відносно карбонільної групи

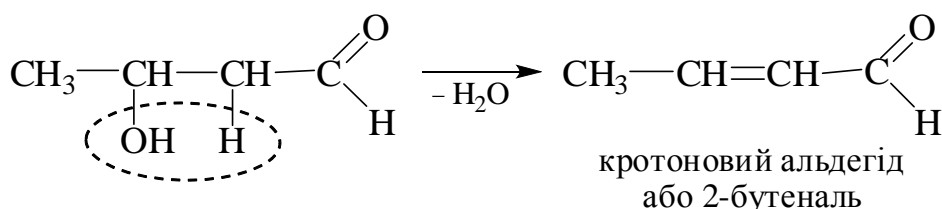
внаслідок проявлення її негативних І та М-ефектів. Здебільшого такі реакції відбуваються за наявності основних або кислотних катализаторів.

Альдольна конденсація. Альдегіди в лужному середовищі вступають у реакції альдольної конденсації за механізмом:



Спочатку під дією основного катализатора – гідроксид-аніона або епоксид-аніона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ з оцтового альдегіду утворюється спряжений аніон – сильний нуклеофіл, який атакує електрофільний центр карбонільної групи наступної молекули оцтового альдегіду. Одержаний у результаті такої взаємодії алкоголятний аніон швидко перетворюється в альдоль.

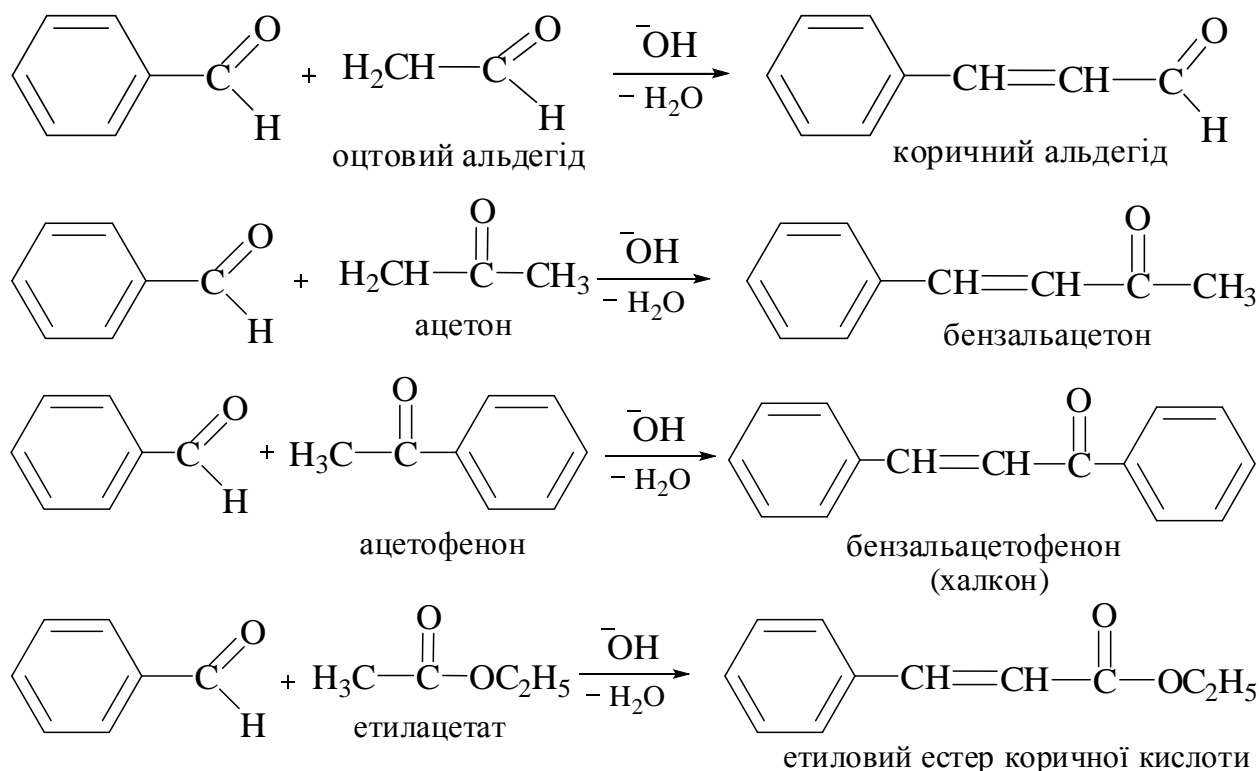
Синтезовані альдолі під час нагрівання, як правило, легко відщеплюють воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Процес добування ненасиченого альдегіду або кетону з альдолю називається **критоною конденсацією**, за назвою альдегіду, вперше одержаного таким методом:



Альдегіди здатні вступати до альдольної конденсації та в кислому середовищі, але зупинити реакцію на стадії альдолю при цьому досить важко, і найчастіше отримують продукти критонової конденсації.

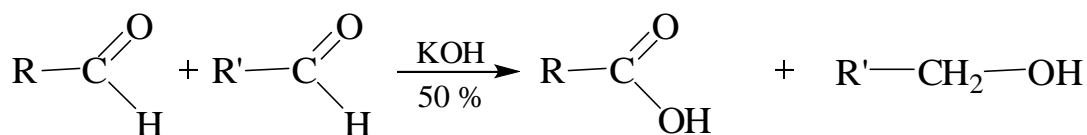
В реакцію альдольної конденсації вступають і кетони, але завдяки більш низькій реакційній здатності кетогрупи, реакція відбувається в жорсткіших умовах – під час нагрівання і застосування сильніших основ.

За наявності основ ароматичні альдегіди здатні вступати в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, естерами, що містять рухливі атоми Гідрогену при α -карбонівому атомі. Наприклад, бензальдегід вступає в реакцію конденсації з оцтовим альдегідом, ацетоном, ацетофеноном та етиловим естером оцтової кислоти (конденсація Кляйзена):



Халкони належать до класу флавоноїдів, які виявляють різноманітну фітотерапевтичну дію. Хімія халконів та їх спектральні характеристики широко вивчались у Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна на кафедрі органічної хімії.

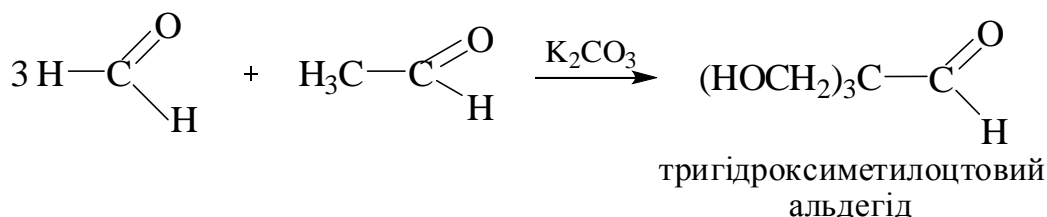
Реакція диспропорціювання. Реакція диспропорціювання, або реакція Канніцаро, для альдегідів відбувається у сильнолужному середовищі з утворенням продуктів окиснення – карбонових кислот і продуктів відновлення – спиртів. Вона є процесом окиснення – відновлення і відбувається за такою схемою:



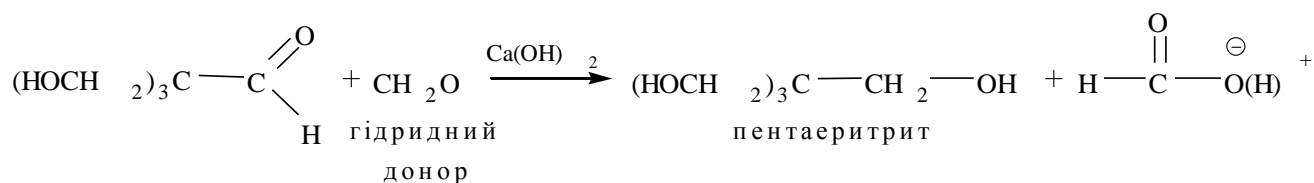
Слід зазначити, що реакція Канніцаро відбувається за наявності концентрованих лугів і практично не конкурує з альдольною конденсацією. Реакцію Канніцаро можна застосовувати в одному процесі разом з альдольною конденсацією, що використовують, наприклад, під час синтезу пентаеритриту, нітрування якого нітратною кислотою дає можливість одержати тетранітрат

пентаеритриту (ТЕН) $C_5H_8O_4(NO_2)_4$. Ця речовина може використовуватись як заряд у капсулях-детонаторах, у спорядженні детонаційних шнурів тощо.

Формальдегід у присутності K_2CO_3 вступає в реакцію альдольної конденсації з оцтовим альдегідом з утворенням тригідроксиальдегіду:

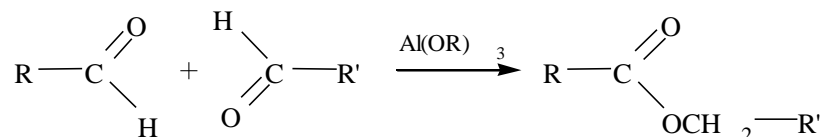


Застосовуючи сильний основний каталізатор $Ca(OH)_2$ реакцію доводять до утворення пентаеритриту за реакцією Канніцаро:



Перебіг останнього процесу свідчить про те, що для суміші мурашиного альдегіду з іншим перехресна реакція Канніцаро відбувається з повним окисненням мурашиного альдегіду до відповідної кислоти і повним відновленням іншого альдегіду до спирту.

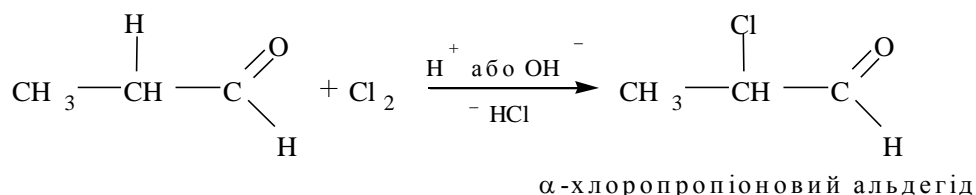
Складноєфірна конденсація Тищенка. Для альдегідів, що містять атоми Гідрогену в α -положенні, спостерігається реакція диспропорціювання під впливом малої кількості алкоголятів алюмінію з утворенням складних ефірів (естерів):



За наявності алкоголятів алюмінію, на відміну від алкоголятів натрію, альдольна конденсація не відбувається.

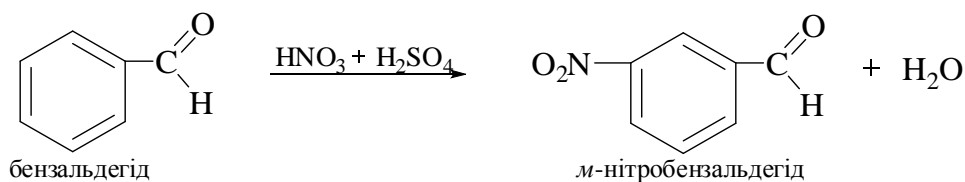
12.2.3. Реакції заміщення

Реакції заміщення Гідрогену біля α -карбонного атома відносно карбонільної групи (галогенування) є реакціями електрофільного заміщення S_E :



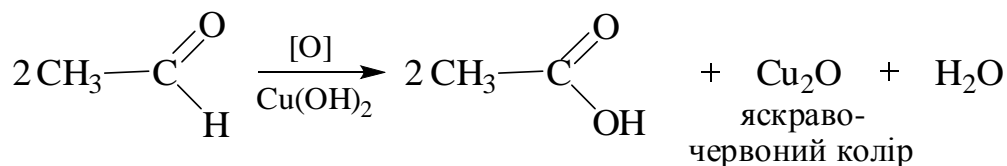
α -Галогенопохідні кетонів виявляють слезоточиву дію і називаються **лакриматорами**. За інтенсивністю лакримогенної дії замісники розташовуються в послідовності $F < Cl < Br < I$. Це означає, що бромацетон викликає більш сильніше слезовиділення, ніж хлорацетон. Порогові (початкові) концентрації для цих речовин: бромацетон $C_{\text{поч}} = 0,001$ мг/л; хлорацетон $C_{\text{поч}} = 0,018$ мг/л.

Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі. Для ароматичних альдегідів, разом із реакціями по альдегідній групі, характерні реакції за участю бензольного ядра. Це реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі (сульфування, нітрування та ін.); при цьому альдегідна група спрямовує замісник у *m*-положення:

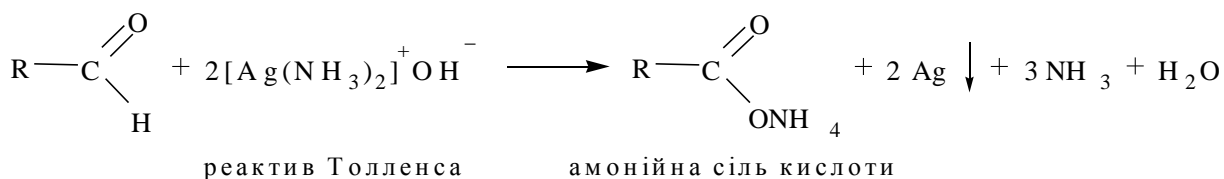


12.2.4. Реакції окиснення

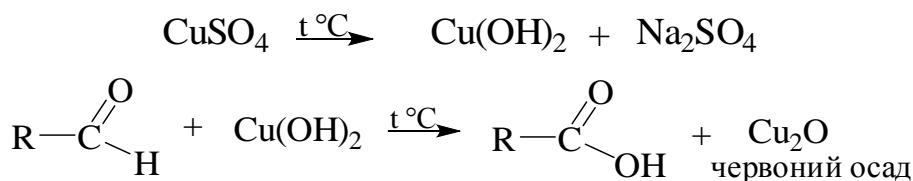
Альдегіди легко окиснюються за наявності багатьох окисників до відповідних кислот. Так, широко використовують для ідентифікації альдегідів реакції їх окиснення під дією гідроксиду міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



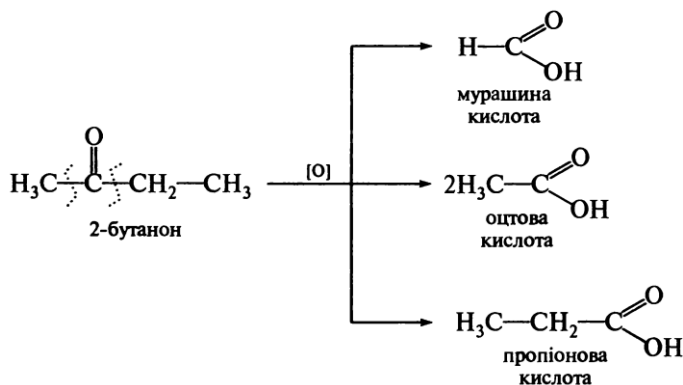
Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла називається “реакцією срібного дзеркала”.



Альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину Купрум (II) сульфату з лужним розчином солі виннокам’яної кислоти):

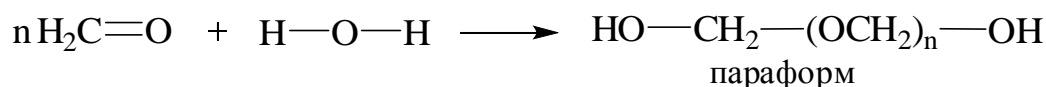


Кетони в наведені реакції не вступають, і їх окиснення відбувається з розривом карбонового ланцюга з обох боків карбонільної групи:



12.2.5. Реакції полімеризації

Реакції полімеризації характерні лише для альдегідів, у першу чергу для формальдегіду. Так, у разі зберігання 40 %-го водного розчину формальдегіду (формаліну), спостерігається випадіння білого осаду продукту лінійної полімеризації – параформальдегіду (параформу):



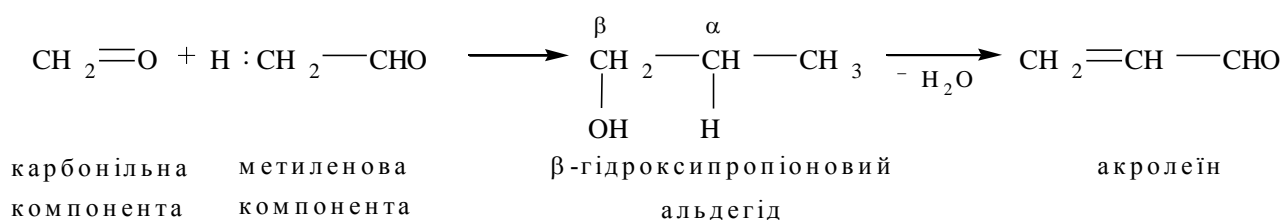
Здатність до циклічної полімеризації виявляє й оцтовий альдегід.

12.3. Ненасичені альдегіди і кетони

Ненасиченими альдегідами і кетонами називаються сполуки, що містять у молекулі карбонільну групу і кратні зв'язки

Найбільше значення з них мають акролеїн, кротоновий альдегід і вінілметилкетон, що належать до α , β -спряжених карбонільних сполук.

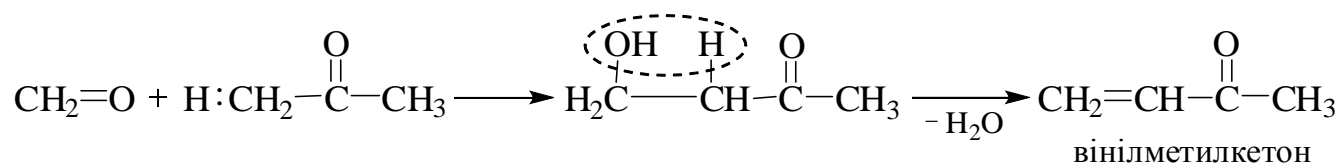
Акролеїн (2-пропеналь) одержують окисненням пропілену або дегідратацією гліцерину. Крім того, його синтезують за допомогою альдольно-кротонової конденсації формальдегіду з оцтовим альдегідом:



Акролеїн застосовується в промисловому синтезі органічних сполук. Він здатний до полімеризації з утворенням полімерів лінійної або циклічної будови.

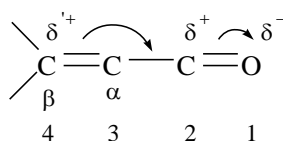
Кротоновий альдегід $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ одержують шляхом кротонової конденсації оцтового альдегіду.

Вінілметилкетон (3-бутен-2-он) одержують із вінілацетилену за реакцією Кучерова або альдольно-кротоною конденсацією формальдегіду з ацетоном:

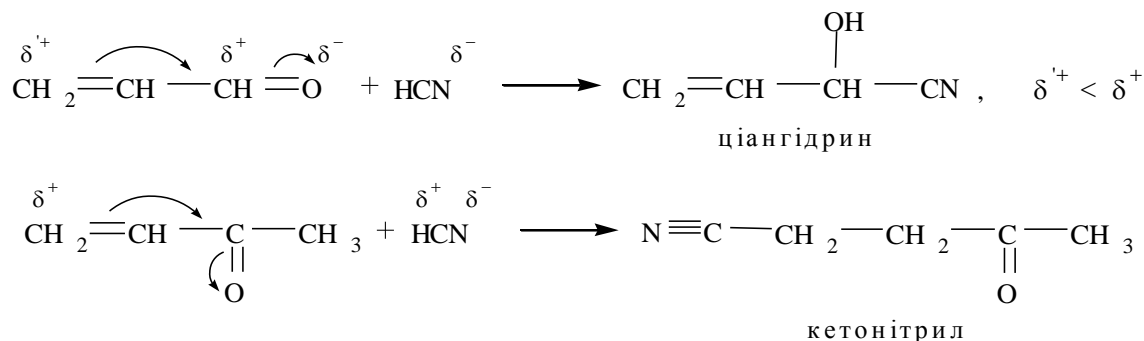


Вінілметилкетон, як і інші алкілвінілові кетони, спроможний полімеризуватися з утворенням високомолекулярних сполук.

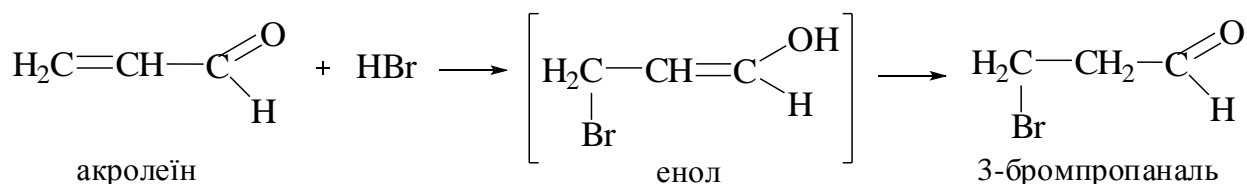
Хімічні властивості ненасичених альдегідів і кетонів залежать від взаємного розташування і впливу карбонільної групи та кратних зв'язків. Загалом для них характерні властивості як карбонільних сполук, так і алкенів:



Найхарактерніші для них реакції нуклеофільного приєднання в 1,2- 3,4- і 1,4-положеннях у наслідок існування двох електрофільних центрів. Частіше нуклеофіл приєднується, особливо для альдегідів ($\delta^+ > \delta'^+$), за карбонільною групою в 1,2-положеннях із збереженням подвійного С=C-зв'язку (приєднання HCN, реактивів Грін'єра тощо). Так, взаємодія ціанідної кислоти з альдегідами відбувається в 1,2-, а з кетонами – в 3,4-положеннях:



Приєднання галогеноводнів або води відбувається всупереч правилу Марковнікова з утворенням нестійкого енолу, який одразу ж ізомеризується в альдегід:

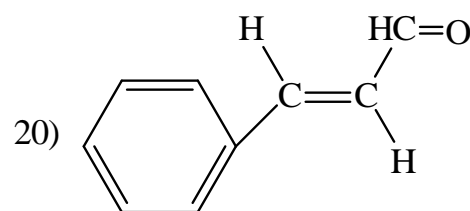
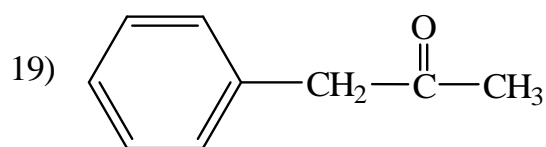
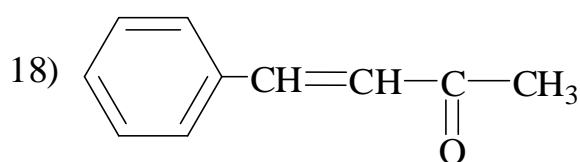
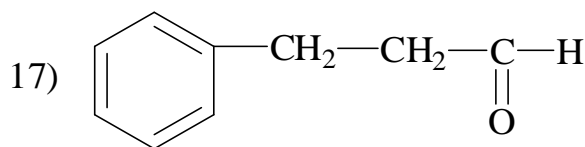
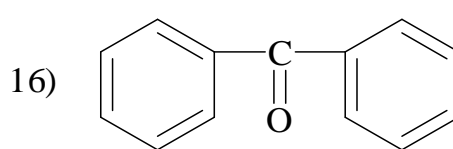
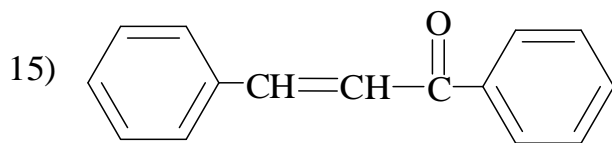
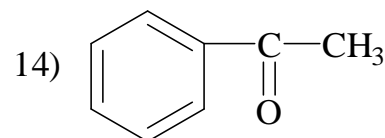
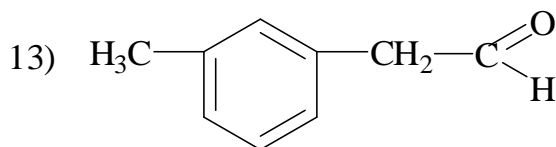
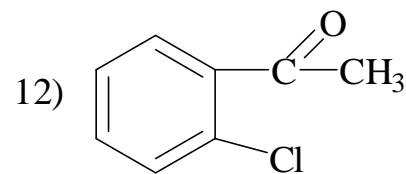
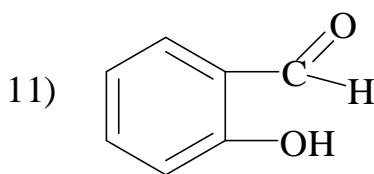
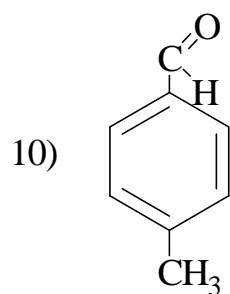
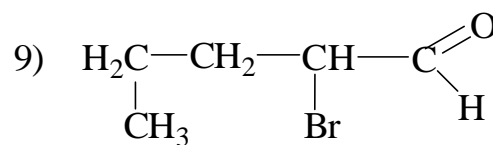
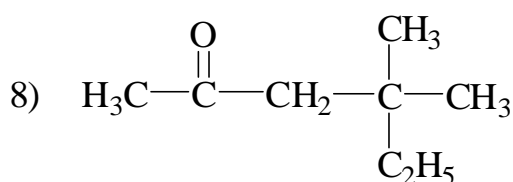
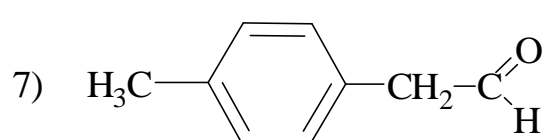
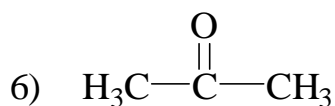
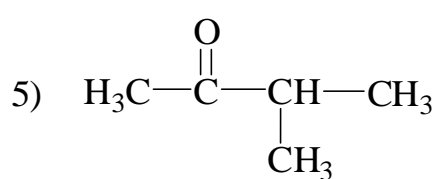
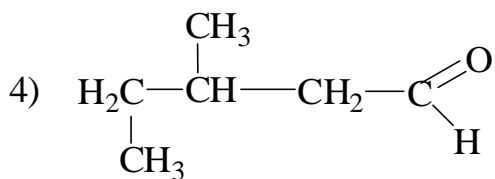
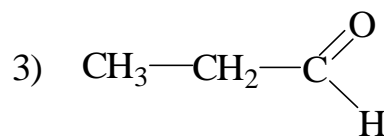
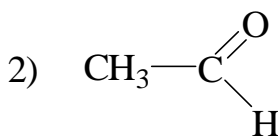
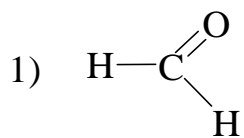


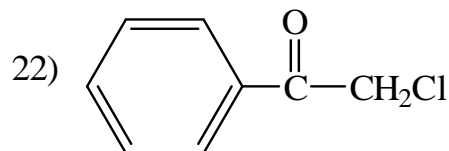
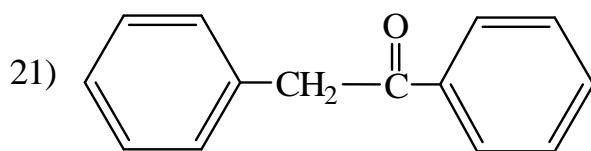
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

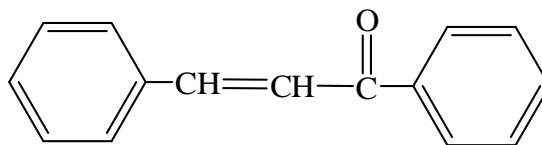
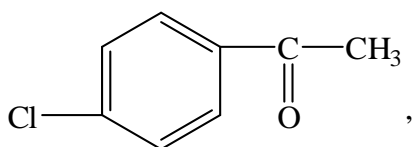
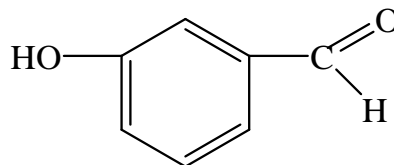
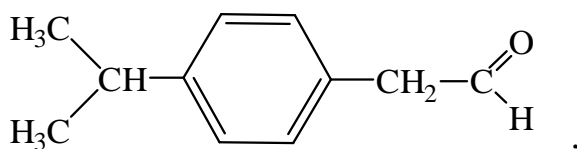
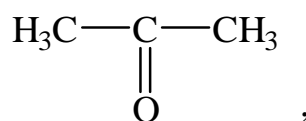
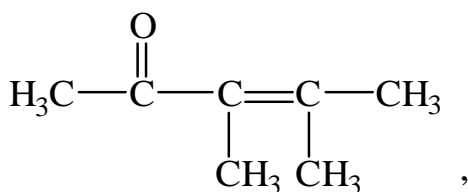
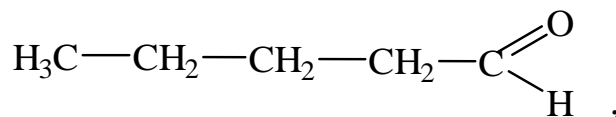
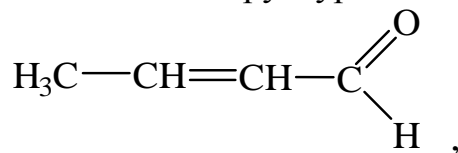
- 1) етаналь;
- 2) ацетофенон;
- 3) бутаналь;
- 4) пропаналь;
- 5) пропанон;
- 6) бутанон;
- 7) оцтовий альдегід;
- 8) пропіоновий альдегід;
- 9) масляний альдегід;
- 10) диметилкетон.
- 11) *n*-толуїловий альдегід;
- 12) бензальдегід;
- 13) 2-гідроксибензальдегід;
- 14) саліциловий альдегід;
- 15) фенілоцтовий альдегід;
- 16) кротоновий альдегід;
- 17) бензофенон;
- 18) бензилфенілкетон;
- 19) коричний альдегід.

2. Назвіть відповідні сполуки:

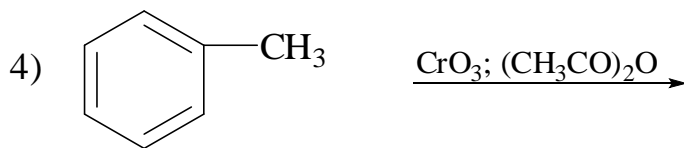
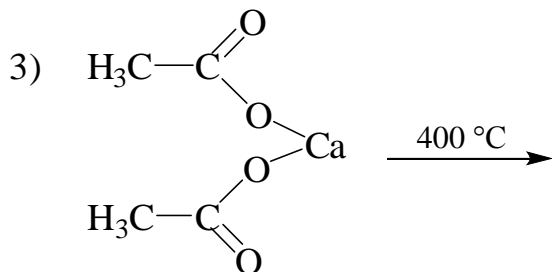
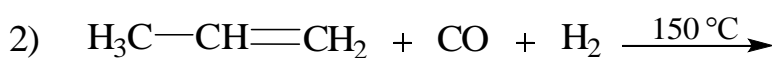
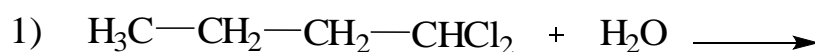


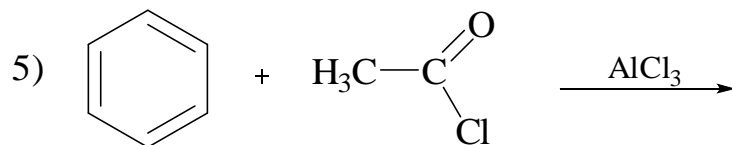


3. Напишіть структурні та геометричні ізомери для наведених сполук:

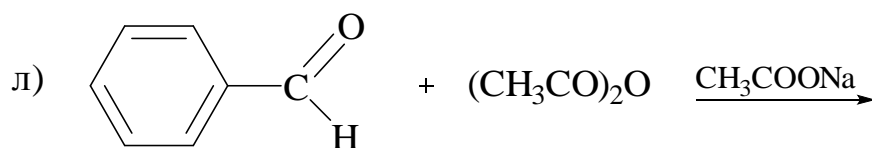
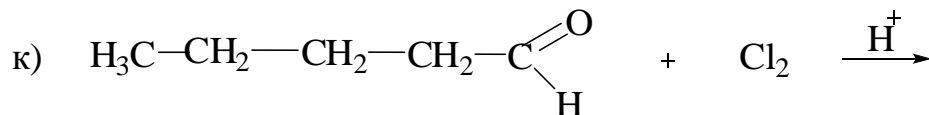
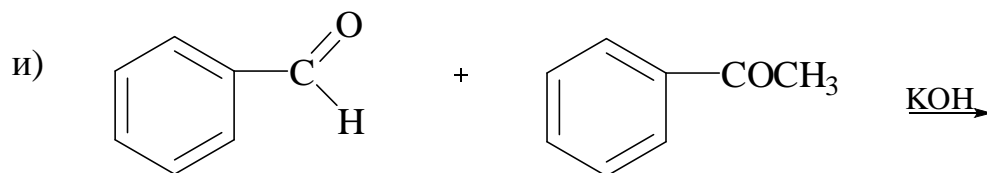
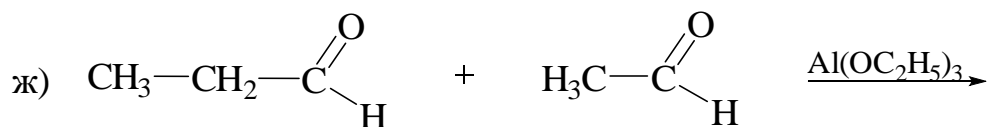
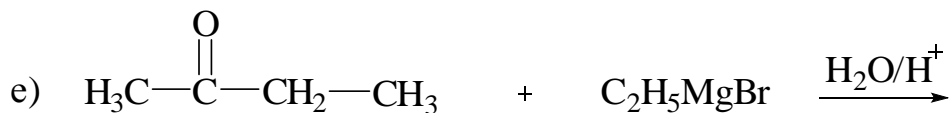
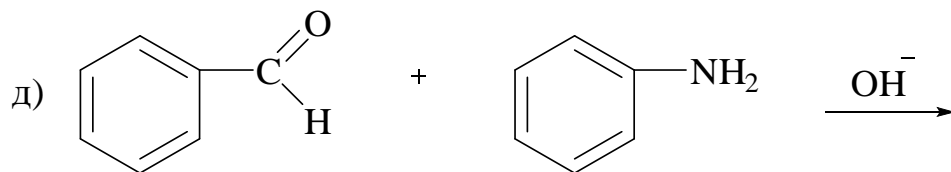
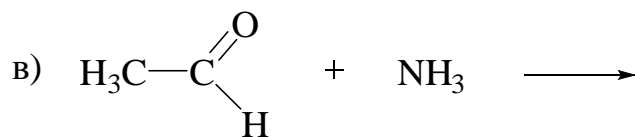
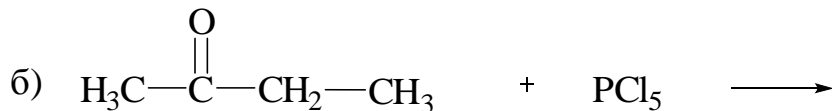
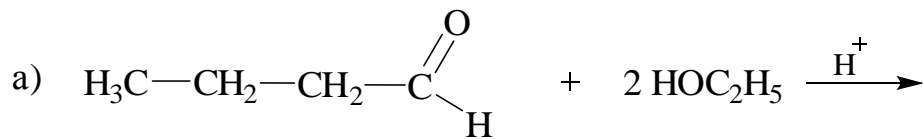


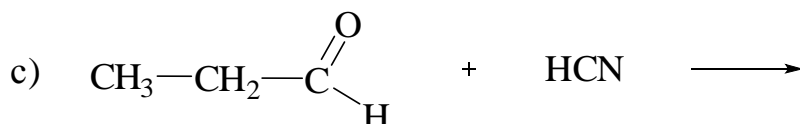
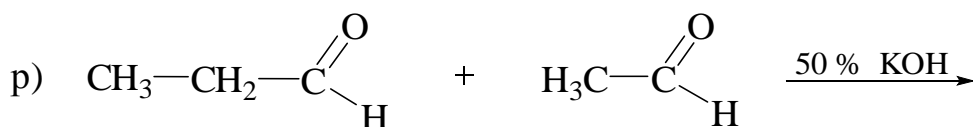
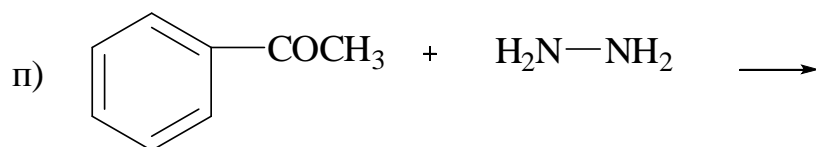
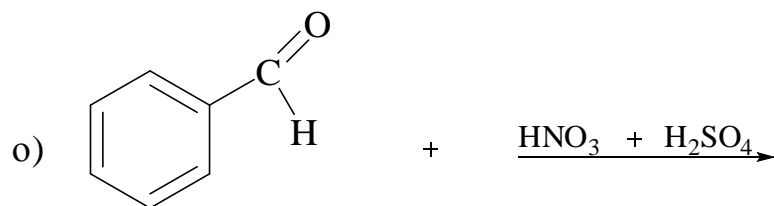
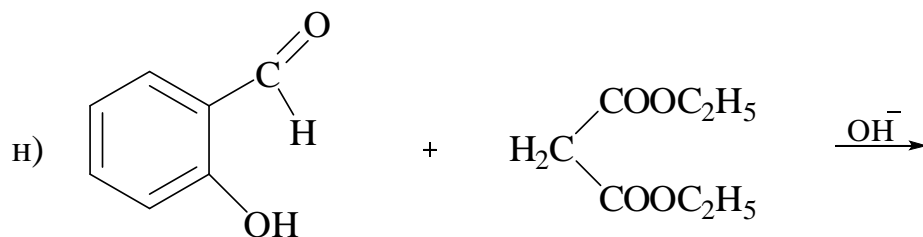
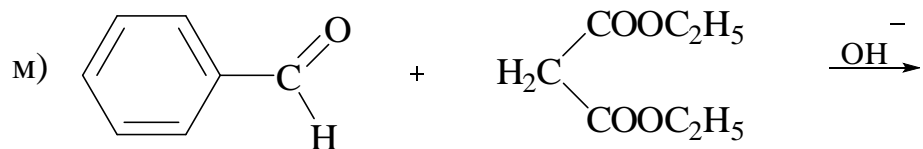
4. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті перебігу відповідних реакцій:





5. Напишіть кінцеві продукти, які утворюються в наведених схемах реакцій:





Наведіть механізм альдольної та кротонової конденсації пропіонового альдегіду. Назвіть кінцеві продукти.

Напишіть схеми добування наведених сполук, виходячи з пропіонового альдегіду:

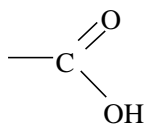
- етилметилкетону;
- втор*-бутилового спирту;
- α -метил- β -оксивалеріанового альдегіду.

Запропонуйте схеми відповідних перетворень:

- пропаналь \rightarrow етилметилкетон;
- пропаналь \rightarrow 2-метил-3-пентанол;
- ацетон \rightarrow 2,3-диметил-2-бутанол;
- ацетон \rightarrow діізопропіловий етер;
- бензен \rightarrow *n*-метилацетофенон;
- 2-бромобутан \rightarrow 2-бутанон;
- бромистий етил \rightarrow діетилкетон;
- етанол \rightarrow кротоновий альдегід.

13. Карбонові кислоти

Карбонові кислоти – це похідні вуглеводнів, що містять у молекулі одну або декілька карбоксильних груп:



Кількість карбоксильних груп визначає **основність кислоти**. Так, R–COOH – одноосновна, або монокарбонова кислота, HOOC–R–COOH – двоосновна, або дикарбонова кислота. Кислоти бувають насичені та ненасичені. Існують похідні карбонових кислот, в яких поряд із карбоксильною групою COOH розташовані гідроксильна, аміногрупа, галогени тощо. Такі сполуки називаються сполуками із змішаними функціями, відповідно – гідроксикислоти, амінокислоти, галогенозаміщені кислоти.

13.1. Монокарбонові насичені кислоти

Загальна формула одноосновних монокарбонових насичених кислот $C_nH_{2n+1}COOH$. Карбонові кислоти C_1 - C_{10} – рідини, починаючи з C_{11} – тверді речовини.

Назва карбонових кислот за **номенклатурою IUPAC** утворюється додаванням закінчення – **ова** до назви насиченого вуглеводню. Крім того застосовуються тривіальні назви кислот (табл. 13.1).

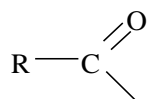
Таблиця 13.1

Монокарбонові кислоти та їх залишки

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Метанова	Мурашина
$CH_3—COOH$	Етанова	Оцтова
$CH_3—CH_2—COOH$	Пропанова	Пропіонова
$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	Бутанова	Бутиратна (масляна)
$CH_3—CH(CH_3)—COOH$	2-Метилпропанова	Ізобутиратна
$CH_3—(CH_2)_3—COOH$	Пентанова	Валеріанова
$CH_3—(CH_2)_4—COOH$	Гексанова	Капронова
$CH_3—(CH_2)_5—COOH$	Гептанова	Енантова
$CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$	Додеканова	Лауринова
$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$	Гексадеканова	Пальмітинова
$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$	Октадеканова	Стеаринова

Нумерація карбонового ланцюга в молекулі кислоти починається з атома Карбону карбоксильної групи. Для кислот також характерне збереження деяких раціональних назв, наприклад, триметилоцтова $(CH_3)_3C—COOH$, винілоцтова $CH_2=CH—CH_2—COOH$ тощо.

Якщо вилучити з карбонової кислоти НО-групу, то утворюється залишок, який називається **ацилом** (ацильною групою):



За номенклатурою IUPAC назву ацилу складають з назви алкану і закінчення – **оїл** (табл. 13.2).

Таблиця 13.2

Ацильні групи кислот

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \end{array}$	Метаноїл	Форміл
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \end{array}$	Етаноїл	Ацетил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \end{array}$	Пропаноїл	Пропіонил
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \end{array}$	Бутаноїл	Бутирил

Якщо з карбоксильної групи вилучити атом Гідрогену, то утворюється ацилоксигрупа. За номенклатурою IUPAC її назву складають з назви алкану та закінчення – **оат** (табл. 13.3).

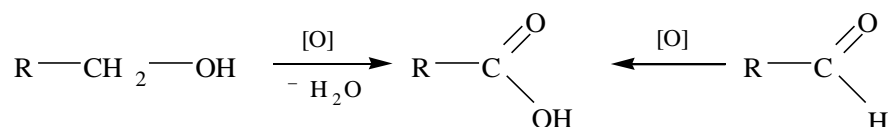
Таблиця 13.3

Ацилоксигрупи кислот

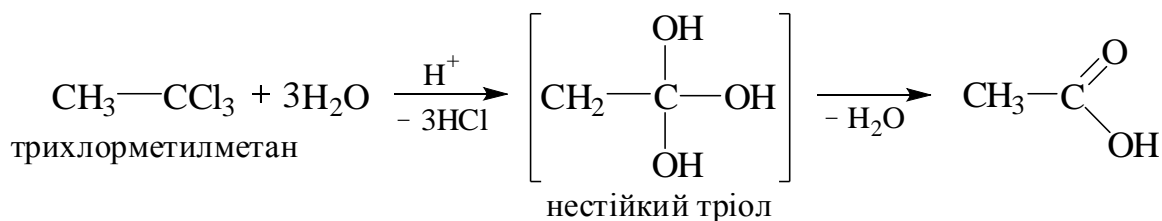
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O}- \end{array}$	Метаноат	Форміат
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O}- \end{array}$	Етаноат	Ацетат
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O}- \end{array}$	Пропаноат	Пропіонат
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O}- \end{array}$	Бутаноат	Бутират

13.1.1. Методи одержання

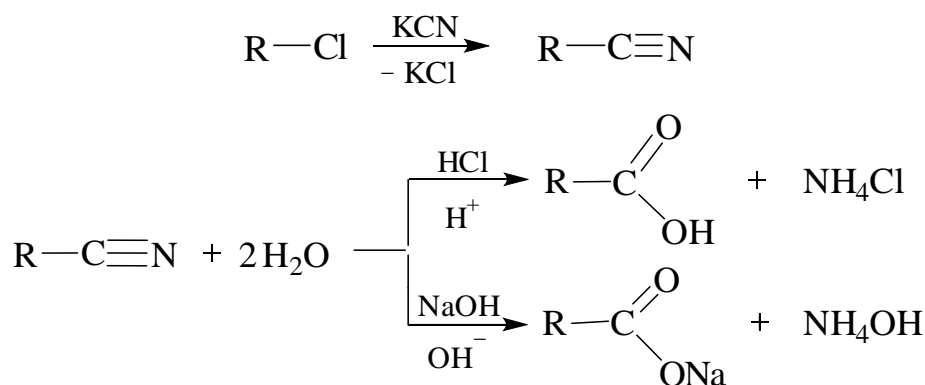
Окиснення відповідних первинних спиртів і альдегідів:



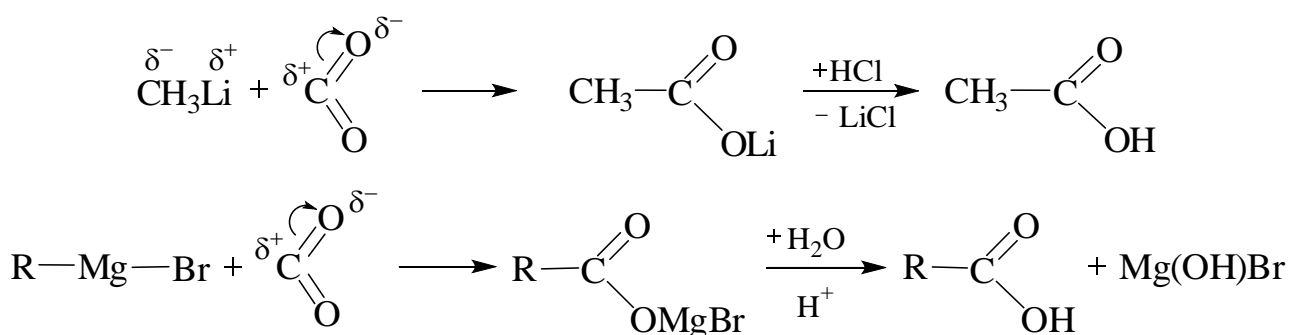
Гідроліз гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів:



Гідроліз (омилення) нітрилів R—CN. Залежно від рН середовища гідроліз нітрилів відбувається таким чином:



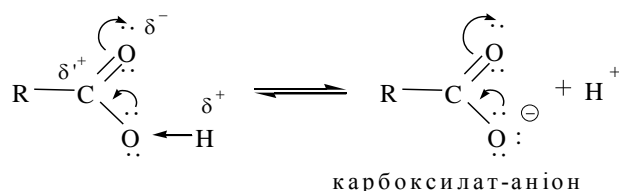
Синтез за допомогою металоорганічних сполук. Для одержання карбонових кислот використовують карбоксилювання оксидом Карбону IV (CO₂) металоорганічних сполук літію, магнію тощо:



З металоорганічних сполук найкращі результати спостерігаються під час застосування сполук літію.

13.1.2. Хімічні властивості

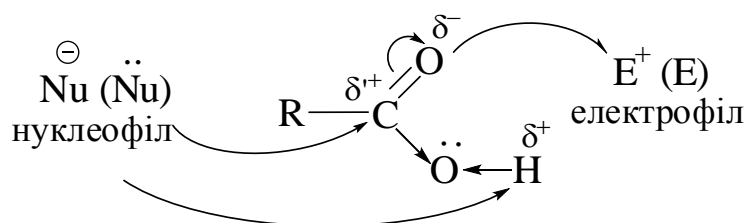
Реакційна здатність карбонових кислот визначається наявністю в їх структурі карбоксильної групи. У карбоксильній групі довжина зв'язку С=О більша, ніж у кетонів, а зв'язок С—ОН коротший порівняно із спиртами, що пояснюється відповідним зміщенням електронної густини внаслідок взаємного впливу карбонільної та гідроксильної груп:



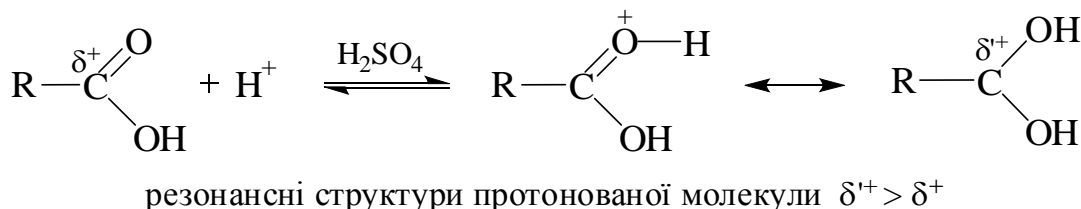
При цьому *n*-електрони атома Оксигену гідроксильної групи завдяки +M-ефекту зміщуються до карбонільної групи, для якої характерне виявлення негативних I- та M-ефектів. Таке *p*- π -спряження призводить до зростання полярності O←H-зв'язку або збільшення його здатності до дисоціації з утворенням протона (властивості кислоти). Зміщення електронної густини до карбонільного атома Оксигену одночасно ослаблює електрофільні властивості атома Карбону карбонільної групи порівняно з кетонами, альдегідами та галогенангітридами.

Для карбонових кислот характерні хімічні перетворення, в першу чергу, за карбоксильною групою і меншою мірою такі, що відбуваються переважно в α -положенні відносно –COOH або з відщепленням CO₂ (декарбоксилюванням). Реакції за карбоксильною групою пов'язані з розривом як O–H-зв'язку (кислотні властивості), так і C–OH-зв'язку (утворення похідних карбонових кислот – галогенангіридів, ангідридів, складних ефірів, амідів тощо).

Внаслідок –I-ефекту карбоксильної групи в молекулі карбонової кислоти відбувається зміщення електронної густини вуглеводневого залишку, що приводить до появи C–H-кислотного центру за α -карбоновим атомом. До реакцій, що відбуваються в α -положенні, належать заміщення Гідрогену або іншої функціональної групи. Напрям хімічних перетворень за карбоксильною групою визначається природою атакуючого реагенту (електрофіл або нуклеофіл), значенням зарядів δ на атомах Карбону та Оксигену карбоксильної групи, природою каталізатора:



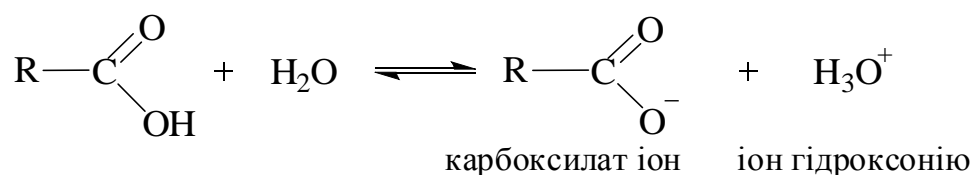
Найпоширенішими реакціями є взаємодія нуклеофільних реагентів з електрофільним карбоновим атомом карбоксильної групи. З метою збільшення електрофільності карбонільного атома Карбону в реакціях нуклеофільного заміщення застосовують кислотний каталіз:



Під час електрофільного заміщення необхідно збільшувати нуклеофільні властивості карбоксильної –COOH-групи дією основи. Карбоксилат-аніон –COO⁻, як сильніший нуклеофіл, значно активніше взаємодіє з електрофільними реагентами.

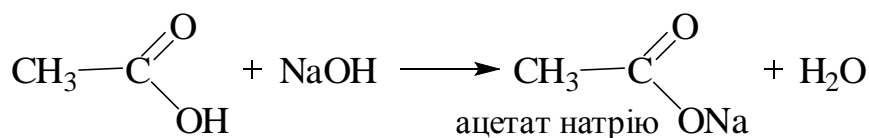
Кислотні властивості. Сила карбонових кислот залежить від природи замісника R біля карбоксильної групи. Наявність в α -положенні електроноакцепторів (–NO₂, –C=O, –Hal) збільшує силу кислот,

а електронодонорів, найчастіше алкілів, – зменшує, що пов'язано з дією І- та М-ефектів замісника. У водних розчинах кислоти дисоціюють, утворюючи відповідні кислотно-основні спряжені пари:

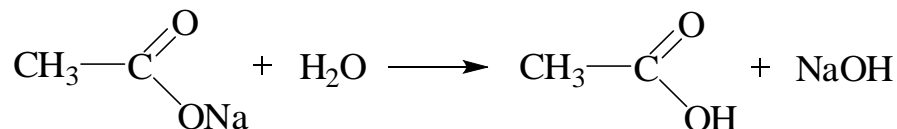


Встановлено, що обидва атоми Оксигену в карбоксилат-аніоні знаходяться на однаковій відстані від атома Карбону й електронна густина (заряд аніона) рівномірно розподілена між двома зв'язками С–О. У результаті делокалізації негативного заряду карбоксилат-аніон має високу стійкість. А, оскільки відомо, що сила кислоти визначається стійкістю утвореного аніона, то карбонові кислоти перевищують за кислотними властивостями спирти та феноли, в яких можливість делокалізації заряду в аніоні менша.

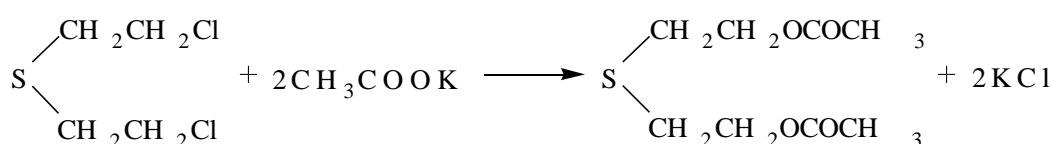
Взаємодією з лужними або лужноземельними металами, їх оксидами, лугами карбонові кислоти утворюють відповідні солі карбонових кислот:



Солі карбонових кислот у водних розчинах гідролізуються:

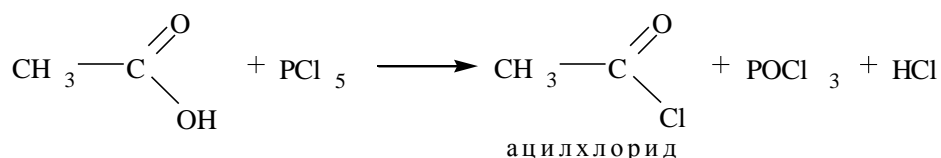


Солі лужних металів карбонових кислот можуть застосовуватися під час дегазації та індикації отруйної речовини **іприт**:



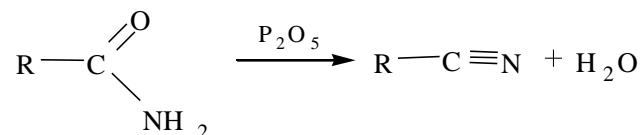
Ця реакція відбувається з утворенням не токсичних речовин, а також з кількісним виходом і йони хлору можуть бути відтитровані.

Утворення галогенангідридів (ацилгалогенідів). Дією на карбонові кислоти сильних галогенувальних агентів на зразок PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 , COCl_2 одержують галогенангідриди кислот із високою реакційною здатністю:

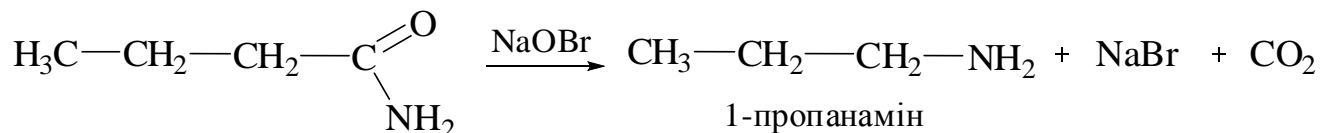


Для органічного синтезу суттєве значення мають хлорангідриди. Через високу реакційну здатність їх називають **ацилюючими агентами** та широко застосовують у реакціях ацилювання, але вони – сильні лакриматори й екологічно небезпечні.

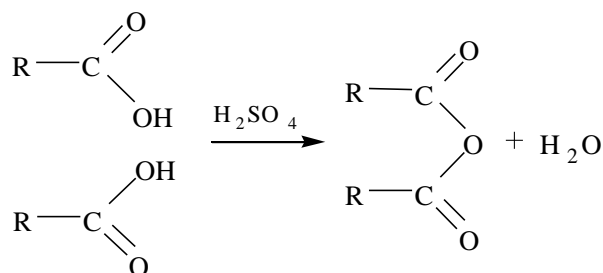
Аміди кислот під час нагрівання із сильними водовідбірними речовинами на зразок P_2O_5 перетворюються в нітрили:



Аміди під дією гіпохлоритів або гіпобромітів перетворюються у аміни, що містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді:

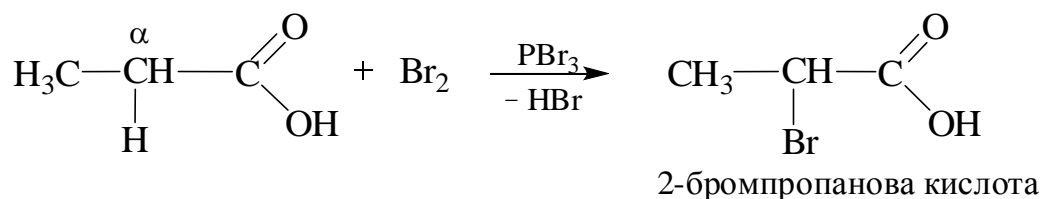
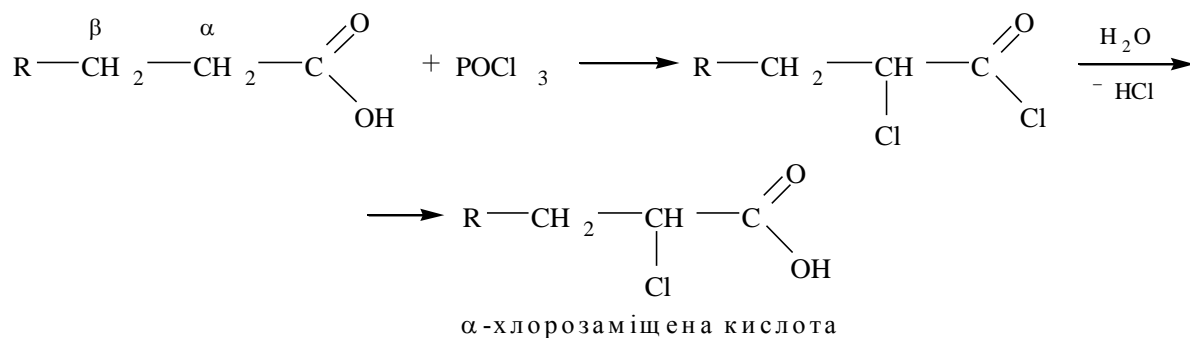


Утворення ангідридів. Ангідриди карбонових кислот утворюються як реакцією ацилювання карбонових кислот галогенангідридами, так і межмолекулярним відщепленням води від карбонових кислот за наявності відповідних водовідбірних речовин на зразок концентрованої H_2SO_4 , P_2O_5 для рідкої і Al_2O_3 для газової фази:

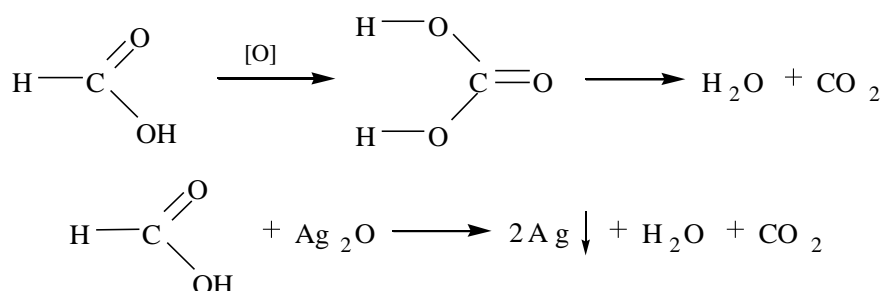


Ангідриди карбонових кислот, подібно до кислот і галогенангідридів, є ацилювальними реагентами і взаємодіють з нуклеофільними сполуками.

Заміщення Гідрогену в α -положенні. Існує група реакцій, зумовлених підвищеною рухливістю атома Гідрогену в α -положенні до карбонільної групи внаслідок впливу $C=O$ групи. Особливо це стосується галогенування карбонових кислот. Так, під дією PCl_5 , PBr_3 або $POCl_3$ в основному утворюються α -галогенозаміщені похідні:



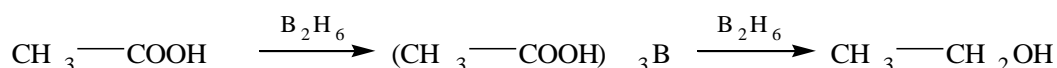
Окиснення і відновлення. Карбонові кислоти лінійної будови окислюються важко, за винятком мурашиної кислоти, яка за своєю хімічною природою є одночасно й альдегідом (сильний відновник). Тому мурашина кислота легко окиснюється до нестійкої карбонатної кислоти і вступає в реакцію “срібного дзеркала”:



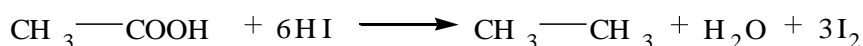
Зі збільшенням атомів Карбону в молекулі кислоти процес її окиснення наближається до процесу окиснення алканів.

Відновлюються карбонові кислоти також досить важко. Традиційні каталізатори гідрування на зразок Pd, Pt малоефективні.

Краще карбонові кислоти відновлюються до спиртів тетрагідроалюмінатом літію й особливо дибораном (BН₃)₂:

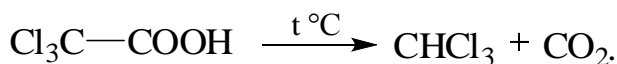


Ні здатен відновлювати карбонові кислоти до алканів:



Похідні карбонових кислот – галогенангідриди та складні ефіри – відновлюються до спиртів значно легше, ніж самі кислоти.

Декарбоксілювання карбонових кислот. Декарбоксілювання – це реакція відщеплення СО₂ від карбонових кислот або їх похідних під час нагрівання. Прості монокарбонові кислоти є відносно термічно стійкі і витримують нагрівання без розкладу до 250–290 °С. Але їх термічна стійкість зменшується під час існування в α-положенні акцепторних груп (–НІ, –NO₂, –СN тощо). Наприклад, трихлороцтова кислота вже за 100–150 °С декарбоксілюється з утворенням СО₂ та хлороформу:



Процес декарбоксілювання прискорюється каталізаторами, що містять мідь.

13.2. Монокарбонові ненасичені кислоти

Ненасичені карбонові кислоти з однією СООН-групою містять у молекулі один або декілька подвійних чи потрійних зв'язків. За замісничовою номенклатурою ІUPAC назви ненасичених кислот утворюють аналогічно насиченим, додаючи суфікс **-ен** для позначення подвійного зв'язку, суфікс **-ин** (**-ін**) – для позначення потрійного, указуючи положення кратного зв'язку

в карбоновому ланцюзі. Поряд із систематичною номенклатурою ІUPAC широко використовують тривіальні назви (табл. 13.4).

Таблиця 13.4

Монокарбонові ненасичені кислоти

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Пропенова	Акрилова
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	2-Метил-пропенова	Метакрилова
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>цис</i> -2-Бутенова	Ізокрононова
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	<i>транс</i> -2-Бутенова	Крононова
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	<i>цис</i> -9-Октадецена	Олеїнова
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	<i>транс</i> -9-Октадецена	Елаїдинова
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{COOH}$	<i>цис</i> -9,12-Октадекадієнова	Лінолева
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропінова	Пропіолова
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2-Бутинова	Тетролова
$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7 \quad \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	9-Октадецинова	Стеаролова

Кількість їх ізомерів порівняно з насиченими монокарбоновими кислотами зростає, оскільки до структурної ізомерії додається ще геометрична (*цис*-, *транс*-).

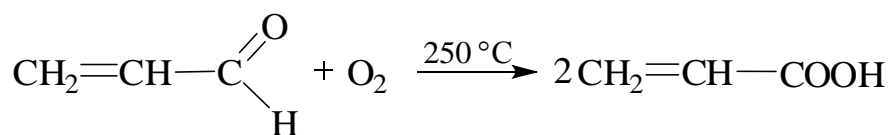
Залежно від положення кратного зв'язку щодо відношення до карбоксильної групи розрізняють α , β -; β , γ -; γ , δ -, та ін. ненасичені кислоти, наприклад:



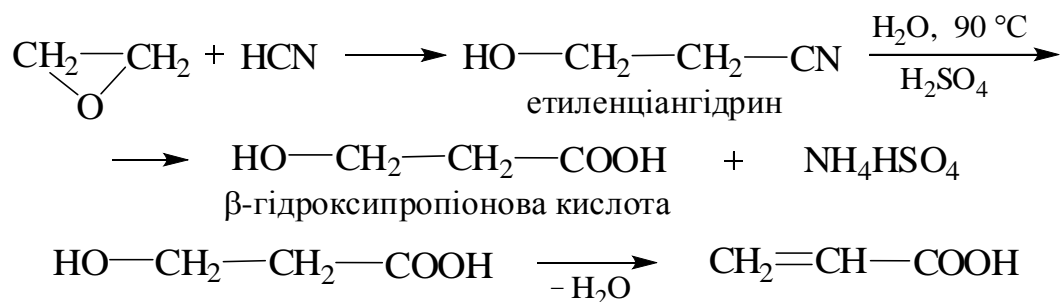
13.2.1. Методи одержання

Для добування ненасичених кислот застосовують практично всі методи, що і для карбонових насичених кислот.

Акрилова кислота. Як відомо, під час окиснення пропілену в промисловості отримують акролеїн. Метод одержання акрилової кислоти з акролеїну полягає у його окисненні киснем повітря за наявності бісмутмолібденових каталізаторів:



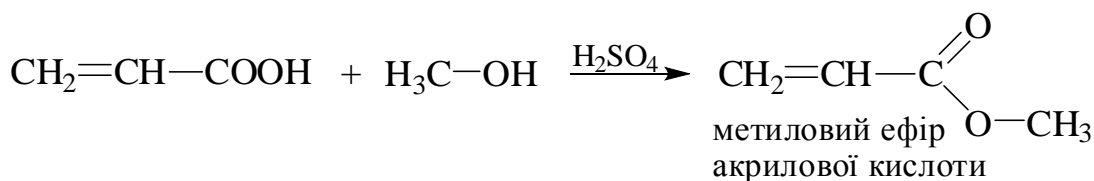
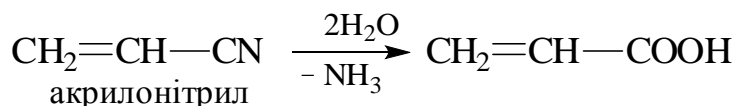
Синтез з оксиду етилену. Взаємодія оксиду етилену з ціанідною кислотою дає етиленціангідрин. За умов гідролізу етиленціангідрин перетворюється до гідроксикислоти, що здатна до реакції дегідратації:



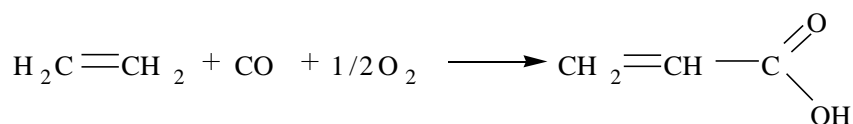
Карбонілювання ацетилену. Реакція карбонілювання ацетилену аналогічна реакції добування насичених карбонових кислот, тільки замість алкенів використовують алкіни:



Гідроліз акрилонітрилу. Якщо під час гідролізу в реакційну суміш додати спирт, можна отримати відповідний ефір:



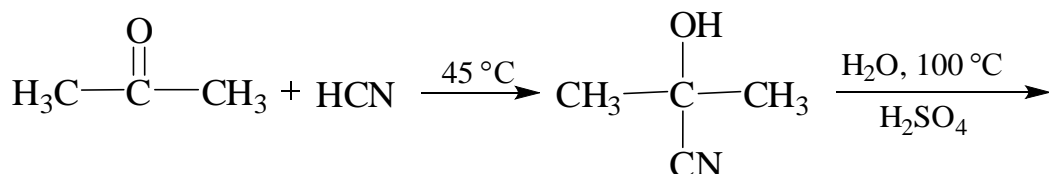
Окиснювальне карбонілювання етилену за наявності Оксигену:

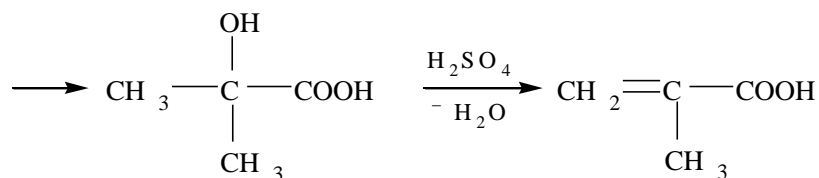


Метакрилова кислота. Окиснення ізобутилену здійснюється у дві стадії за різних температур за наявності каталізаторів на основі молібдену:



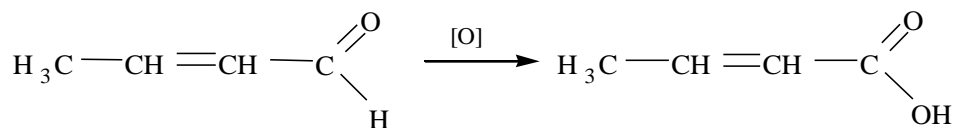
Синтез з ацетону. Двостадійний метод отримання метакрилової кислоти із ацетону та ціанідної кислоти:





α -гідроксиізобутиратна кислота

Кроотонова кислота. Кроотонову кислоту одержують у процесі окиснення кроотонового альдегіду:

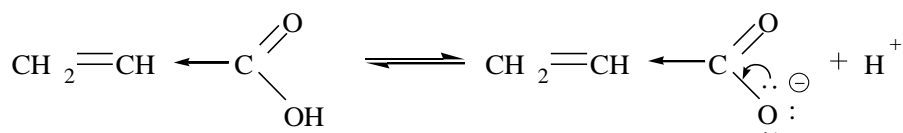


Необхідно відзначити, що ізокроотонова кислота (*цис*-ізомер) менш стабільна, ніж кроотонова (*транс*-ізомер), і легко переходить в останню під дією тепла або опромінювання.

13.2.2. Хімічні властивості

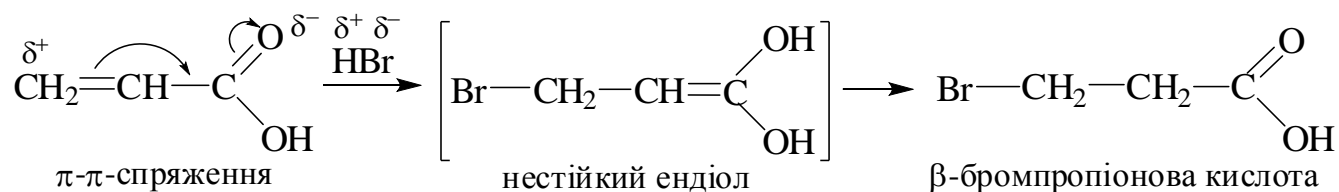
Хімічні властивості ненасичених кислот зумовлені наявністю ненасиченого зв'язку і його спряження з $-\text{C}=\text{O}$ групою карбоксилу для α -, β -кислот. Для обох функціональних груп зберігаються основні хімічні властивості так, вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, складні ефіри, аміди та ін. за карбонільною групою. За подвійним або потрійним зв'язком вступають у реакції приєднання, полімеризації, окиснення. З іншого боку, взаємний вплив карбоксильної групи та ненасиченого зв'язку викликає появу специфічних хімічних властивостей.

Ненасичені карбонові кислоти сильніші, ніж насичені, внаслідок дії $-I$ -ефекту подвійного або потрійного зв'язку. Вплив подвійного зв'язку особливо виявляється для α, β -ненасичених кислот:



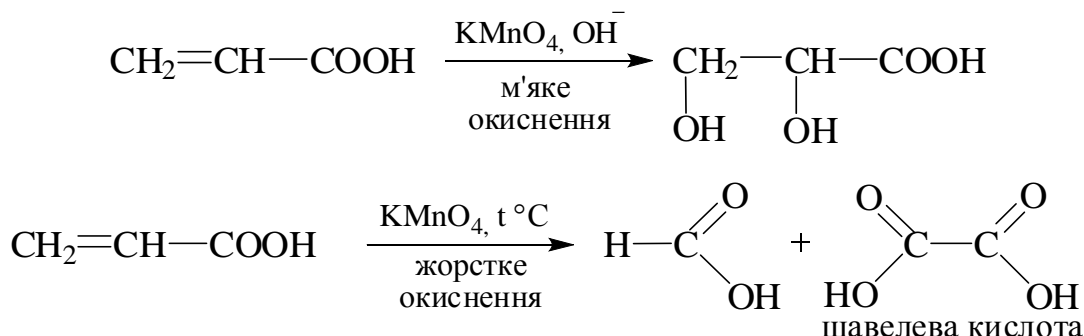
Утворений під час дисоціації аніон додатково стабілізується внаслідок $-I$ -ефекту подвійного або потрійного зв'язку, можливо частково M -ефекту.

Специфічні властивості α, β -ненасичених кислот виявляються також у реакціях приєднання, що відбуваються всупереч правилу Марковникова:

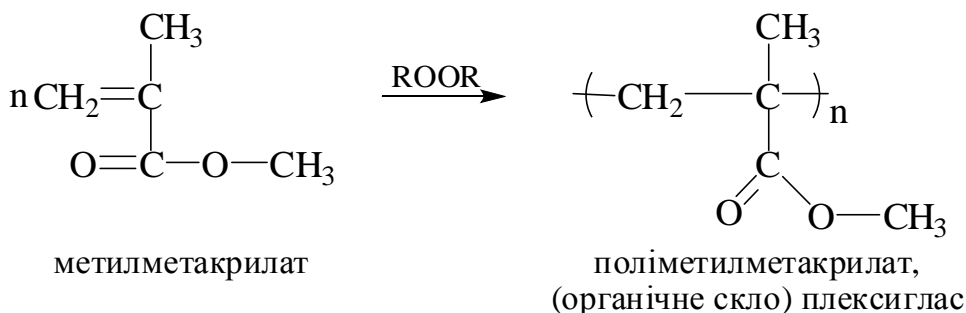


Унаслідок π - π -спряження електронних хмар подвійного зв'язку та карбонільної групи відбувається значна поляризація молекули акрилової кислоти, що призводить до початкового 1,4-приєднання і подальшої ізомеризації, та кето-енольної таутомерії ненасиченого діолу.

На відміну насичених кислот ненасичені кислоти значно легко окиснюються і залежно від умов утворюють різні продукти реакції. Так, під час окиснення акрилової кислоти утворюється 2,3-дигідроксипропанова кислота. Під час нагрівання її з нітратною кислотою або розчином перманганату калію відбувається розщеплення подвійного зв'язку:



Важливі властивості α, β -ненасичених кислот і їх ефірів виявляються також у реакціях **полімеризації** за радикальним або іонним механізмом у високомолекулярні сполуки:

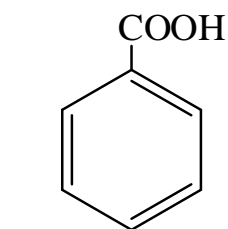


Ненасичені кислоти з ізольованими функціональними групами до реакції полімеризації не здатні.

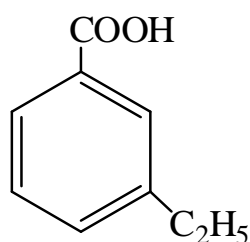
13.3. Ароматичні карбонові кислоти

Ароматичними карбоновими (аренкарбоновими) кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо зв'язана з ароматичним ядром.

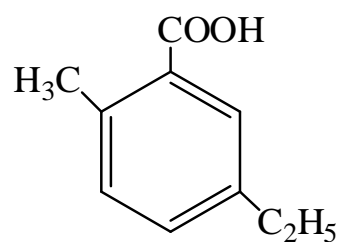
Найпростішим представником аренкарбонових кислот бензольного ряду є бензойна кислота. Відповідно до номенклатурних правил IUPAC інші гомологи цього ряду розглядаються як похідні бензойної кислоти, наприклад:



бензойна кислота

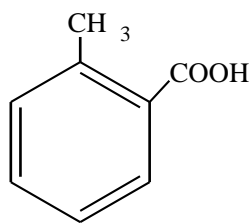


3-етилбензойна кислота

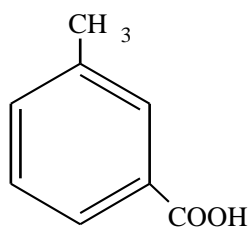


5-етил-2-метилбензойна кислота

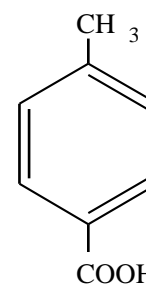
Метилбензойні кислоти мають тривіальну назву – толуїлові кислоти:



o-толуїлова кислота

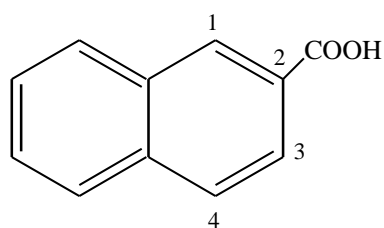


m-толуїлова кислота

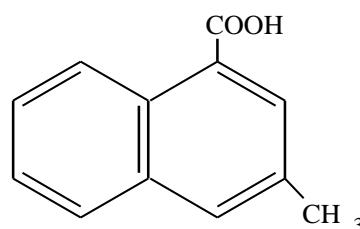


p-толуїлова кислота

Назви карбонових кислот нафталінового, антраценового, фенантренового та інших рядів утворюються з назви відповідного вуглеводню додаванням слів – **карбонова кислота**:

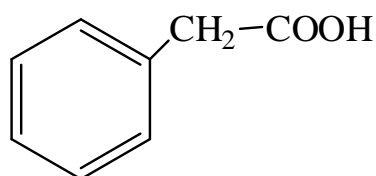


2-нафталінкарбонова кислота

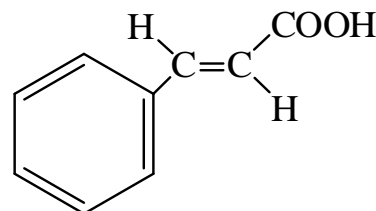


3-метил-1-нафталінкарбонова кислота

Карбонові кислоти, в яких карбоксильна група розміщена в бічному карбоновому ланцюзі ароматичного вуглеводня, розглядають як похідні кислот аліфатичного ряду:



фенілоцтова кислота,
фенілетанова кислота

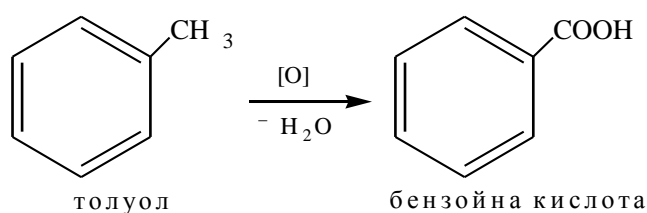


транс-3-фенілпропенова кислота,
корична кислота

13.3.1. Методи одержання

Ароматичні карбонові кислоти можуть бути одержані тими ж способами, що і аліфатичні.

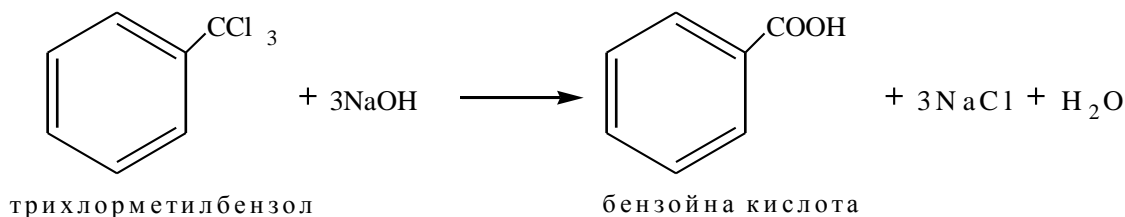
Окиснення алкіларенів. Цей метод є одним з найбільш часто застосовуваних для одержання аренкарбонових кислот. Окисненню піддають головним чином метиларени. Як окислювачі зазвичай використовують KMnO_4 , CrO_3 або кисень за наявності солей кобальту і марганцю:



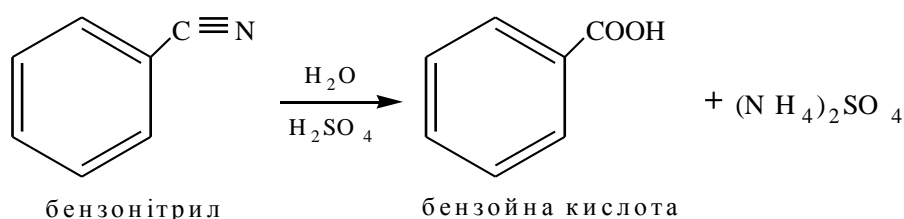
толуол

бензойна кислота

Гідроліз тригалогенопохідних ароматичних вуглеводнів. Під час нагрівання з водним розчином лугу ароматичних тригалогенопохідних, що містять атоми галогену в одного й того ж атома Карбону, останні піддаються гідролізу, утворюючи аренкарбонові кислоти:



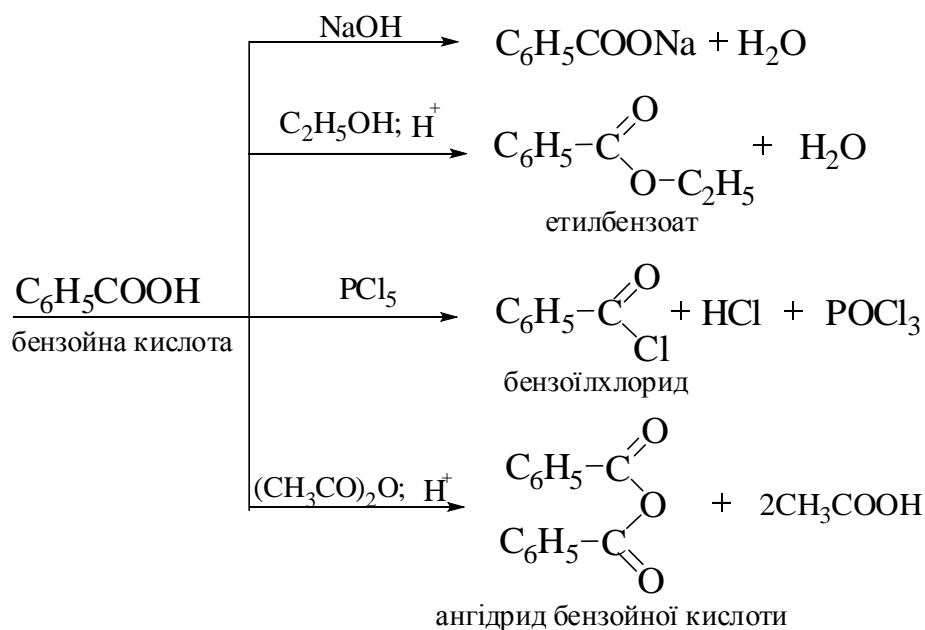
Гідроліз нітрилів. У водних розчинах кислот і лугів нітрили гідролізуються з утворенням карбонових кислот



13.3.2. Хімічні властивості

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

По карбоксильній групі для них характерні реакції, властиві насиченим монокарбовим кислотам, а саме утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, складних ефірів:

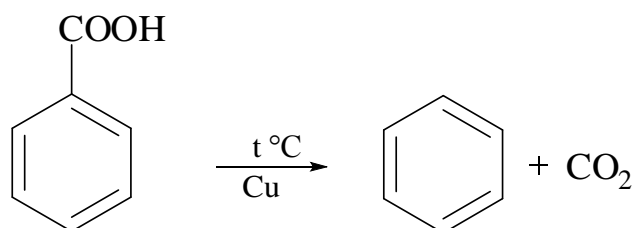


За кислотністю, ароматичні монокарбові кислоти перевищують насичені (окрім мурашки) і ненасичені монокарбові кислоти аліфатичного ряду, що

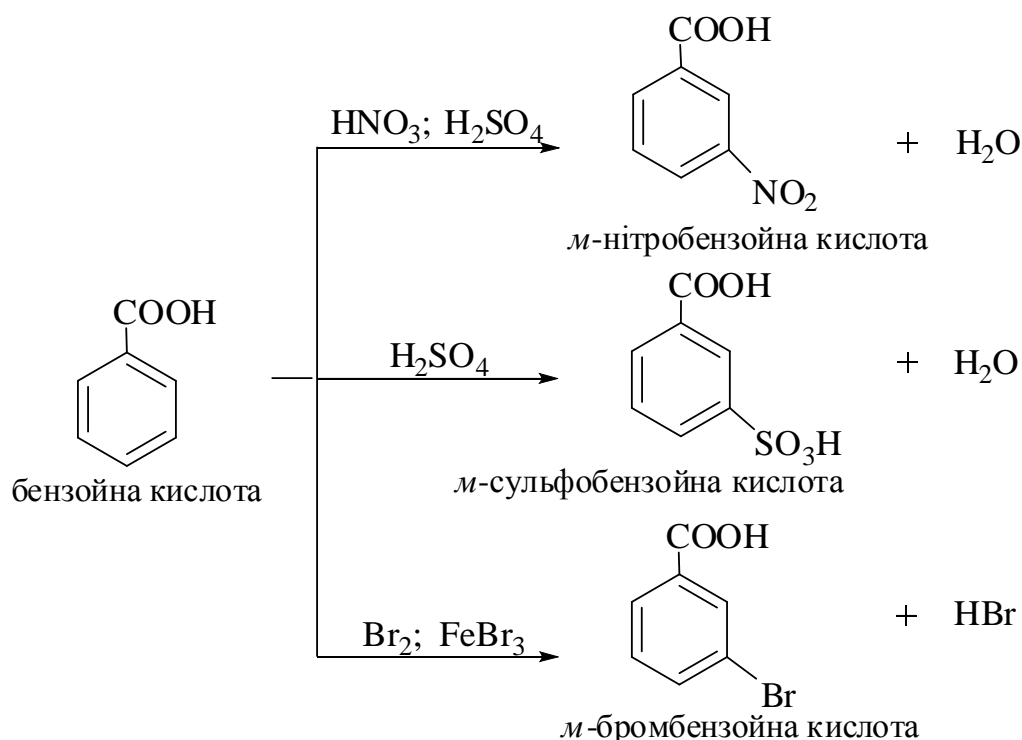
пов'язано з підвищенням стійкості аніона за рахунок делокалізації заряду по спряженій системі бензольного кільця.

В міру віддалення ароматичного ядра від карбоксильної групи кислотність зменшується.

Під час нагрівання аренкарбонових кислот за наявності мідного порошку або солей міді понад 200 °С відбувається їх декарбоксілювання:



За рахунок бензольного кільця аренмонокарбонові кислоти вступають у реакції електрофільного заміщення (нітрівання, сульфування, галогенування), властиві ароматичним вуглеводням. Карбоксильна група, виявляючи $-I$ та $-M$ -ефекти, дезактивує бензольне кільце відносно електрофільних реагентів, тому реакції електрофільного заміщення відбуваються значно важче, ніж для незаміщеного бензолу. Будучи орієнтантом II роду, карбоксильна група спрямовує заміщення в *мета*-положення:



13.4. Дикарбонові насичені та ненасичені кислоти

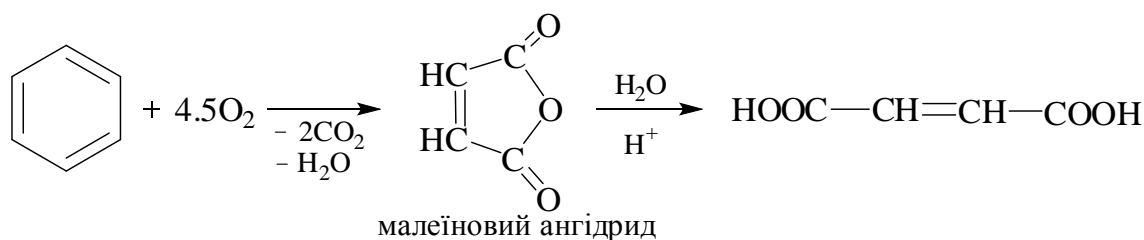
Дикарбонові або двоосновні, кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи. За замісничовою номенклатурою IUPAC назви дикарбонових кислот утворюються з назв відповідних вуглеводнів із додаванням множного префікса – ді, суфікса –ова та слова **кислота**. Більш вживаними є тривіальні назви (табл. 13.5).

Дикарбонові насичені та ненасичені кислоти

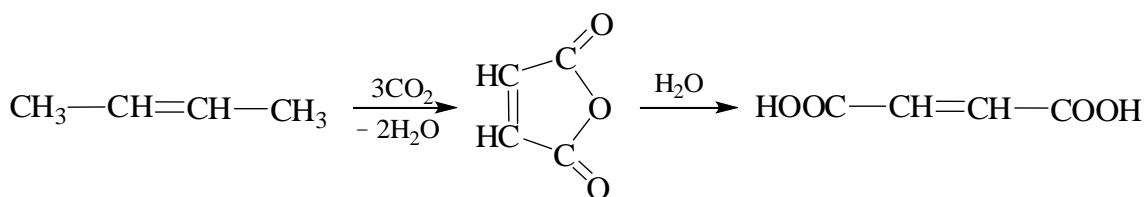
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
HOOC—COOH	Етандіова кислота	Щавелева кислота
HOOC—CH ₂ —COOH	Пропандіова кислота	Малована кислота
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	Бутандіова кислота	Бурштинова кислота
HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH	Пентандіова кислота	Глутарова кислота
HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH	Гександіова кислота	Адипінова кислота
HOOC—(CH ₂) ₅ —COOH	Гептандіова кислота	Пімелінова кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<i>цис</i> -Бутендіова кислота	Малеїнова кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \end{array}$	<i>транс</i> -Бутендіова кислота	Фумарова кислота
HOOC—C≡C—COOH	Бутиндіова кислота	Ацетилендикарбонова кислота

13.4.1. Методи одержання

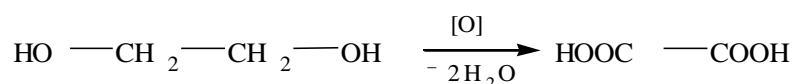
Окиснення алкенів, аренів, гліколей і діальдегідів. Газофазне окиснення бензолу за наявності оксиду ванадію є основним методом отримання малеїнової кислоти. Утворений малеїновий ангідрид легко гідролізується до кислоти:



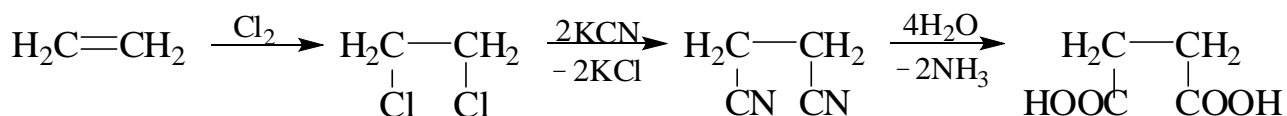
Окиснення 2-бутену:



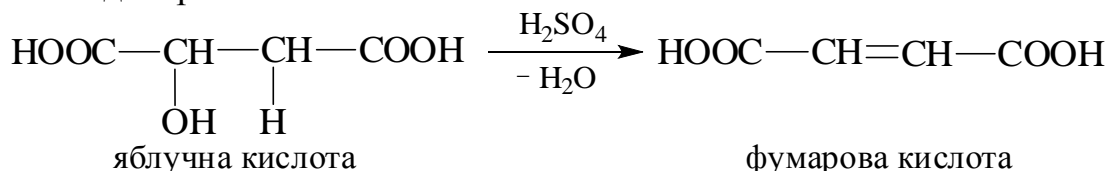
Дикарбонові кислоти також отримують з двопервинних гліколей, застосовуючи для цього різні окисники:



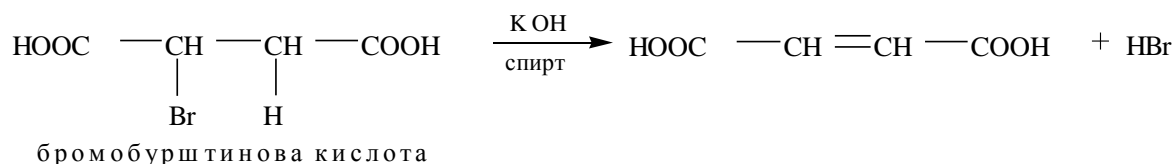
Гідроліз динітрилів. З динітрилів реакцією гідролізу отримують двоосновні кислоти:



Дегідратація гідроксикислот. Цей метод застосовують для синтезу ненасичених дикарбонових кислот:



Дегідрогалогенування галогенозаміщених кислот. Під час дії спиртових розчинів лугів на галогенозаміщені кислоти утворюються ненасичені кислоти:



13.4.2. Хімічні властивості

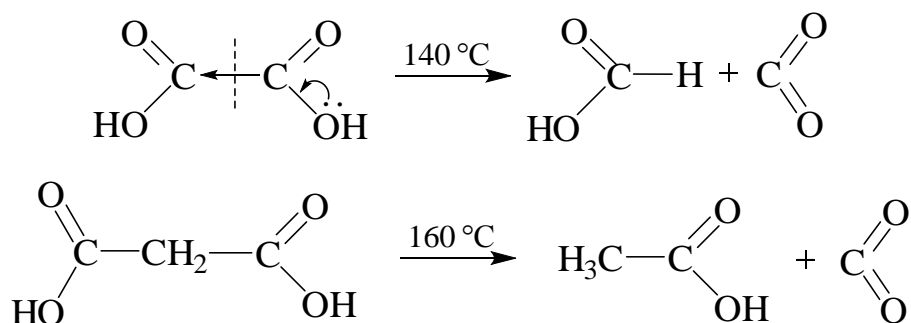
Насичені дикарбонові кислоти – кристалічні речовини, які розчиняються у воді. Перші представники дикарбонових кислот сильніші, ніж монокарбонові кислоти. Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп одна на одну, що полегшує дисоціацію O–H-зв'язку:



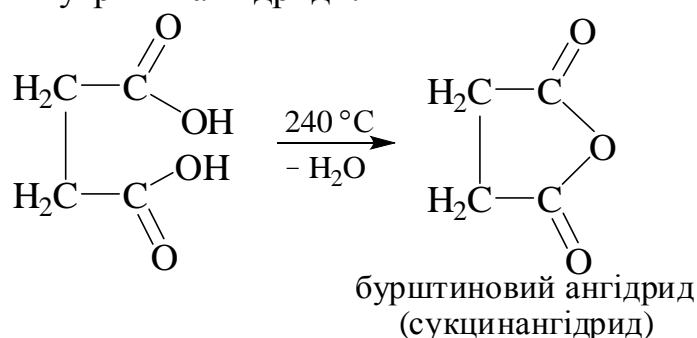
Ступінь дисоціації першої стадії більший, ніж другої, особливо для щавелевої та маленової кислот. Глутарова й адипінова кислоти вже практично за кислотністю не відрізняються від оцтової, що пояснюється суттєвим зменшенням взаємного індуктивного впливу карбонільних груп одна на одну.

Загалом дикарбонові кислоти здатні утворювати повні й неповні солі, складні ефіри, галогенангідриди тощо. Разом із тим наявність двох COOH-груп у молекулі викликає і деякі особливості.

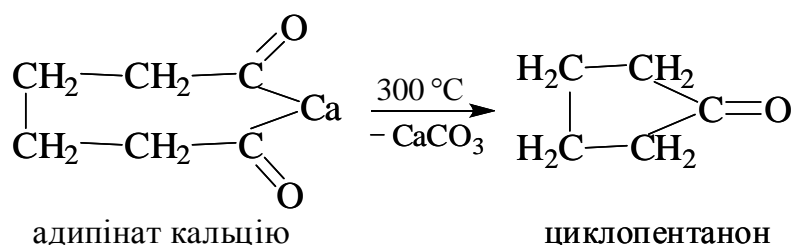
Декарбоксілування щавелевої та маленової кислот. Дикарбонові щавлева та маленова кислоти з 1,2- або 1,3-положенням COOH-груп під час нагрівання до 140–190 °C відщеплюють CO₂ легше, ніж монокарбонові, що пояснюється вже згаданим впливом карбоксильних груп одна на одну:



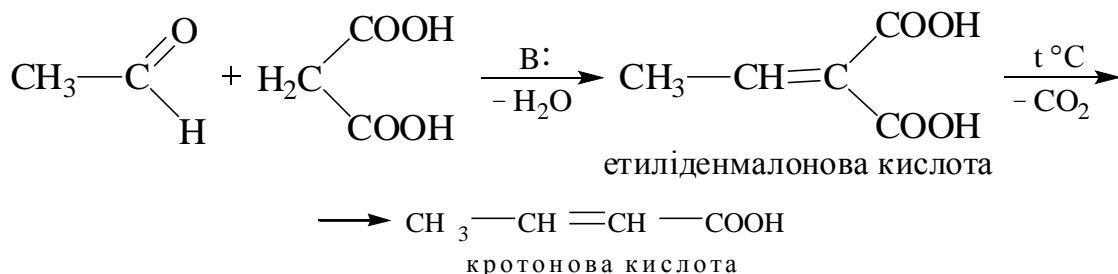
Утворення циклічних ангідридів. Дикарбонові (бурштинова і глутарова) кислоти з 1,4- і 1,5-положеннями карбоксильних груп за температури вище 200 °С утворюють циклічні внутрішні ангідриди:



Піроліз кальцієвих або барієвих солей. Під час піролізу кальцієвих або барієвих солей кислот, що містять 5 або більше атомів Карбону, утворюють циклічні кетони, в той час як для солей монокарбонових кислот – альдегіди або кетони:

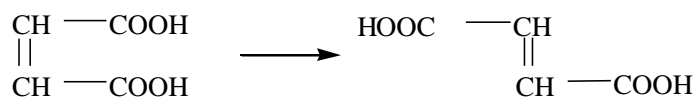


Взаємодія з альдегідами (реакція Кневенагеля). Малонова кислота легко взаємодіє з альдегідами за наявності основного каталізатора:

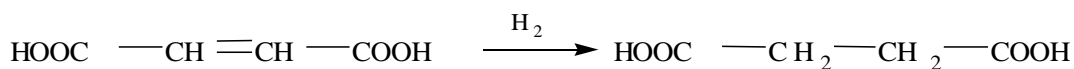


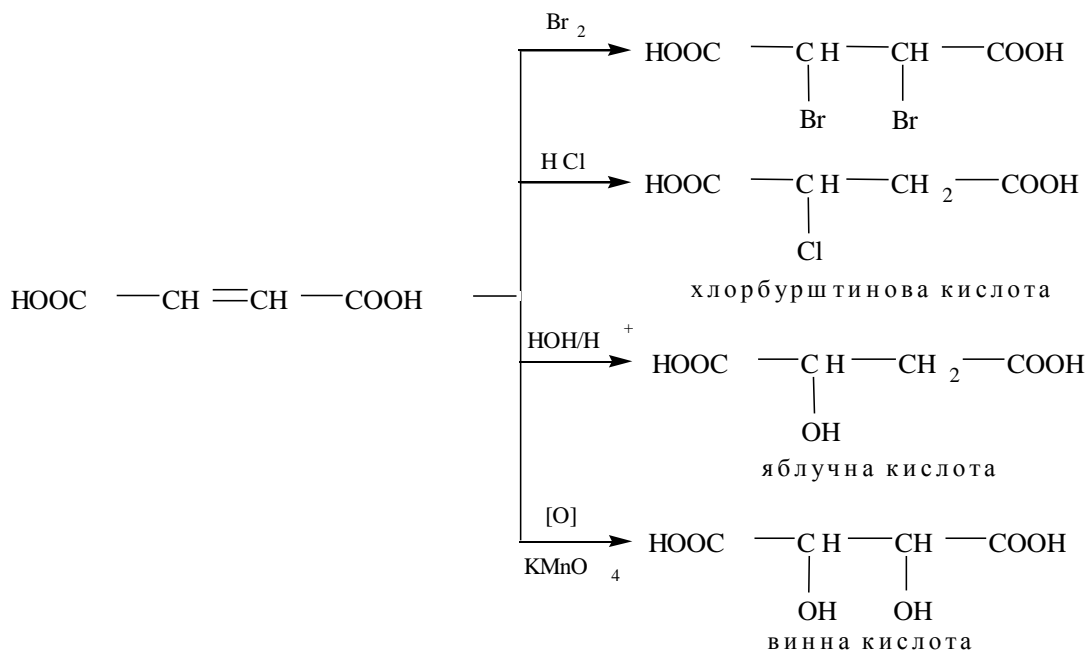
Ненасичені дикарбонові кислоти сильніші порівняно з насиченими аналогами, оскільки взаємний вплив карбоксильних груп одна на одну по π-зв'язку передається сильніше, ніж по насиченому С-С-зв'язку.

Малеїнова кислота під час нагрівання або опромінювання переходить у термодинамічно стабільніший ізомер – фумарову кислоту:



Кислоти даного типу приєднують Гідроген, галогени, воду, галогеноводні за π-зв'язком, а за карбоксильною групою утворюють усі похідні карбонових кислот (солі, складні ефіри, амідні):



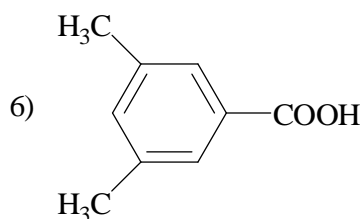
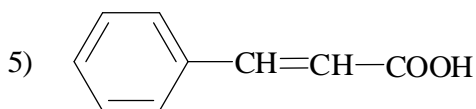
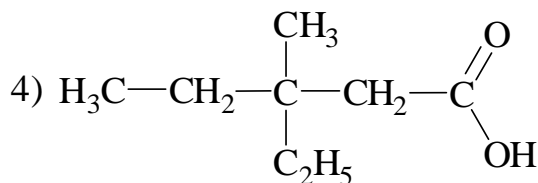
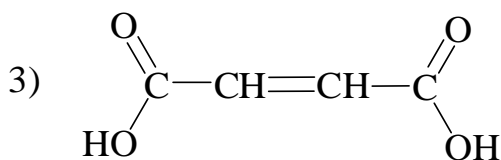
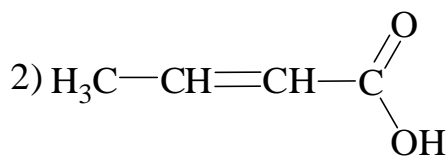
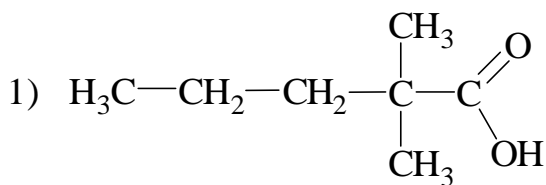


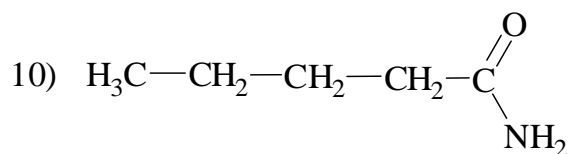
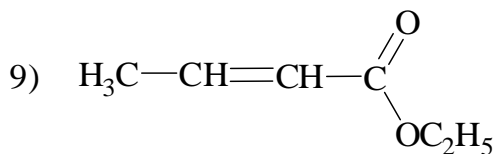
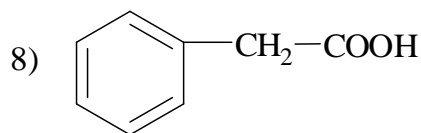
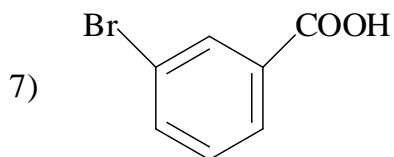
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

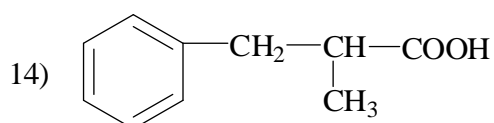
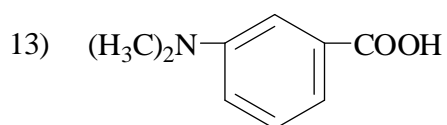
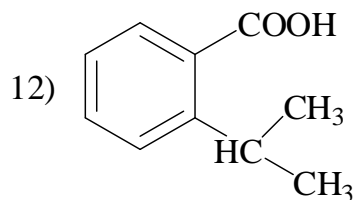
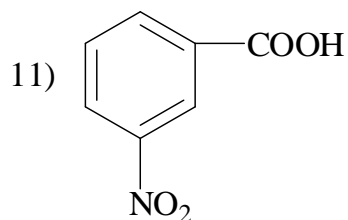
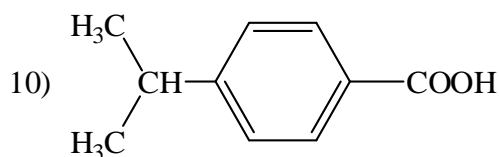
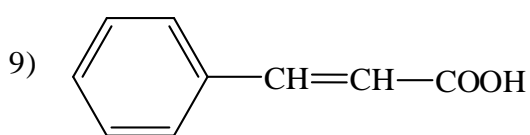
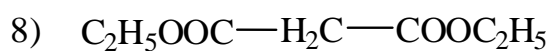
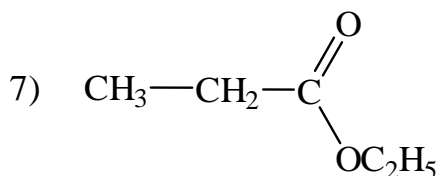
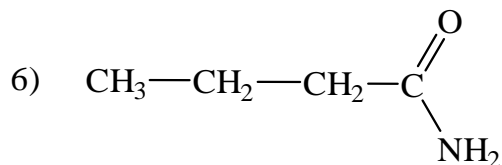
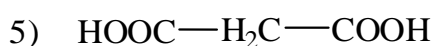
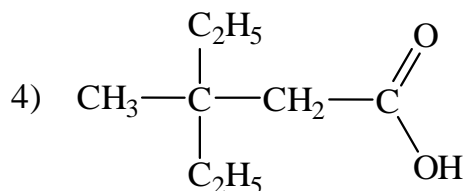
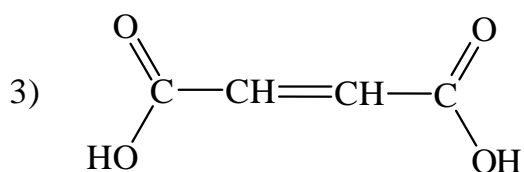
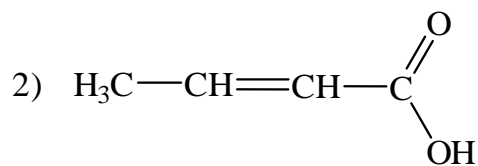
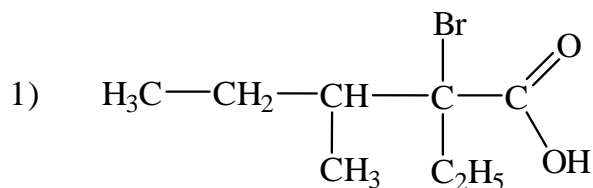
- 1) метанова кислота;
- 2) пропанова кислота;
- 3) бутендіова кислота;
- 4) пропандіова кислота;
- 5) 2-метилпропанова кислота;
- 6) 3,4-діетилбензойна кислота;
- 7) 2-метил-4-пропілбензойна кислота;
- 8) м-толуїлова кислота;
- 9) 2-нафталінкарбонова кислота;
- 10) фенілоцтова кислота.

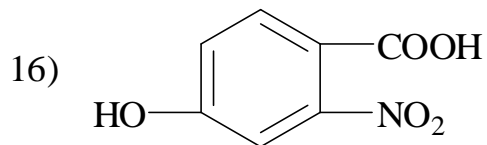
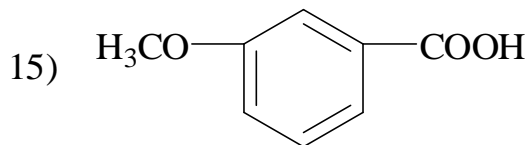
Напишіть ізомери для наведених сполук:



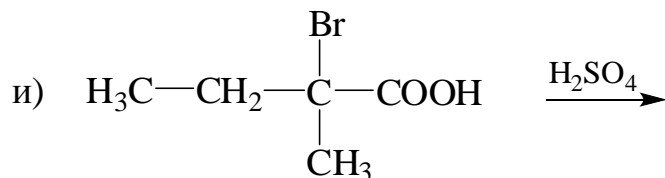
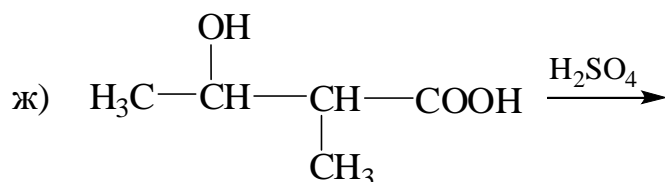
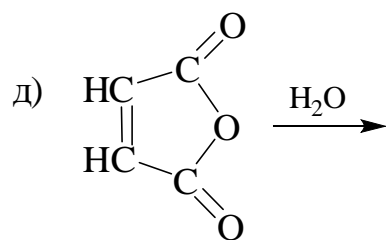
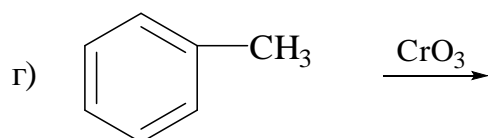
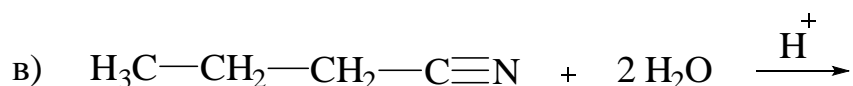
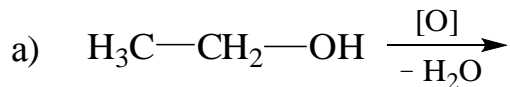


2. Назвіть відповідні сполуки:





3. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті таких реакцій:



4. Запропонуйте способи одержання пропанової кислоти, використовуючи такі сполуки: 1) спирти; 2) альдегіди; 3) гемінальні тригалогенопохідні вуглеводні; 4) нітрили; 5) магній-органічні сполуки. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

5. Яка кислота в кожній парі сильніша: 1) *n*-толуїлова і *n*-нітробензойна; 2) бензойна і *n*-метоксибензойна. Відповідь обґрунтуйте.

14. Нітрогеновмісні сполуки

14.1. Нітросполуки

Нітросполуки – похідні вуглеводнів, для яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені нітрогрупою $-\text{NO}_2$. Загальна формула насичених мононітросполук $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$. Залежно від атома Карбону, з яким сполучена нітрогрупа, розрізняють первинні, вторинні та третинні нітросполуки:



За правилами **номенклатури IUPAC** їх назву отримують з назви алкану з додаванням префікса **нітро-**. Цифрою показують положення нітрогрупи (табл. 14.1).

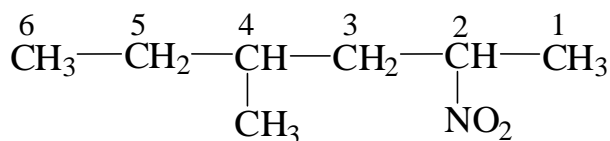
Таблиця 14.1

Нітросполуки

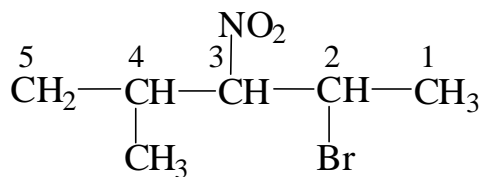
Формула	Номенклатура IUPAC
CH_3-NO_2	Нітрометан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	Нітроетан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	1-Нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітропропан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	1-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	3-Нітропентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	2-Метил-1-нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Диметил-4-нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \end{array}$	3-Нітро-1-пропен

Нумерацію починають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована $-\text{NO}_2$ група за відсутності в ланцюзі головних (старших) функціональних груп, ненасичених зв'язків $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}\equiv\text{C}$, а також алкілів і другорядних груп. Під час розташування поруч із нітрогрупою тільки алкілів і другорядних груп їх у назві

розміщують за алфавітом, користуючись принципом найменших локантів, наприклад:

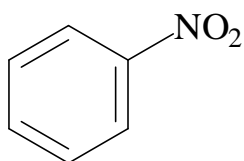


4-метил-2-нітрогексан

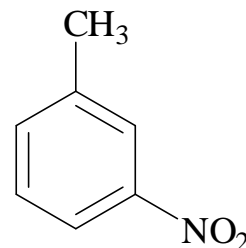


2-бром-4-метил-3-нітропентан

За замісновою номенклатурою назви нітросполук з нітрогрупою в бензольному кільці, також утворюють шляхом додавання префікса **нітро-** до назви родоначального вуглеводню із зазначенням положення нітрогрупи:



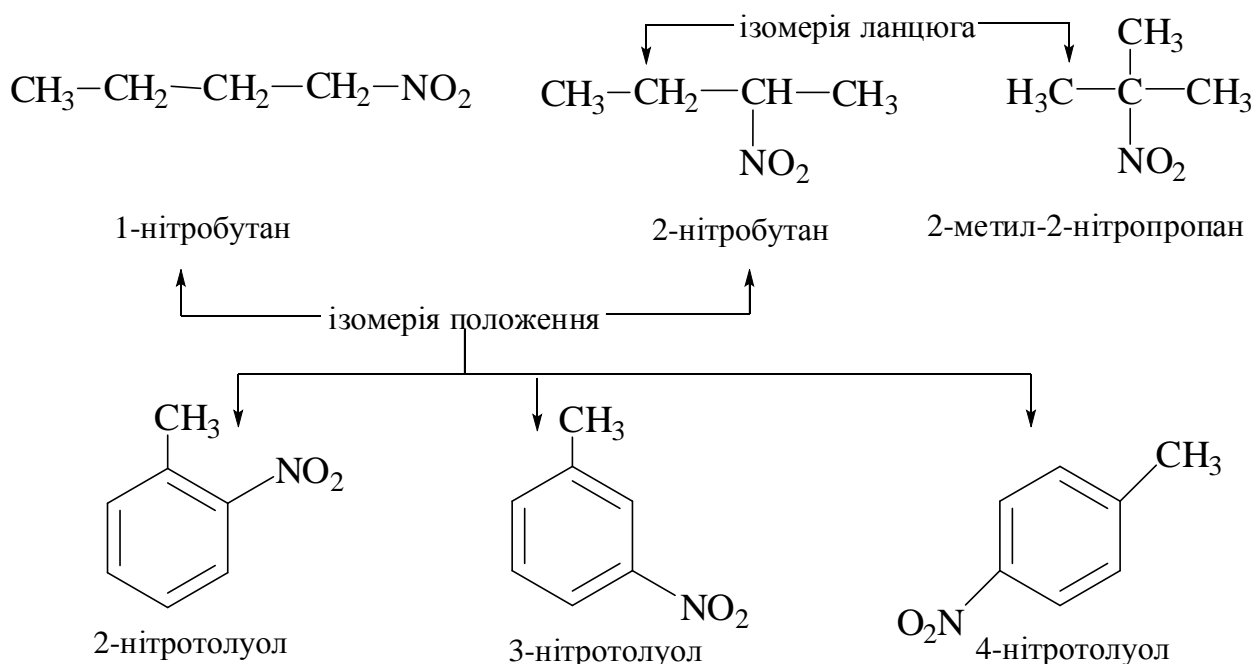
нітробензол



3-нітротолуол

Ароматичні нітросполуки з нітрогрупою в бічному ланцюзі розглядають як похідні нітроалканів, що містять ароматичний залишок як замісник:

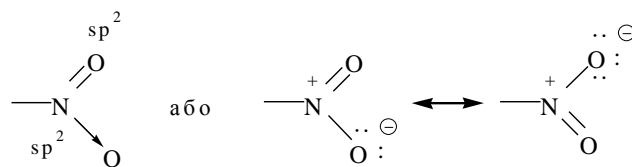
Аналогічно іншим функціональним похідним алканів **ізомерія** сполук даного типу залежить від положення нітрогрупи в ланцюгу та від будови карбонового скелета.



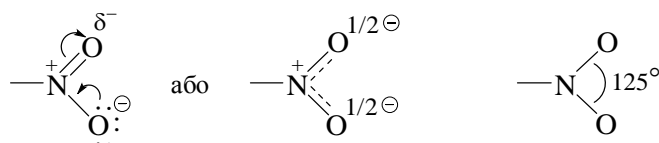
Крім того, нітросполуки поділяють на насичені і ненасичені:



Нітросполуки – висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини ($\mu = 3,5-3,9 \text{ D}$) або кристалічні речовини. Причина значної полярності нітрогрупи полягає в її електронній будові. Так, один з атомів Оксигену утворює з атомом Нітрогену подвійний, а інший – семіполярний зв'язок:



Однак у реальній молекулі обидва N–O-зв'язки вирівнюються, що можна відобразити формулами з ефективними частковими зарядами:

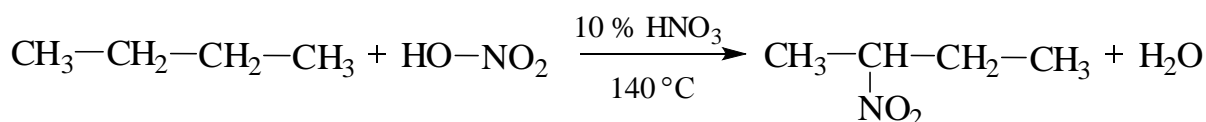


Завдяки існуванню двох сильноелектронегативних атомів Оксигену та Нітрогену нітрогрупа в цілому виявляє значні електроноакцепторні властивості (–I, –M-ефекти).

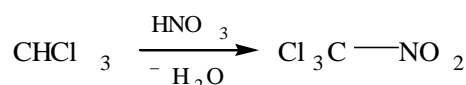
14.1.1. Методи одержання

Нітрування алканів. Під час нітрування в рідкій фазі концентрованою нітратною кислотою, остання виявляє себе як окисник карбонових ланцюгів з одночасним їх розщепленням. Тому застосовують розведену нітратну кислоту (метод Коновалова), причому легкість заміщення Гідрогену біля атомів Карбону збільшується в ряду:

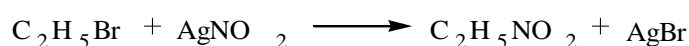
первинний < вторинний < третинний



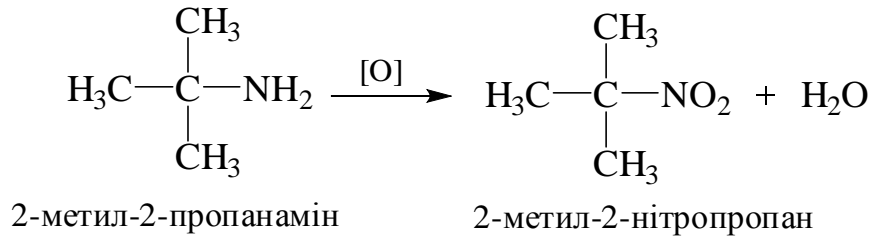
Під час нітрування галогенопохідних, наприклад, хлороформу можна отримати ОР подразливої дії – хлорпикрин:



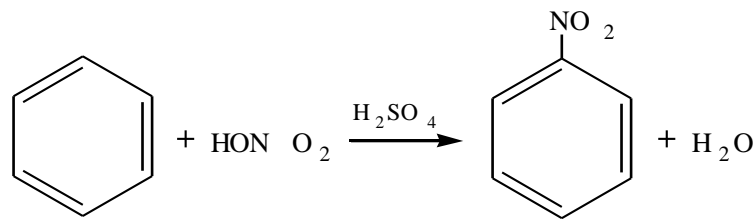
Взаємодія галогеналканів із солями азотистої кислоти. Мейер розробив метод одержання нітроалканів під час взаємодії галогеналкілу з нітритом аргентуму:



Окиснення амінів. Деякі первинні та третинні нітросполуки одержують окисненням відповідних амінів окисниками на зразок H_2SO_4 , H_2O_2 тощо:

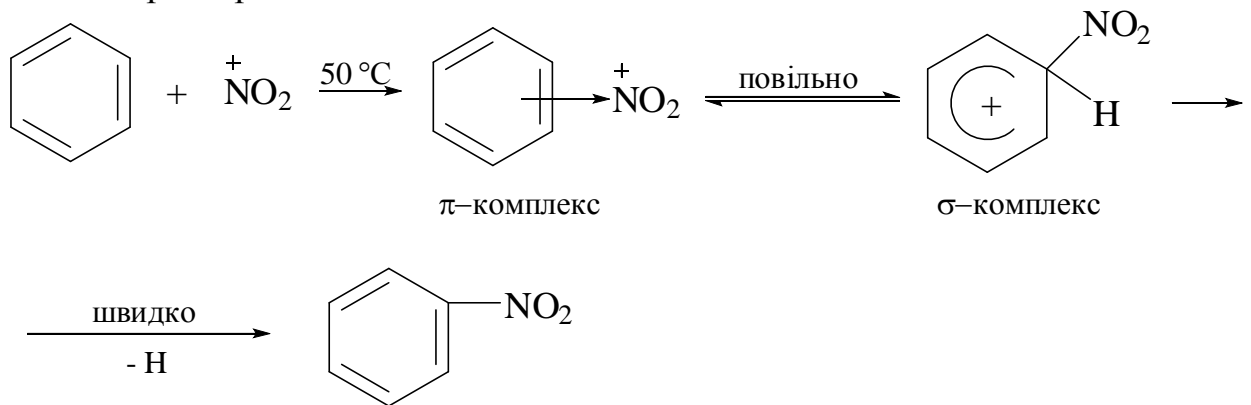


Нітрування аренів. Нітросполуки, що містять нітрогрупу, сполучену з ароматичним радикалом, одержують нітруванням аренів сумішшю концентрованих нітратної і сульфатної кислот:

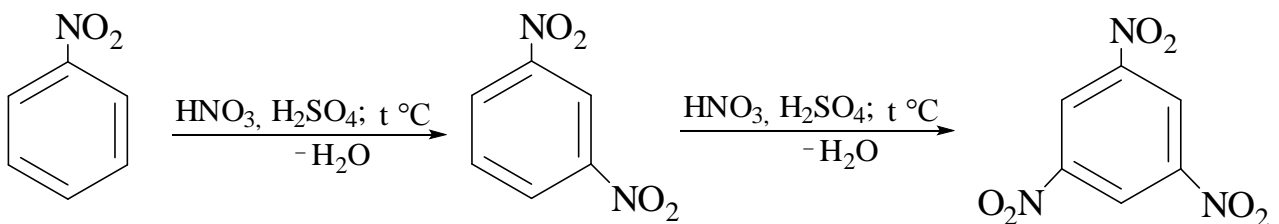


Утворення електрофілу – катіону нітронію NO_2^+ може бути представлено таким чином:

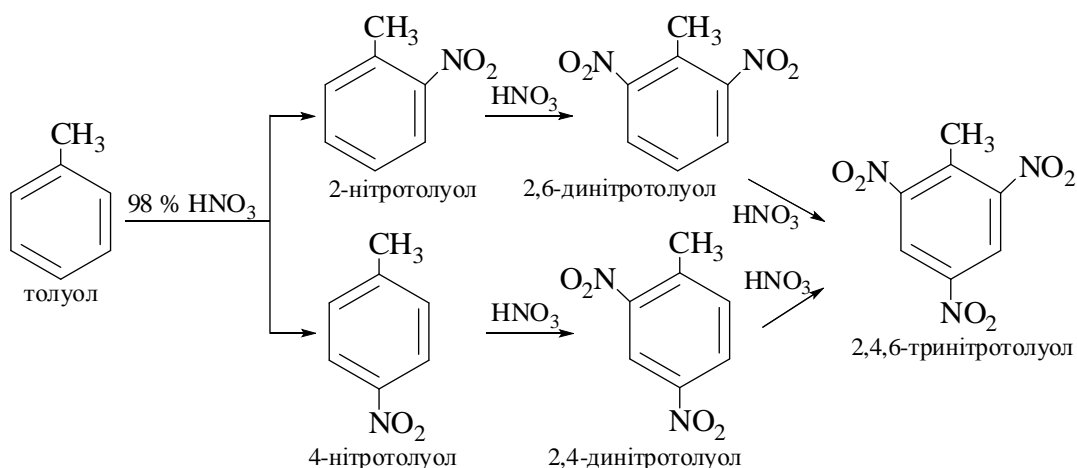
Процес нітрування бензолу починається з виникнення π -комплексу, який повільно перетворюється в σ -комплекс:



Для введення другої нітрогрупи потрібні жорсткіші умови: висока температура, концентровані кислоти, тривале нагрівання. Введення третьої нітрогрупи в молекулу бензолу відбувається важко у разі надлишку димлячої нітратної і сульфатної кислот:

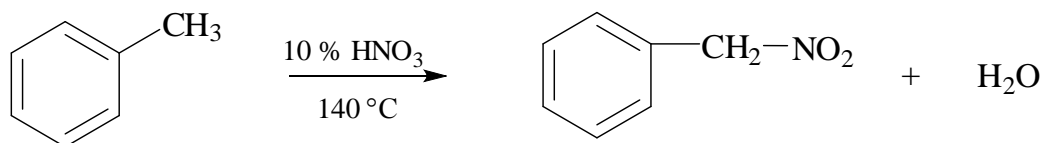


За наявності в ядрі електродонорних замісників реакція нітрування значно полегшується. Так, під час нітрування толуолу можна в звичайних умовах увести три нітрогрупи за схемою:



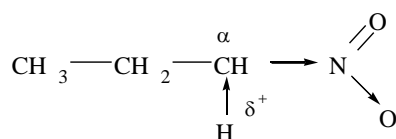
Тринітротолуол (тротил) відомий як потужний вибуховий матеріал, який розглядається як стандартна міра сили вибуху інших вибухових речовин. Застосовується у військовій справі як самостійно, так і в складі багатьох вибухових сумішей (алюмотол, амонал, амоніт, амотол тощо).

Для отримання ароматичних нітросполук із нітрогрупою в бічному ланцюзі застосовують способи отримання, аналогічні методам синтезу нітроалканів: нітрування гомологів бензолу в умовах реакції Коновалова:

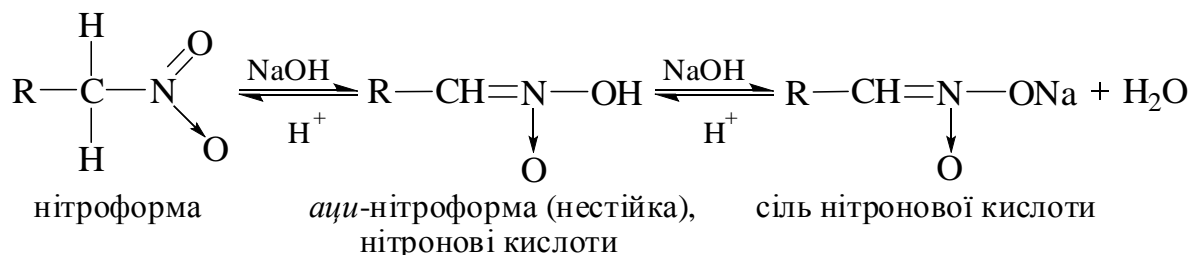


14.1.2. Хімічні властивості

Хімічні властивості нітросполук визначаються реакційною здатністю NO_2 -групи (відновлення, гідроліз) і підвищеною активністю атомів Гідрогену, розташованих в α -положенні до цієї групи:



аци-Нітротаутомерія нітросполук. Підвищена активність атомів Гідрогену в α -положенні до нітрогрупи (С-Н-кислотність) зумовлена σ - π -спряженням С-Н-зв'язків із подвійним зв'язком і дозволяє первинним і вторинним нітросполукам існувати у двох таутомерних формах:

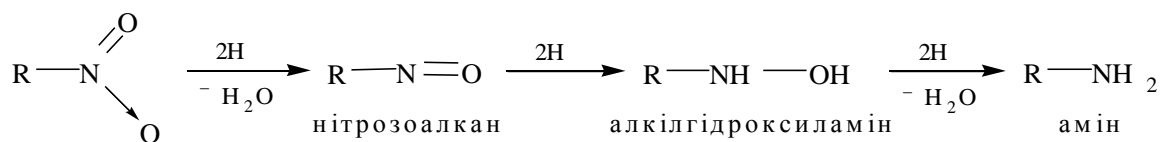


Така таутомерія відбувається тільки в лужному середовищі та називається *аци*-нітраттаутомерією. *аци*-Форма нітрогрупи виявляє сильні кислотні властивості (О–Н-кислота), утворює солі з лугами (вибуховонебезпечні). Процес утворення солей відбувається повільно, на відміну від реакції нейтралізації типових кислот. Первинні і вторинні нітросполуки називаються **псевдокислотами**, оскільки під дією лугу одержують солі ізомерних до них кислот. Назву псевдокислоти вони одержали тому, що у водних розчинах дисоціація зв'язку NO–H з появою протона, як для типової кислоти, не спостерігається, незважаючи на здатність *аци*-форми до солеутворення.

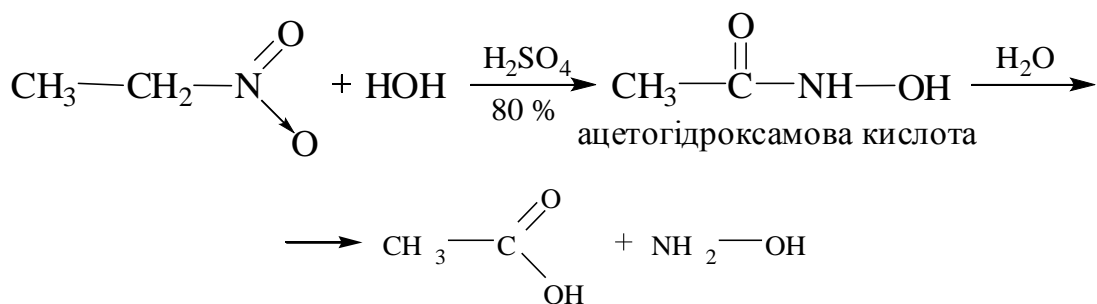
Збільшуючи кількість нітрогруп біля одного атома Карбону, кислотність відповідно зростає, наприклад, нітрометан CH_3NO_2 і динітрометан $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$.

Третинні нітросполуки до таутомерії не здатні, оскільки не містять атомів Гідрогену за α -карбонового атома і тому не розчинюються у водних розчинах лугу.

Відновлення нітросполук. За наявності різноманітних відновників (H_2/Pt , $\text{Zn}+\text{HCl}$, тощо) нітросполуки відновлюються до амінів із проміжним утворенням гідроксиламінів і нітрузоалканів:



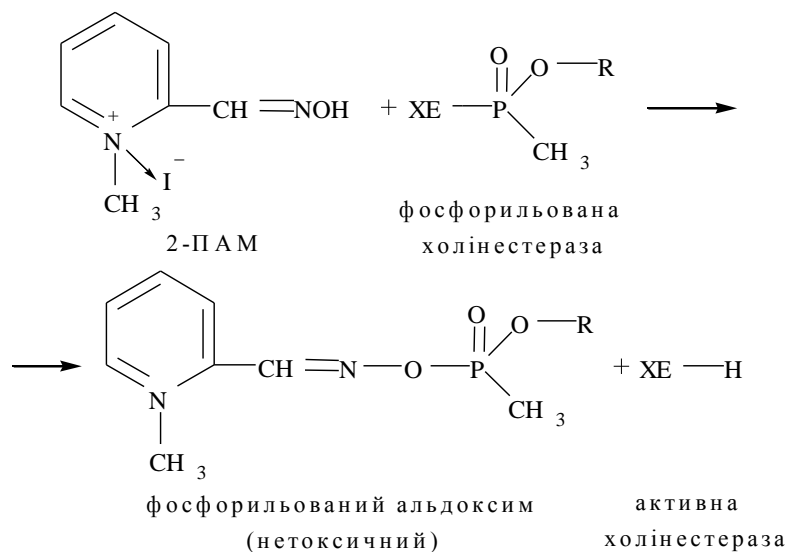
Гідроліз нітрогрупи. Первинні нітроалкани під час взаємодії з концентрованою сульфатною кислотою перетворюються в карбонові кислоти та гідроксиламін:



Таким методом у промисловості добувають гідроксиламін із нітрометану або 1,2-динітроетану.

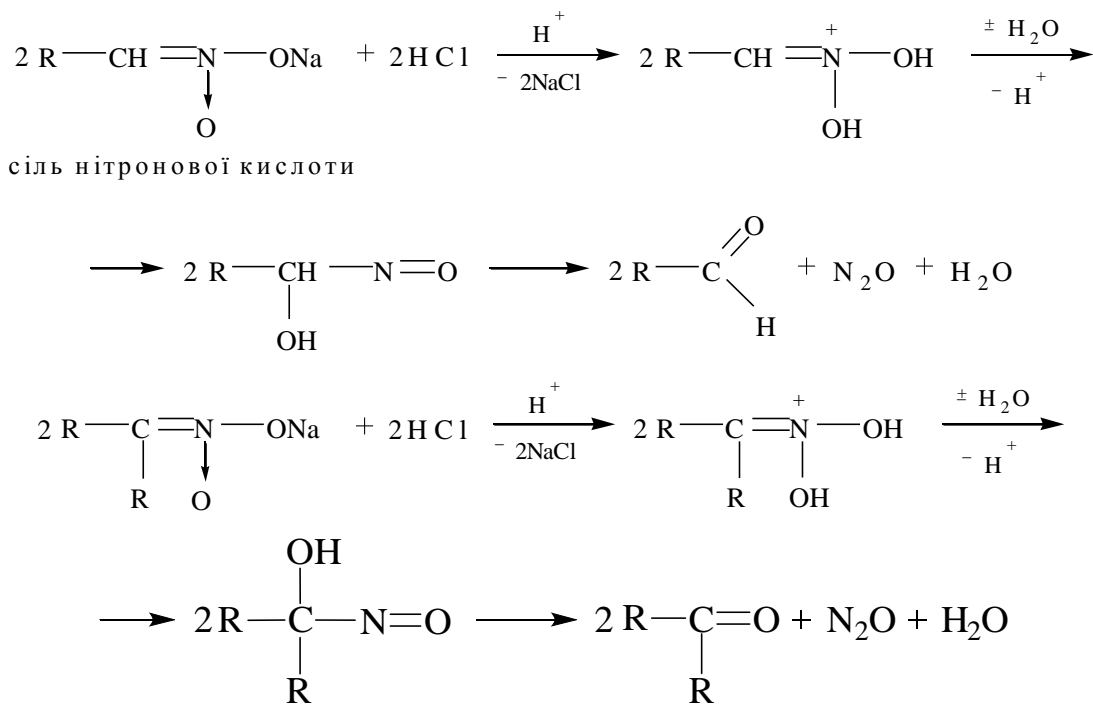
До речі, гідроксиламін прискорює гідроліз ФОР, наприклад, **зарину**. Але більш активніші за відношенням до зарину деякі похідні гідроксиламіну, особливо гідроксамові кислоти $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$. Взаємодія зарину з похідними гідроксамових кислот заслуговує на увагу не тільки з точки зору використання їх для дегазації та індикації зарину, але і з позиції знаходження серед гідроксамових кислот засобів лікування (як реактиваторів ферментів) під час ураження ФОР. До таких реактиваторів належать речовини, що містять оксимну групу ($=\text{NOH}$), що активно реагує з електорофільним атомом фосфору в ФОР, наприклад, взаємодія

піридин-2-альдоксим-метилйодиду (2-ПАМ) з фосфорильованою ацетилхолін-естеразою:

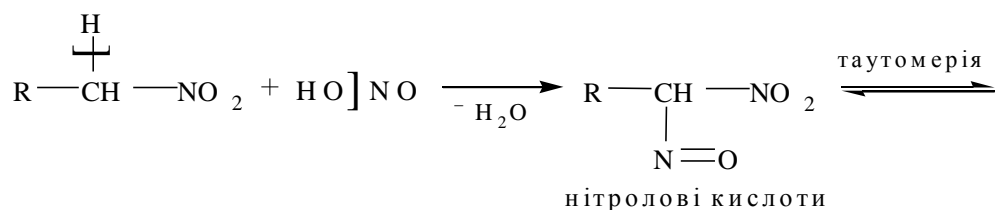


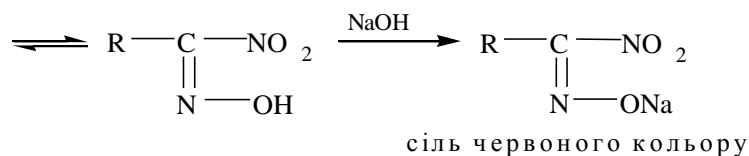
Аналогічно реагують й інші реактиватори ферментів.

Під час дії розведених кислот солі первинних і вторинних нітросполук гідролізуються відповідно до альдегідів (реакція Нефа) з утворенням нітронових кислот і до кетонів:

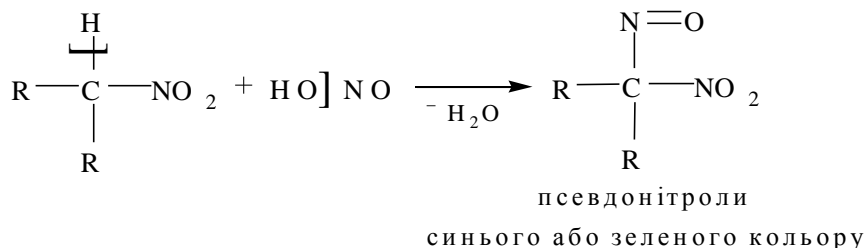


Реакція з нітритною кислотою. Первинні та вторинні нітропохідні алканів реагують з HNO_2 по-різному. Так, **первинні** нітроалкани утворюють нітролові кислоти, здатні до таутомерії:





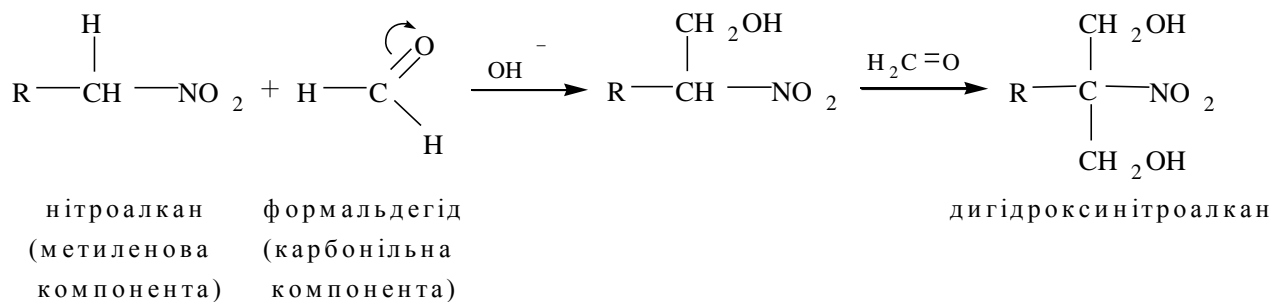
Вторинні нітроалкани утворюють псевдонітроли, які не здатні до таутомерії та характеризуються іншим кольором, ніж солі нітролових кислот:



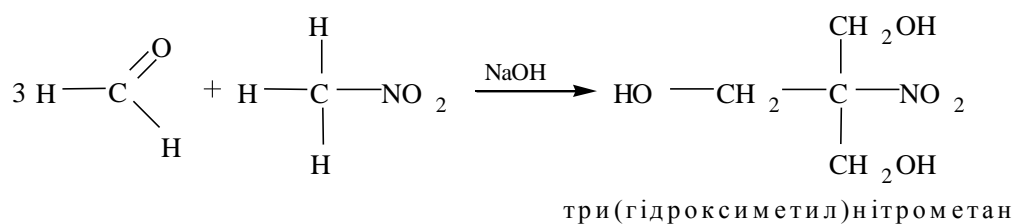
Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують, оскільки в α -положенні нітроалкану відсутні атоми Гідрогену.

Наведені реакції використовують для розпізнавання первинних, вторинних і третинних нітросполук у відповідних сумішах.

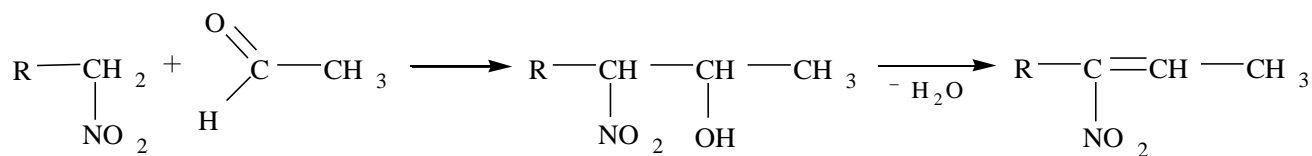
Конденсація з альдегідами і кетонами. Взаємодія нітросполук з карбонільними сполуками в лужному середовищі:



У випадку нітрометану можна послідовно використовувати для конденсації всі три атоми Гідрогену:



Під час конденсації первинних нітроалканів, утворені нітроалканоли в більшості випадків відщеплюють молекулу води і реакція завершується утворенням ненасичених нітросполук:

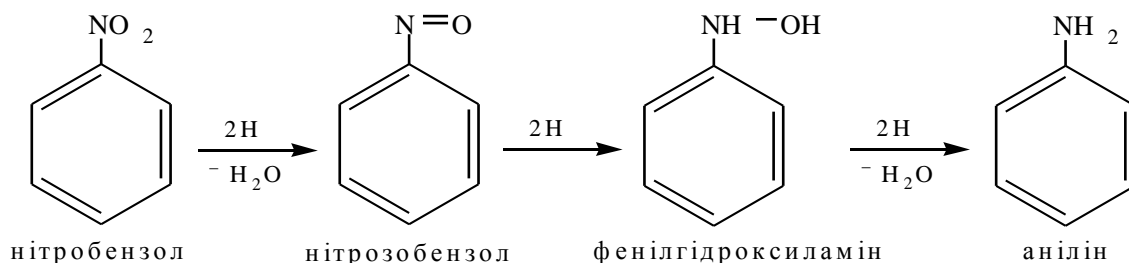


Третинні нітроалкани з альдегідами і кетонами не взаємодіють.

Відновлення нітроаренів (реакція Зініна). Під час відновлення ароматичних нітросполук утворюються ароматичні аміни.

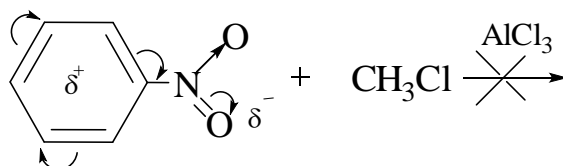
Як відновники частіше використовують залізо, олово або цинк у хлороводневій кислоті, сульфід амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, гідросульфід натрію NaHS , гідразин за наявності нікелю Ренея $(\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{Ni}$ Ренея).

У нейтральному і кислому середовищі як проміжні сполуки утворюються ароматичні нітрозосполуки й арилгідроксиламіни:



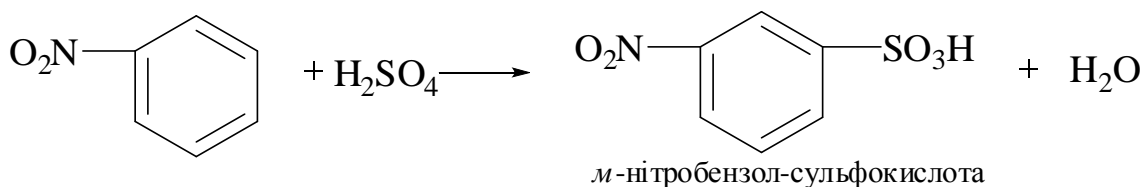
У разі відновлення в нейтральному середовищі реакцію можна зупинити на будь-якій стадії. У кислому середовищі виділити проміжні продукти неможливо.

Реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру (S_E). Маючи електроноакцепторні властивості ($-I$, $-M$ -ефект), нітрогрупа дезактивує бензольне ядро в реакціях, що йдуть за S_E -механізмом. Так, нітробензол не алкілується в умовах реакції Фріделя–Крафтса:

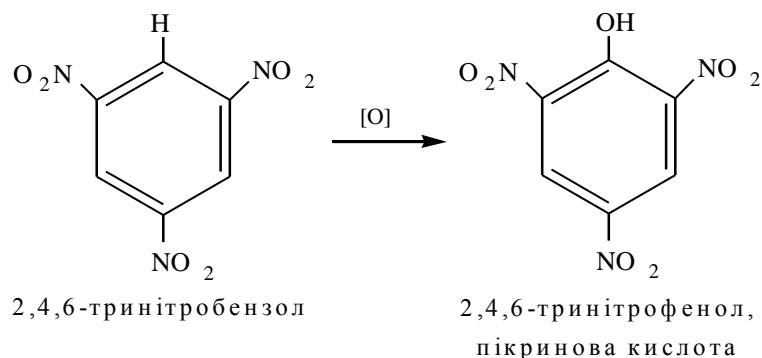


Тому часто нітробензол у цих реакціях використовується як розчинник.

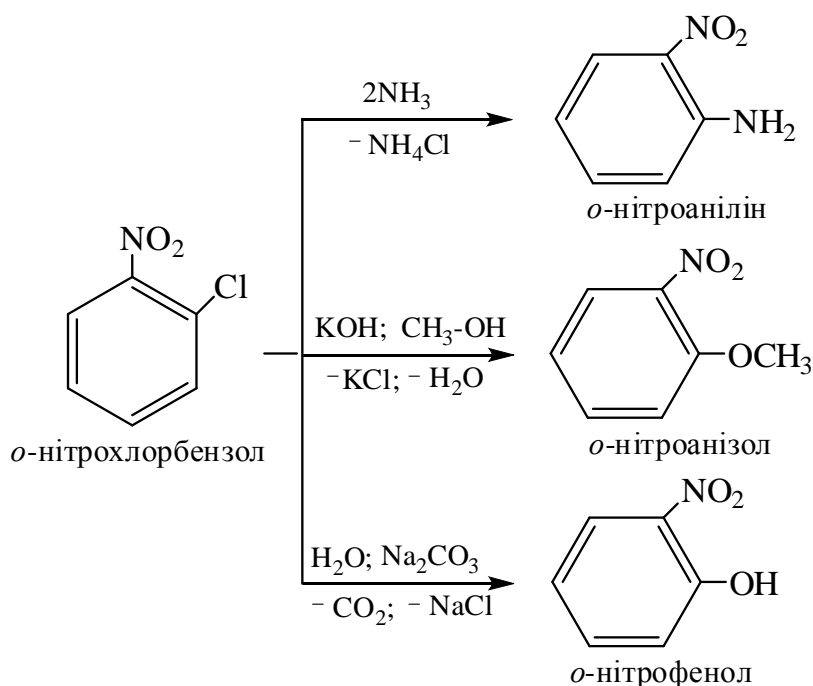
Проте він може вступати в реакції нітрування, галогенування, сульфування з утворенням відповідних *meta*-заміщених. Наприклад:



За наявності в ядрі бензолу трьох нітрогруп різко збільшується рухливість атомів Гідрогену бензольного ядра. Тому 2,4,6-тринітробензол легко окиснюється до пікринової кислоти:



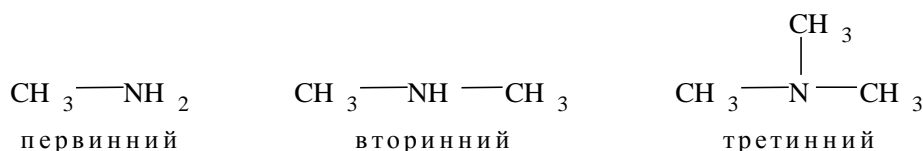
Знижуючи електронну щільність у бензольному ядрі, нітрогрупа збільшує рухливість замісників, що знаходяться в *орто*- або *пара*-положенні стосовно неї. Це дозволяє отримувати різні нітропохідні ароматичного ряду:



14.2. Аміни

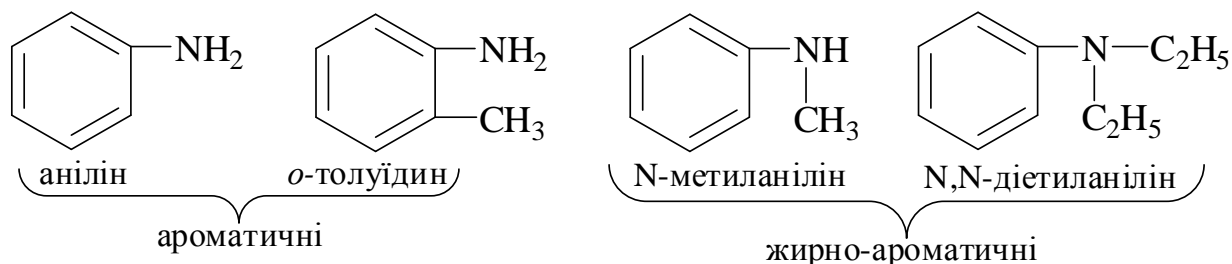
Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана аміногрупа, розрізняють **аліфатичні** й **ароматичні** аміни:

Аліфатичними амінами називаються похідні алканів, у молекулах яких атоми Гідрогену заміщені аміногрупою –NH₂. Їх також розглядають як похідні аміаку NH₃, в якому атоми Гідрогену заміщені алкільними або іншими вуглеводневими залишками. Із насичених сполук розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни:

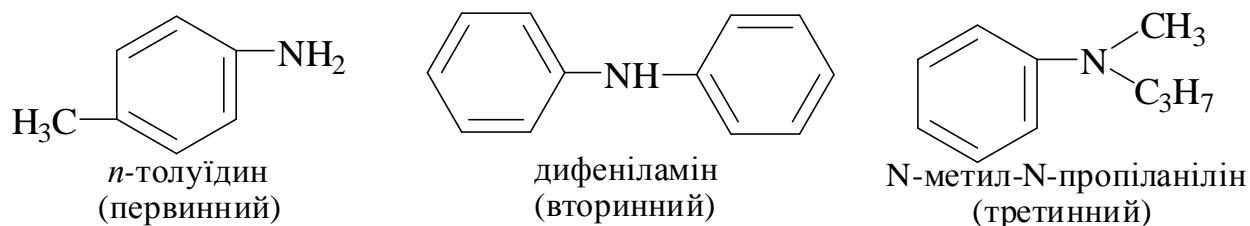


За звичайних умов метиламін, диметиламін і триметиламін є газами, алкіламіни з 4-15 атомами Карбону – рідини, що мають неприємний запах, який нагадує запах гнилої риби. Вищі аміни (тверді речовини) практично не мають запаху. Температура кипіння або плавлення первинних амінів вища, ніж вторинних, для сполук з приблизно однаковою молекулярною масою. Це пояснюється існуванням для амінів водневих зв'язків.

Сполуки з групами $-NH_2$, $-NHR$ ($-NHA_r$) або $-NR_2$ ($-NA_r_2$), які безпосередньо сполучені з бензольним ядром, називаються **ароматичними амінами**, або аренамінами. Вони поділяються на ароматичні та жирноароматичні, або алкілароматичні, в яких з атомом Нітрогену сполучені арильні та алкільні групи:



Аренаміни поділяють на первинні, вторинні та третинні:



За **номенклатурою IUPAC** назви амінів утворюють приєднанням закінчення (суфіксу) – **амін** до назви алкану з цифрою, яка показує положення аміногрупи. Якщо сполука містить дві або три аміногрупи, то в назві їх позначають помножувальними префіксами – **ди** або – **три**, які ставляться перед суфіксом – **амін**. Положення алкільних груп в амінах позначають через будову **N**, що показує зв'язок алкілу з атомом Нітрогену. За **радикало-функціональною** номенклатурою назви найпростіших амінів утворюють із назв вуглеводневих залишків, які перераховують за алфавітом, і закінчення – **амін** (табл. 14.2).

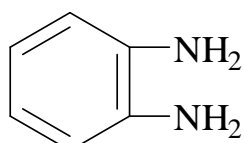
Таблиця 14.2.

Аліфатичні аміни

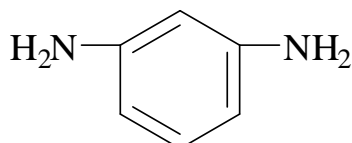
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Радикало-функціональна
CH_3-NH_2	Метанамін	Метиламін
$CH_3-CH_2-NH_2$	Етанамін	Етиламін
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	1-Бутанамін	Бутиламін
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-NH_2$	2-Метил-1-пропанамін	Ізобутиламін
$CH_3-NH-CH_3$	N-Метиламінометан	Диметиламін
$CH_3-NH-CH_2-CH_2-CH_3$	1-(N-Метиламінно)-пропан	Метилпропіламін
$CH_3-NH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	2-(N-Метиламінно)-пропан	Ізопропілметиламін
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{N}-CH_3$	1-(N,N-Диметиламінно)-пропан	Диметилпропіламін

За систематичною номенклатурою IUPAC для аренамінів використовують суфікс **-амін**, який додається до назви арену, наприклад: бензоламін або 2-метилбензол-1-амін. Але переважно застосовують дозволені правилами IUPAC емпіричні назви: анілін, толуїдин тощо.

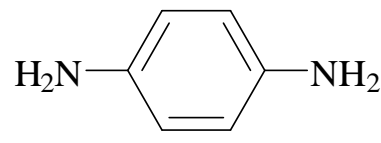
Сполуки, що містять дві аміногрупи, називаються фенілендіаминами:



o-фенілендіамін



m-фенілендіамін



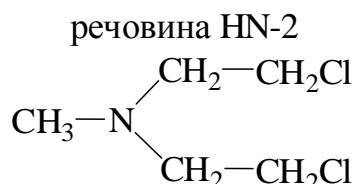
p-фенілендіамін

Кількість структурних ізомерів для амінінів зростає внаслідок появи варіантів заміщення біля атома Нітрогену. Так, для вуглеводнів брутто-формули C_4H_{10} існує два ізомери, а для амінінів $C_4H_{11}N$ – вже вісім.

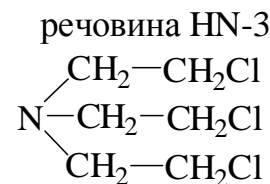
Під час розгляду аліфатичних амінінів слід звернути увагу на **азотисті іприти**, які є ОР шкірноаривної дії:



N-етил- β,β' -дихлордіетиламін



N-метил- β,β' -дихлордіетиламін

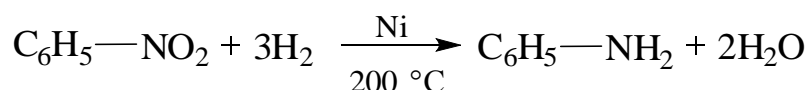
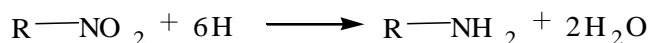


β,β'' -трихлортриетиламін

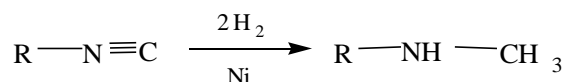
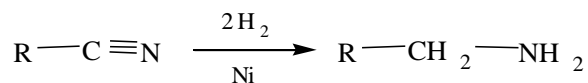
Смертельна доза під час резорбції $LD_{50} = 10-20$ мг/кг.

14.2.1. Методи одержання

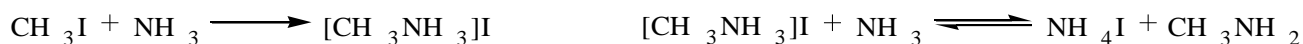
Відновлення нітрогеновмісних сполук. Нітросполуки відновлюються Гідрогеном за наявності каталізаторів (Ni, Рb) або іншими відновниками в аміні:



Відновлюються також нітрозосполуки $R-N=O$, алкілгідроксиламіни $R-NH-OH$, азосполуки $R-N=N-R$, нітрили $R-C\equiv N$ та ізонітрили $R-N\equiv C$:

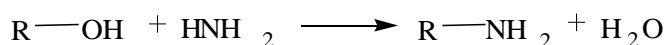


Алкілювання аміаку (амоноліз алкілгалогенідів або спиртів). Одним із перших методів алкілювання аміаку за допомогою галогеналканів був метод Гофмана:

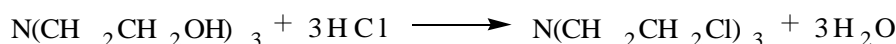
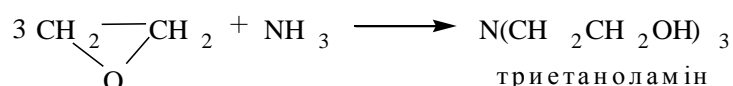


Для одержання первинних амінів необхідно застосувати надлишок аміаку, інакше переважатимуть у реакційній суміші вторинні та третинні аміни.

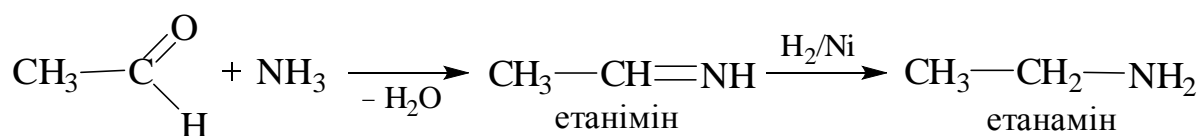
Спирти під час нагрівання з аміаком до 300–450 °С за наявності каталізаторів (Al_2O_3 , TnO_2) утворюють аміни:



Азотисті іприти можна одержати з оксиду етилену за схемою:

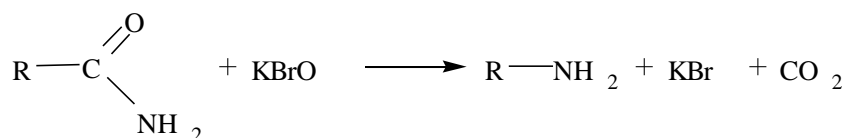


Відновлювальне амінування. Аміни одержують з альдегідів і кетонів під дією аміаку та Гідрогену за наявності каталізатора:



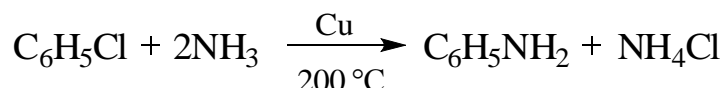
Під час використання аміаку завжди утворюються первинні аміни. Для синтезу вторинних амінів замість аміаку необхідно застосувати моноалкіламіни, а для синтезу третинних – діалкіламіни.

З амідів кислот (перегрупування амідів за Гофманом). Під час дії гіпобромідів або гіпохлоритів калію або натрію (розчин бромоводню або хлору в лугах) на аміди кислот утворюються первинні аміни:



Основні методи одержання ароматичних амінів полягають у відновленні нітросполук, амінуванні галогенаренів та процесах алкілювання і арилювання.

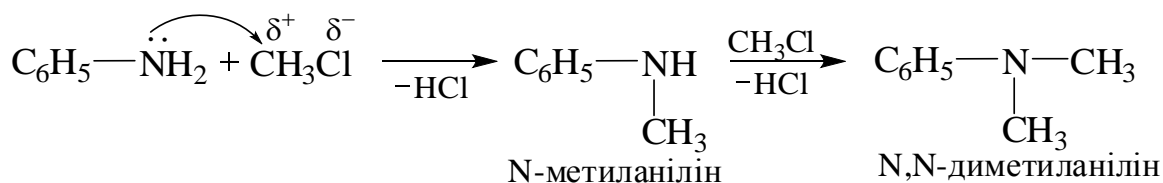
Амінування галогенаренів. Під час амінування (амонолізу) галогенопохідних аренив одержують відповідні первинні аміни завдяки нуклеофільному заміщенню галогену аміногрупою в жорстких умовах за наявності мідного каталізатора:



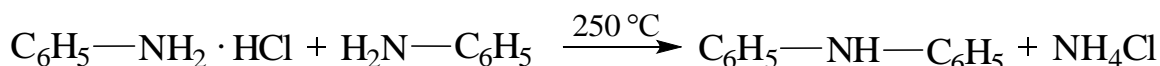
За наявності в *o*- або *n*-положенні відносно атома хлору сильноакцепторних груп ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) амоноліз аренив відбувається значно легше.

Реакція алкілювання. Алкілюванням ароматичних амінів одержують вторинні або третинні аміни жирноароматичного характеру. Цей метод дозволяє

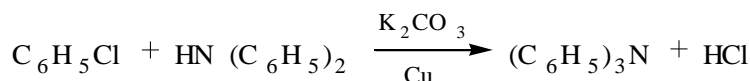
добувати змішані N-алкіл- і N,N-діалкілариламіни. Алкілювальними агентами є частіше галогеналкани та аліфатичні спирти:



Реакції арилювання. Реакціями арилювання ароматичних амінів одержують, як правило, тільки ароматичні вторинні та третинні аміни. Наприклад, вторинні аренаміни синтезують взаємодією солей первинних амінів з аніліном:



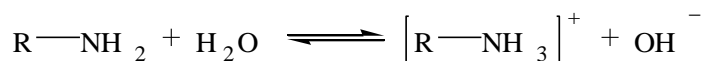
Третинні аміни отримують нагріванням дифеніламіну з хлорбензолом за наявності міді (конденсація Ульмана):



14.2.2. Хімічні властивості

Хімічні властивості амінів визначаються аміногрупою, Нітроген якої містить пару неподілених електронів. Тому для амінів у першу чергу характерні основні властивості та нуклеофільна реакційна здатність.

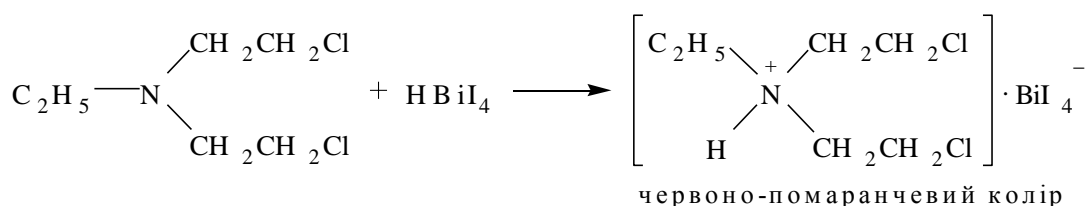
Основні властивості. Аліфатичні аміни вважаються сильними основами. Так, їх водні розчини мають лужну реакцію завдяки утворенню гідроксид-іона під час взаємодії з молекулою води:



Реакцією амінів з мінеральними кислотами одержують відповідні солі:



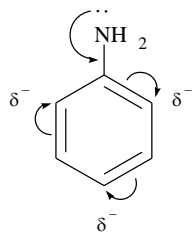
Ця реакція покладена в основу для виявлення парів азотистих іпритів за допомогою індикаторної трубки, яка маркована двома жовтими кільцями (ІТ-13-37). У результаті взаємодії на наповнювачі трубки парів азотистих іпритів з вісмутйодистоводневою кислотою утворюється забарвлена в червоно-помаранчевий колір сіль:



Основність амінів вища, ніж у аміаку, через те, що позитивний індукційний ефект алкільних груп приводить до збільшення електронної густини на атомі

Нітрогену в молекулі аміну, в результаті чого нуклеофільність атому Нітрогену підвищується.

Ароматичні аміни виявляють меншу основність, ніж аліфатичні, внаслідок р- π -спряження вільної пари е-електронів атома азоту з π -електронами бензольного ядра:



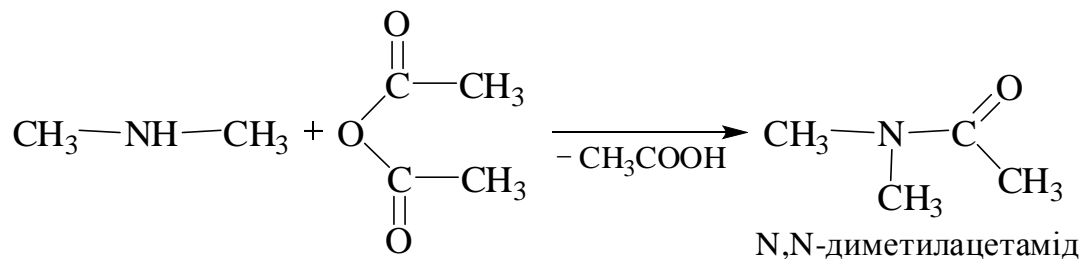
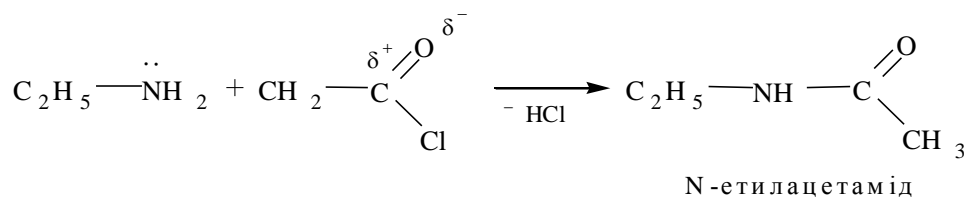
Завдяки цьому зменшується здатність атома азоту взаємодіяти з кислотою (H^+) або протонізуватися. Введення наступного кільця ще помітніше знижує основність, а третинні ароматичні аміни основних властивостей не мають.

Введення електродонорного замісника в ароматичне ядро або в аміногрупу збільшує основність, а електроноакцепторного, навпаки – зменшує.

Тому аміни за зменшенням основності можна розмістити в ряд:



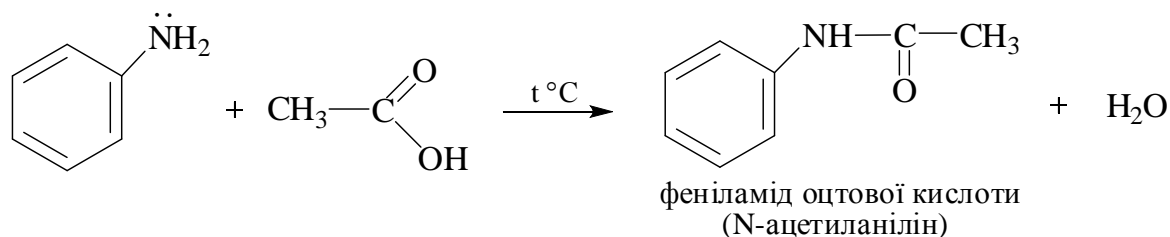
Реакції ацилювання. Первинні та вторинні аміни ацилюються під час дії на них галогенангідридів кислот, безпосередньо кислот або їх ангідридів:



Третинні аміни не ацилюються.

Під час ацилювання **аренамінів** утворюються відповідні ацилпохідні, або аніліди. З ацилюючих реagentів частіше застосовують ангідриди кислот, хоча галогенангідриди ефективніші.

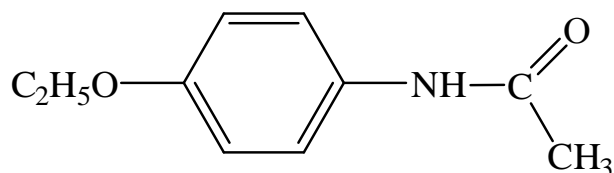
Під час ацилювання карбоновими кислотами необхідне нагрівання реакційної суміші для відщеплення води від солеподібного адукту:



Продукти ацилювання є по суті аміді відповідних кислот. Це, як правило, кристалічні речовини з чіткими температурами топлення, внаслідок чого їх застосовують для ідентифікації амінів.

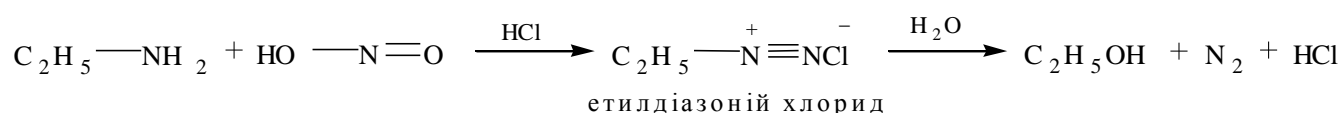
Ацильовані аміни стійкі до окиснення, що використовують для захисту аренамінів за необхідності їх нітрування або сульфування.

Деякі ацильовані ароматичні аміни застосовуються переважно як ліки з жарознижувальною дією, наприклад *n*-ацетилфенетидин (фенацетин):

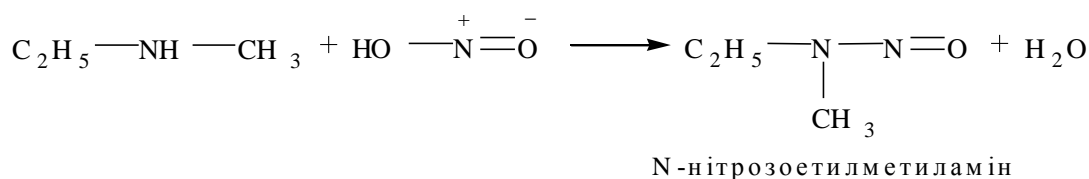


Взаємодія з нітритною кислотою. За взаємодію з нітритною кислотою розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни.

Первинні аміни в основному утворюють спирти (метил- і етиламіни тільки спирти):



Вторинні аміни в наведених умовах утворюють нітрузоаміни:



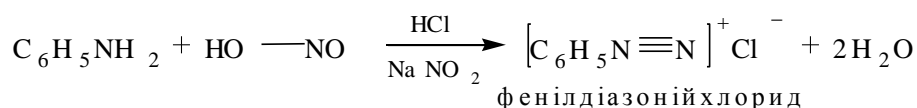
Реакція зупиняється на стадії одержання нітрузопохідної.

Третинні аміни за кімнатної температури з нітритною кислотою не реагують.

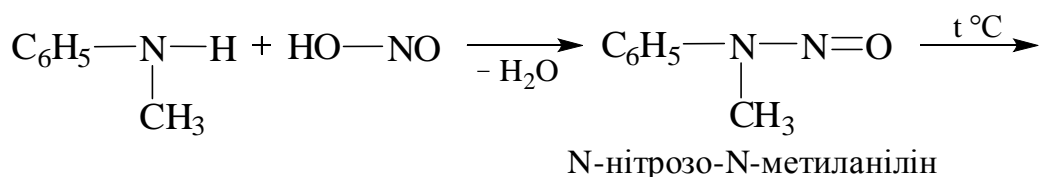
Аренаміни порізному реагують з HNO_2 , що дозволяє розрізнити первинні, вторинні та третинні аміни аналогічно аліфатичним амінам.

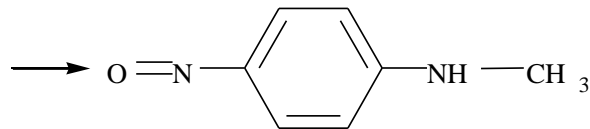
Первинні аренаміни при цьому вступають у реакції діазотування

з одержанням солей діазонію:

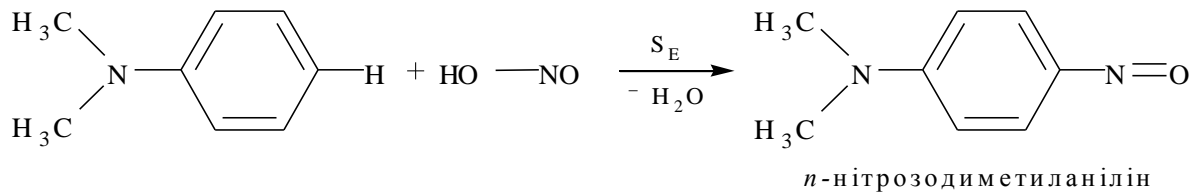


Вторинні аренаміни, як і аліфатичні, дають нітрузоаміни з N=O-групою біля Нітрогену і здатні й надалі під час нагрівання перегрупуватися до *n*-нітрузометиланіліну:

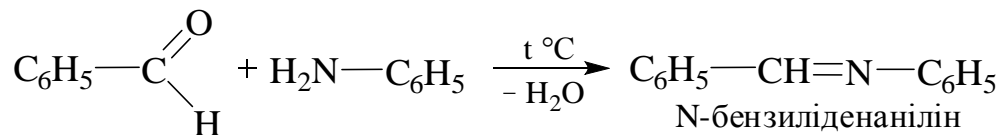




Третинні аренаміни утворюють переважно *n*-нітрозопохідні з нітрозогрупою в бензольному ядрі (якщо *n*-положення зайняте, нітрогрупа вступає в *o*-положення):



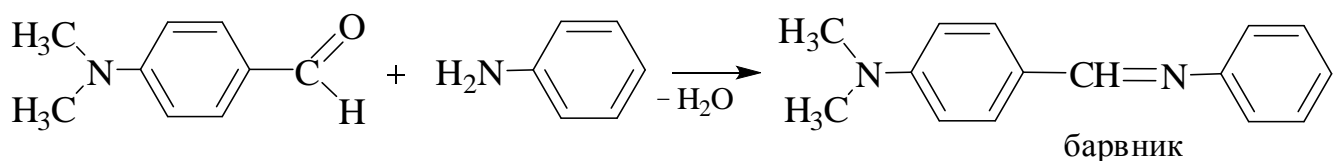
Реакції з альдегідами. Первинні аміни здатні взаємодіяти з ароматичними альдегідами з утворенням азометинів, або основ Шиффа, аналогічно взаємодії альдегідів з аміаком:



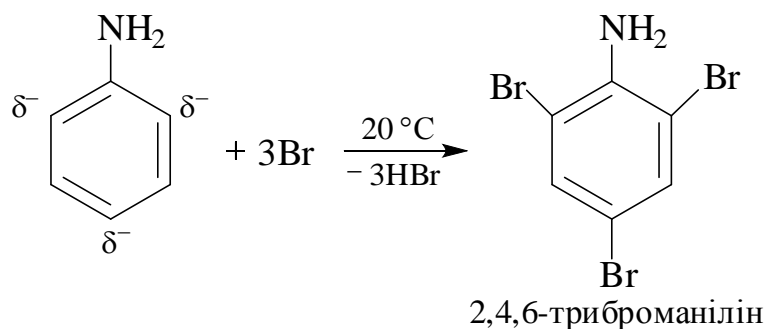
Назву азометинів утворюють з назви двовалентного залишку типу $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-$ і закінчення – **анілін**:

Під дією кислот або лугів азометини розкладаються на вихідні сполуки, і це можна використовувати для захисту аміногрупи, переводячи її в азометинову.

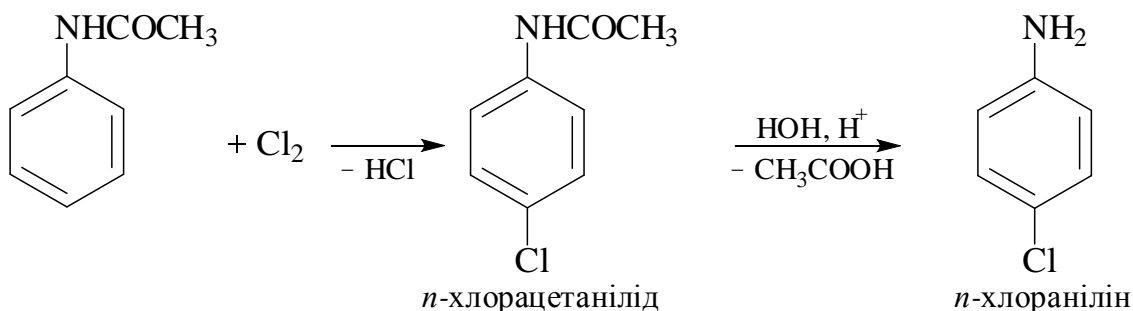
Слід зазначити, що реакція взаємодії аніліну з ароматичними альдегідами покладена в основу визначення ФОР карбанілідним методом. В основу карбанілідної реакції покладена здатність карбаніліду, який утворюється під час дії ФОР на калієву сіль бензгідроксамової кислоти, розкладатися з утворенням аніліну. Анілін конденсується з *n*-диметиламінобензальдегідом з утворенням азометинового барвника, який забарвлює розчин у жовтий колір:



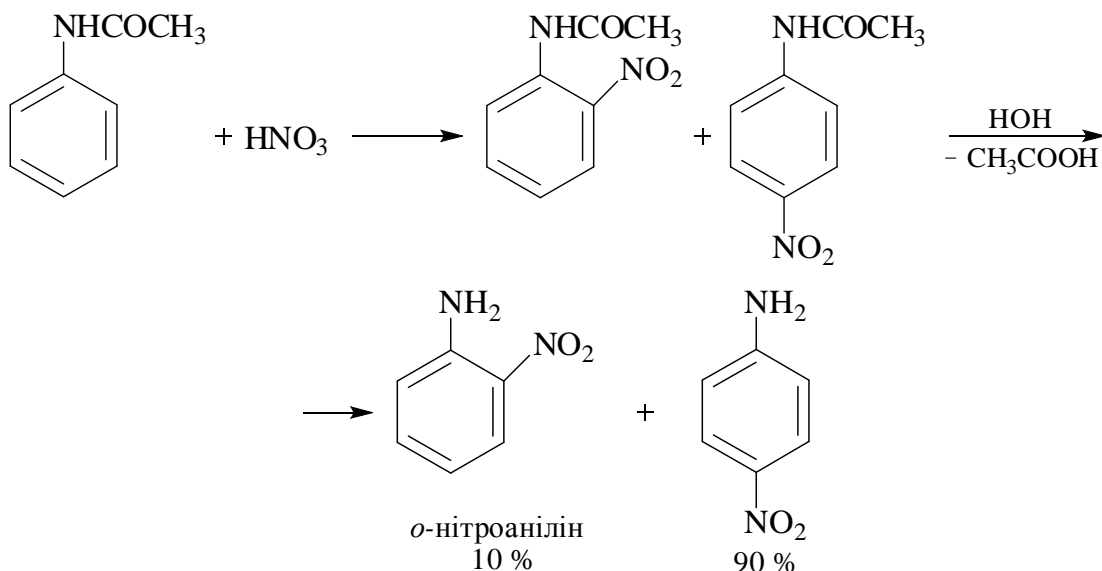
Реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі. Галогенування аренамінів залежно від природи галогену та умов реакції відбувається, як правило, з одержанням тригалогенаренамінів. Так під час дії на анілін бромної води реакція відбувається легко з утворенням триброманіліну:



Під час хлорування може відбуватись окиснення аміногрупи. Для запобігання окисненню аренамінів їх обов'язково захищають ацилюванням за аміногрупою. При цьому внаслідок стеричних перешкод (об'ємної ацетамідної групи) хлорування в *o*-положення практично не відбувається. В основному утворюється *n*-хлорацетанлід, з якого потім гідролізом знімають захист аміногрупи:

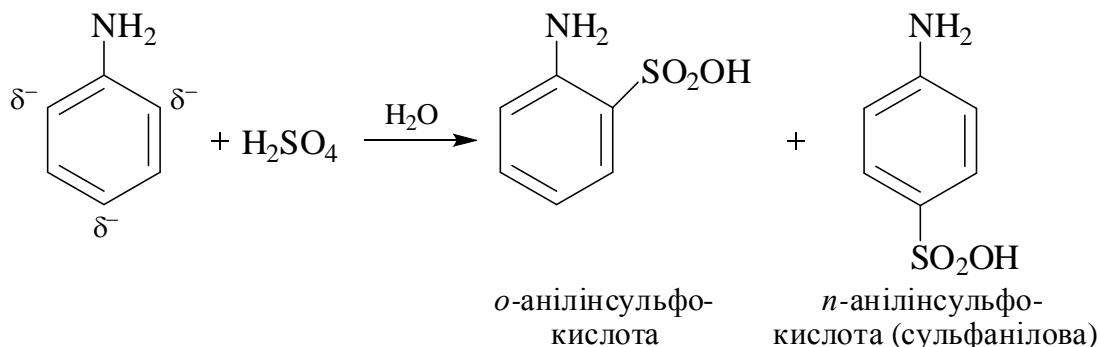


Нітрування. Нітрування аренамінів безпосередньою взаємодією з нітратною кислотою не здійснюють унаслідок здатності HNO_3 окиснювати аміногрупу. Крім того, оксиди азоту, що утворюються в разі окиснення, здатні діазотувати аміногрупу. Тому попередньо аміногрупу обов'язково захищають:

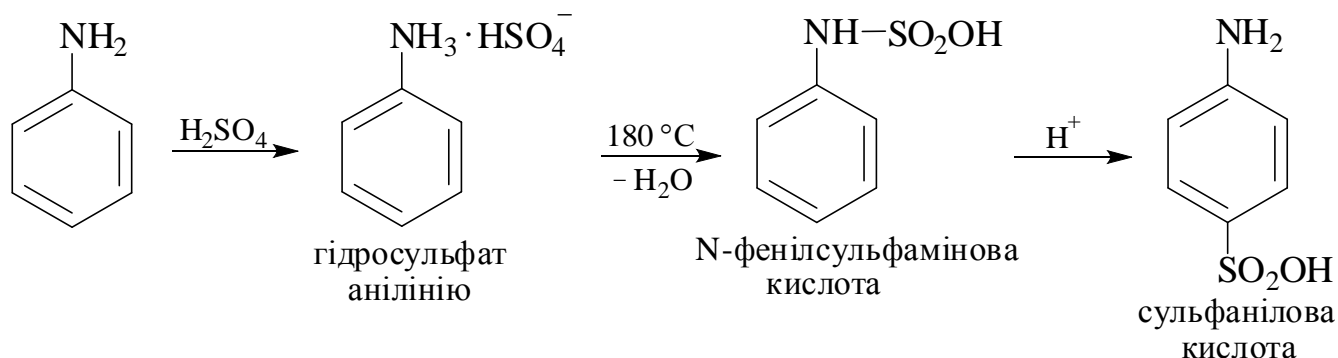


Для одержання *m*-нітроаніліну використовують *m*-динітробензол, для відновлення якого застосовують сульфіді або гідросульфіді лужних металів, що здатні відновлювати лише одну нітрогрупу.

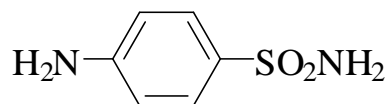
Сульфування. Сульфування аренамінів здійснюють сильно розведеним розчином сульфатної кислоти. При цьому утворюється в основному суміш *o*- і *n*-ізомерів згідно з правилами орієнтації в бензольному ядрі.



Широке застосування у виробництві азобарвників і лікарських препаратів набула сульфанілова кислота, яку синтезують без попереднього захисту аміногрупи в жорстких умовах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. Спочатку утворюється гідросульфатна сіль аніліну, яка під час нагрівання перетворюється у N-фенілсульфамінову кислоту. Остання за умов реакції шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування дає сульфанілову кислоту:

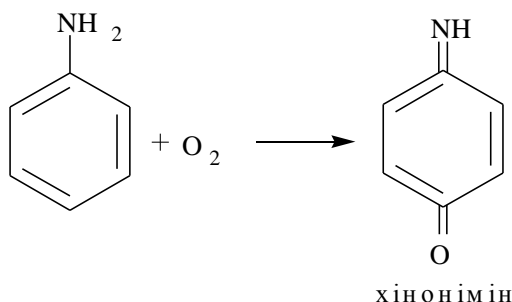


Родоначальником сульфаніламідних препаратів антибактеріальної дії є амідсульфанілової кислоти, який застосовується під назвою стрептоцид:



Заміщенням атомів Гідрогену в сульфамідній групі молекули стрептоциду різними радикалами, частіше тими, що мають гетероциклічну природу, одержують інші лікарські препарати, що мають антимикробну дію.

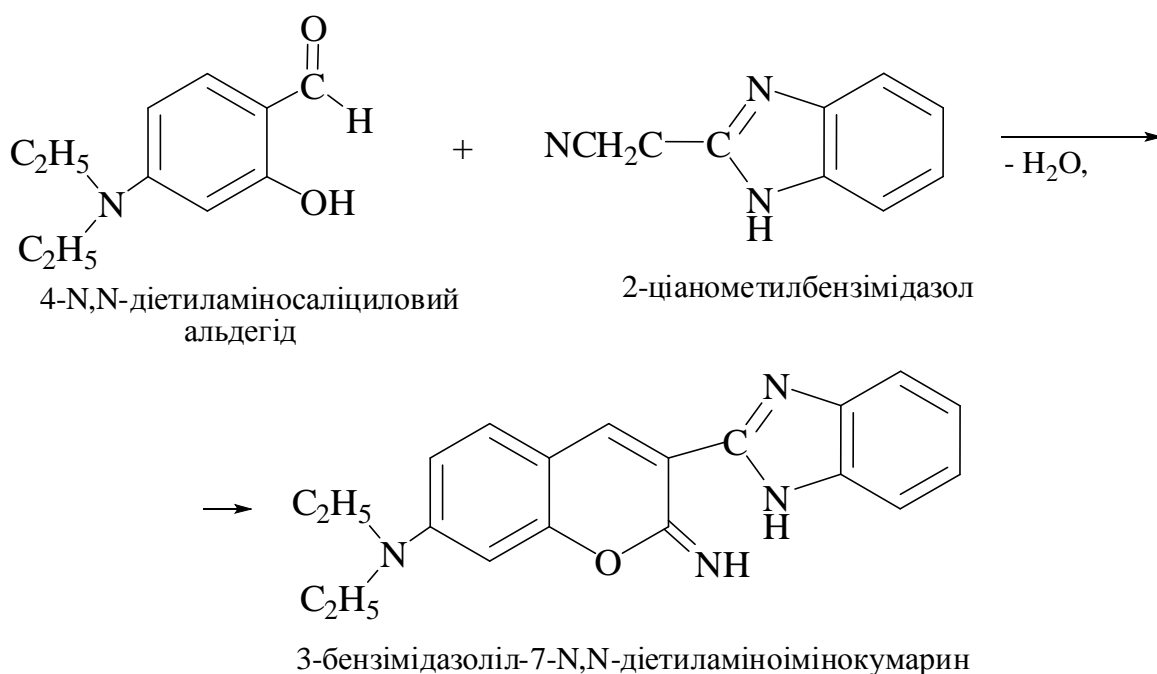
Окиснення. За наявності Оксигену повітря анілін окиснюється до хіноніміна:



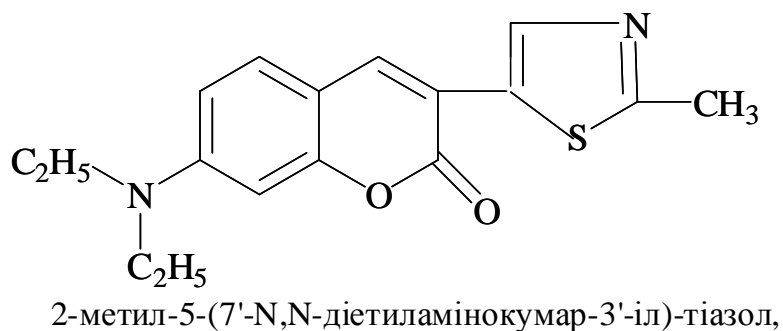
орто-Фенілендіамін вступає в реакції конденсації з α -діальдегідами, дикетонами, альдегідо- і кетокислотами, а також карбоновими кислотами, утворюючи гетероциклічні сполуки. Так, під час конденсації *о*-фенілендіаміну з гліюксалем утворюється хіноксалін:

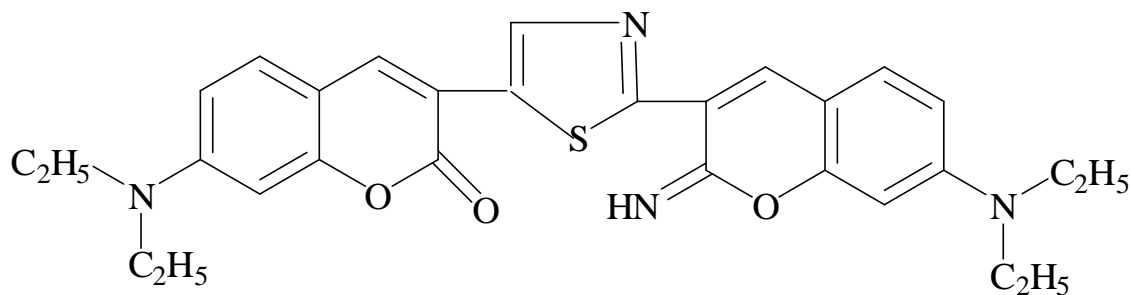
У процесі конденсації з карбоновими кислотами та їх амідами утворюються похідні бензімідазолу:

Так 2-ціанометилбензімідазол застосовується, наприклад, для одержання лазерних барвників кумаринового ряду, шляхом взаємодії з похідними саліцилового альдегіду:

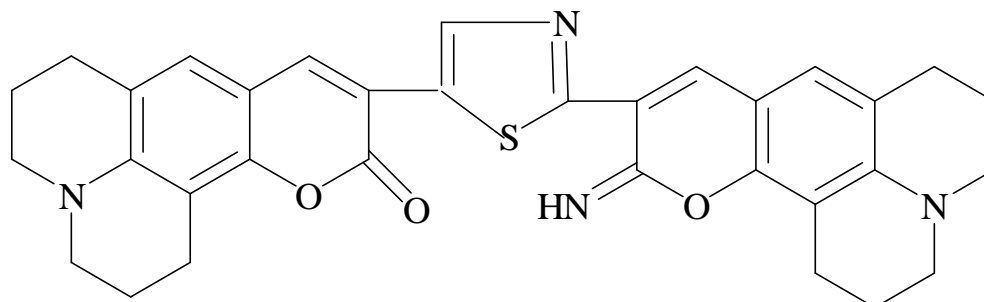


Синтез нових люмінофорів, що є похідними кумарину, імінокумарину та біскупарину був здійснений на кафедрі органічної хімії Харківського національного університету. Багато з цих люмінофорів були використані як ефективні лазерні барвники, наприклад:





2-(7'-N,N-діетиламіноімінокумар-3'-іл)-5-(7''-N,N-діетиламінокумар-3''-іл)-тіазол,



2-(юлолідінімінокумар-3'-іл)-5-(юлолідінкумар-3''-іл)-тіазол.

14.3. Екологічні питання

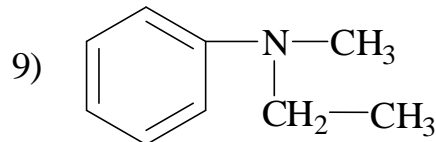
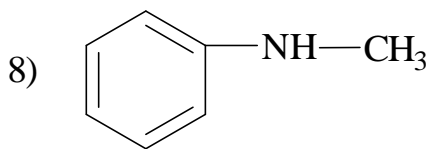
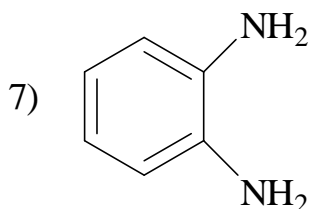
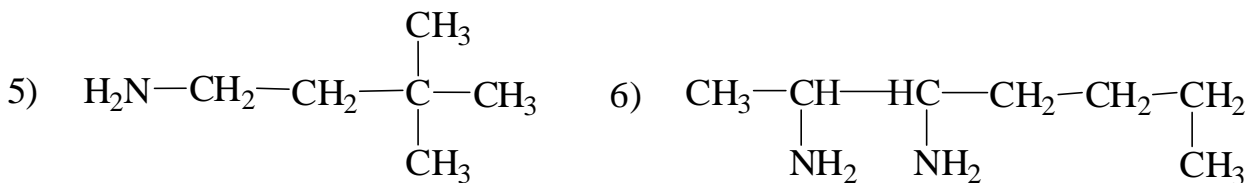
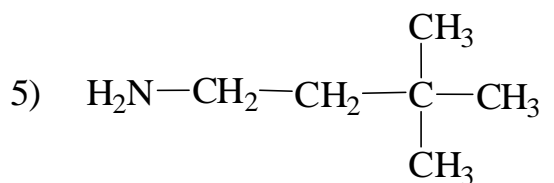
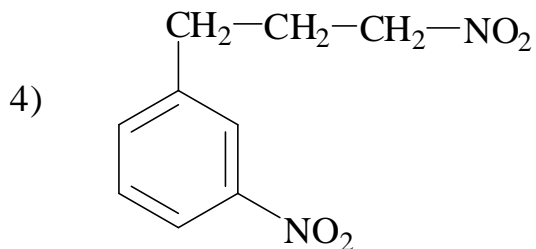
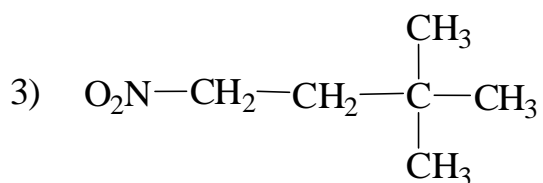
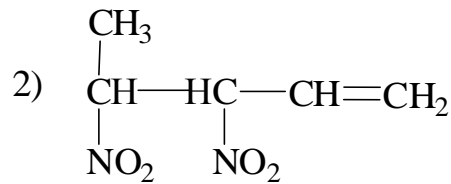
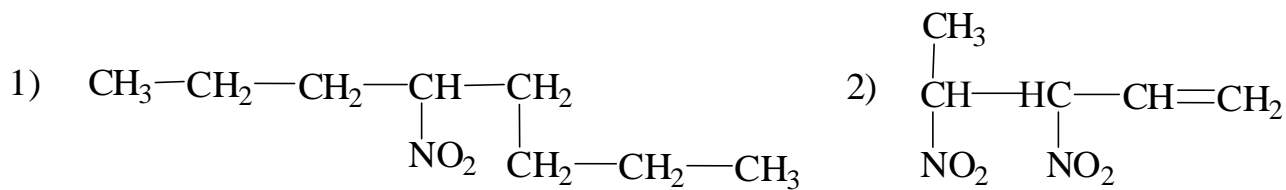
Екологічні питання пов'язані з виробництвом і використанням нітрогеновмісних сполук у синтетичній органічній хімії, промисловості та інших галузях діяльності людини. Так, надмірне використання азотних добрив у сільському господарстві сприяє забрудненню нітратами та нітридами як води, так і рослинних продуктів харчування. Особливо високий рівень нагромадження цих токсикантів у рослинах закритого ґрунту, де має місце неконтрольоване внесення добрив у ґрунт.

Контрольні завдання

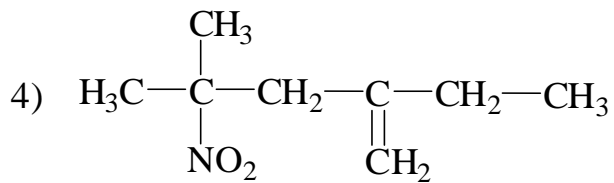
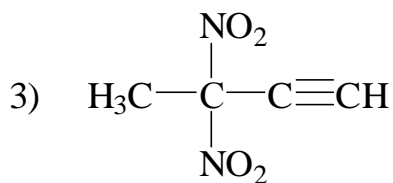
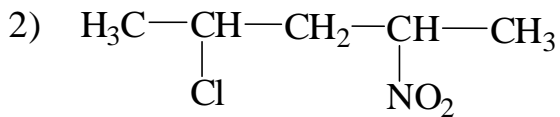
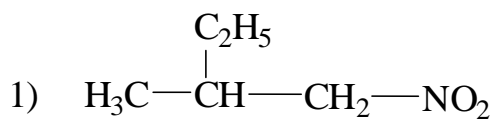
1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:
 - 1) 2,2-диметил-4-нітробутан;
 - 2) 1-нітропропан;
 - 3) нітроетан;
 - 4) 2-нітропропан;
 - 5) 3-ніротолуол;
 - 6) 2-метил-1-нітропропан;
 - 7) 1,2-динітробензол;
 - 8) 3-нітро-1-пропен;
 - 9) 3-метил-1,2-динітрогексан;
 - 10) п-динітробензол;
 - 11) етанамін;
 - 12) 2-метил-1-пропанамін;
 - 13) N-метиламінометан;
 - 14) 1-(N-метиламінно)-пропан;
 - 15) 1-(N,N-диметиламінно)-пропан;

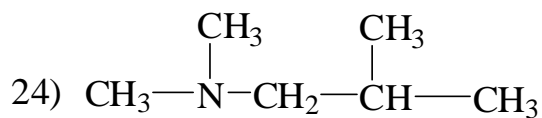
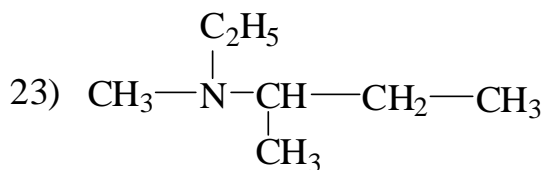
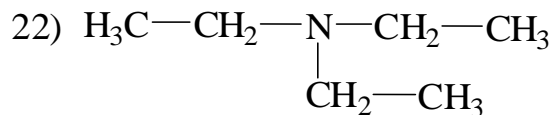
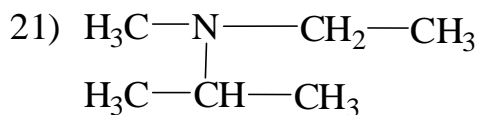
- 16) 2-(N-етил, N-метиламіно)-бутан;
17) ізопропілметиламін;
18) 1,4-бутандіамін;
19) о-фенілендіамін;
20) п-нітроанілін.

Напишіть структурні ізомери для наведених сполук:

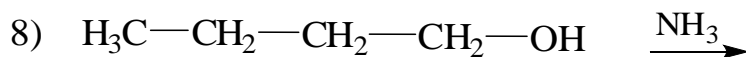
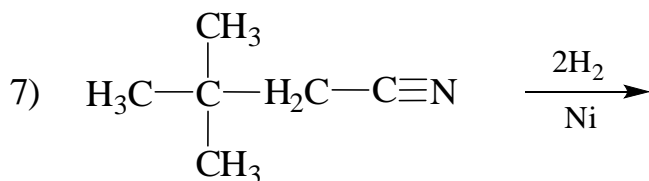
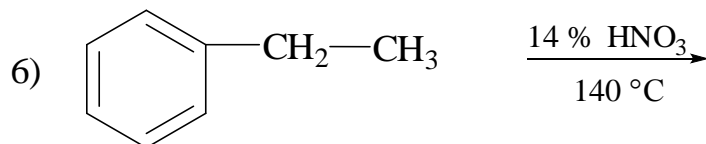
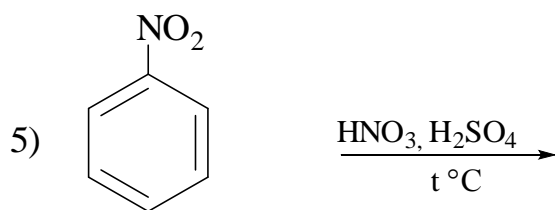
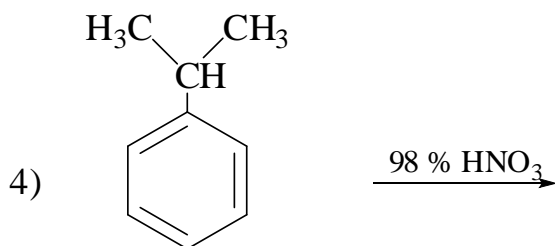
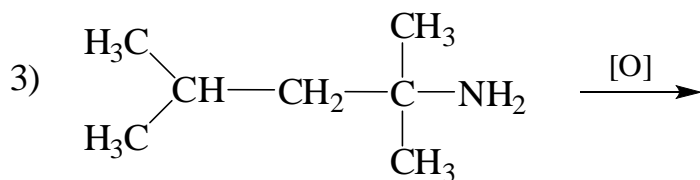
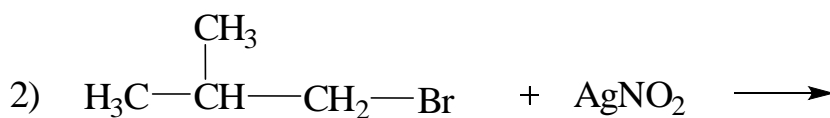
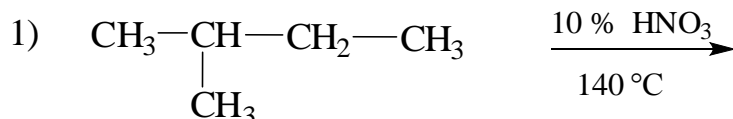


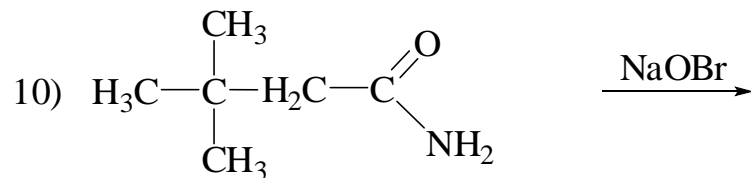
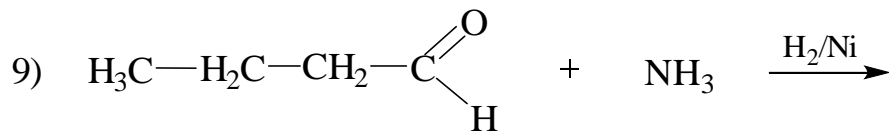
2. Назвіть сполуки за замісникомовою номенклатурою IUPAC:



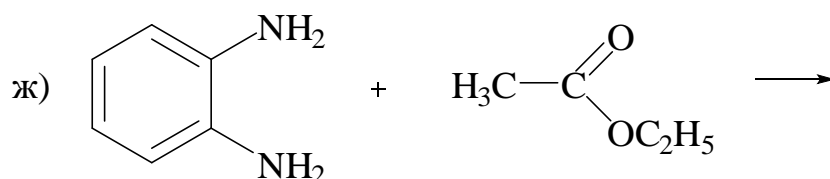
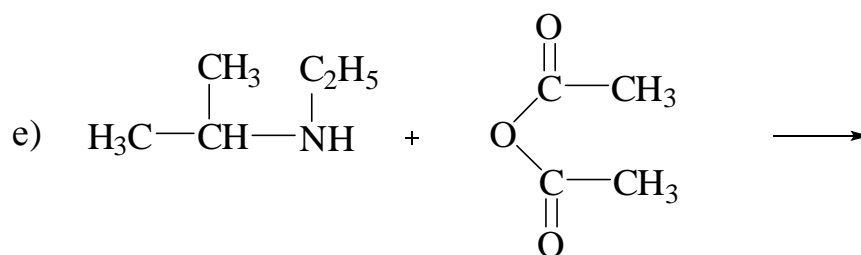
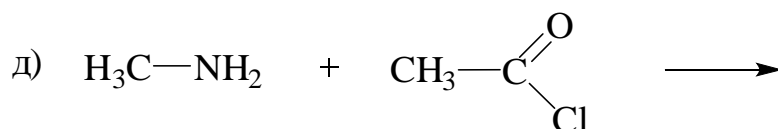
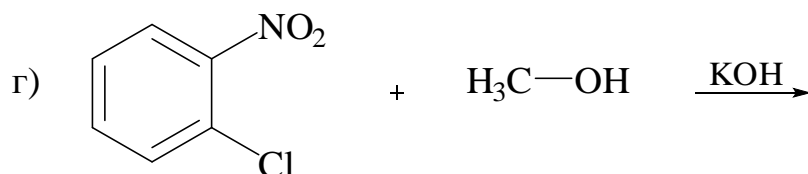
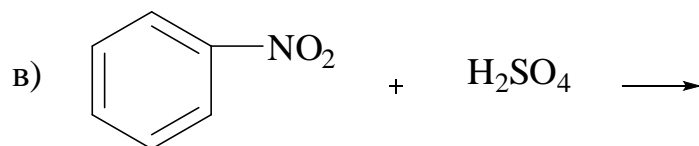
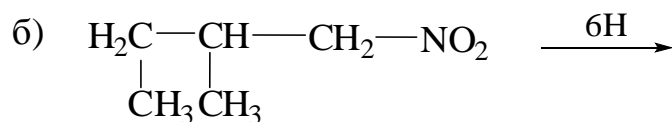
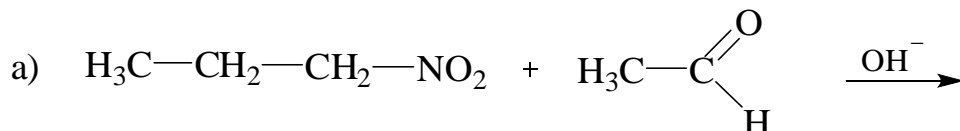


3. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті перебігу наведених нижче реакцій:

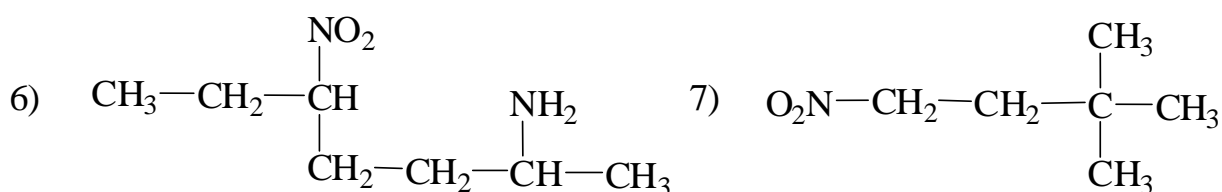
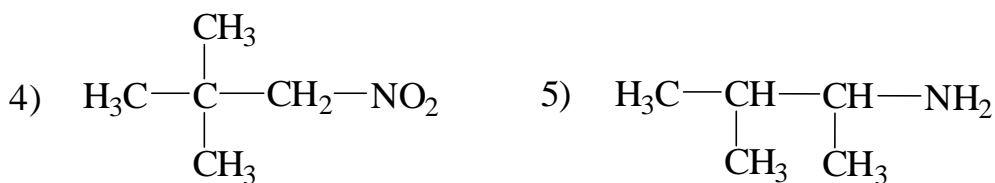
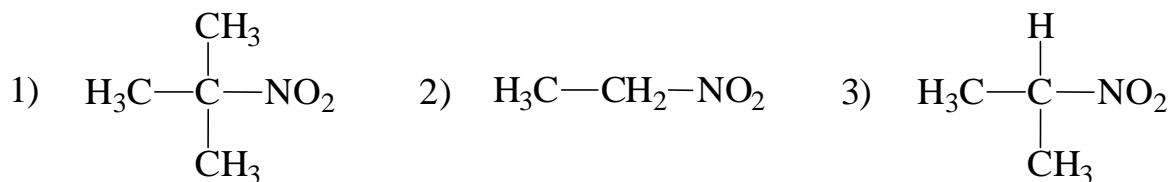




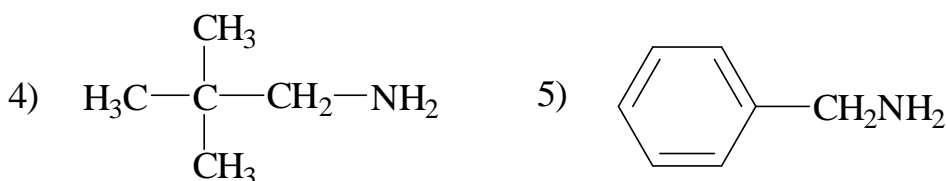
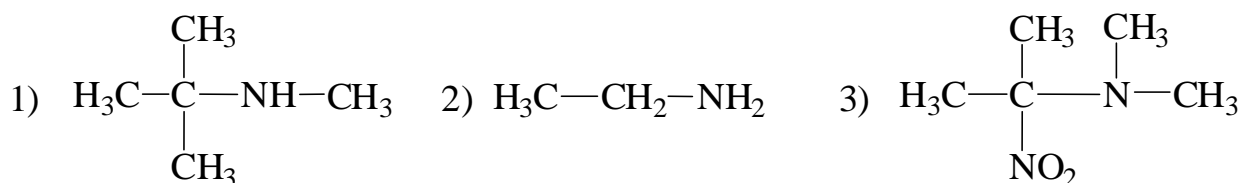
4. Напишіть кінцеві продукти, які утворюються за наведеними нижче схемами реакцій:



5. Які з наведених сполук під час взаємодії з азотистою кислотою будуть утворювати нітролові кислоти? Напишіть відповідні реакції.



Які з наведених сполук під час взаємодії з азотистою кислотою будуть утворювати спирти? Напишіть відповідні реакції.



Напишіть схеми добування:

- етиламіну та етилпропіламіну з етилену;
- тетраметиламоній броміду з метанолу;
- бензиламіну з толуену;
- N,N-диметиланіліну з бензену;
- n*-толуїдину з амідру толуїлової кислоти;
- o*-, *m*- і *p*-нітроаніліну з бензену;
- 2,4-динітроаніліну з бромобензену;
- сульфанілової кислоти з бензену.

Здійсніть перетворення толуену в такі сполуки:

- анілін;
- m*-броманілін;
- бензиламін;
- 4-аміно-2-нітробензойну кислоту;
- 3-бром-4-метиланілін;
- n*-амінобензойну кислоту.

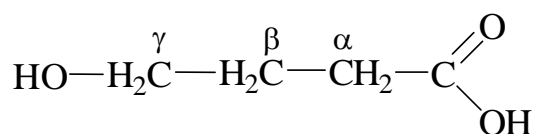
15. Гідрокси- й оксокислоти

15.1. Гідроксикислоти

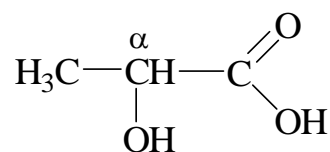
Гідроксикислоти – сполуки, що містять у молекулі одночасно гідроксильну і карбоксильну групи. Кількість карбоксильних груп у молекулі гідроксикислоти визначає **основність**. А кількість гідроксильних груп, включаючи і гідроксили, що входить до складу карбоксильних груп, характеризують **атомність**.

За правилами **номенклатури ІУРАС** їх називають за відповідною карбоною кислотою з додаванням префікса **гідрокси-**. Нумерація починається з атома Карбону карбоксильної групи:

За **тривіальними назвами** положення гідроксильної групи позначають буквами грецького алфавіту α , β , γ тощо:



γ -гідроксибутиратна

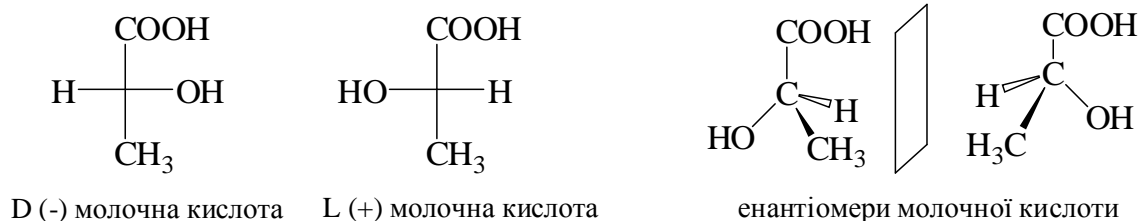


α -гідроксипропіонова

Крім того, для гідроксикислот характерне збереження історичних (емпіричних) назв:

Для гідроксикислот характерна **структурна ізомерія**, що зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група та різним положенням ОН-групи у вуглеводневому ланцюзі:

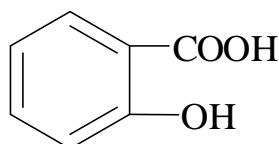
Крім того, в ряду гідроксикислот часто зустрічається **оптична ізомерія**. Наприклад, молочна кислота містить у своїй структурі асиметричний атом Карбону та існує у вигляді двох оптичних ізомерів (енантіомерів):



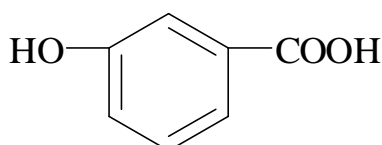
Фенолокислотами (ароматичними полігидроксикарбоновими кислотами) називають похідні аренкарбонових кислот, в яких один або декілька атомів Гідрогену бензольного кільця заміщені на гідроксильні групи.

За правилами **номенклатури ІUPAC** їх називають як похідні бензойної (бензолкарбонової) кислоти з додаванням префікса **гідрокси-**. Нумерація починається з атома Карбону бензольного кільця, з яким сполучена карбоксильна група:

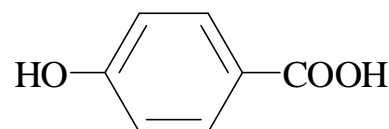
Для фенолокислот характерна **структурна ізомерія**, зумовлена різним положенням ОН-групи у бензольному кільці:



2-гідроксибензойна кислота



3-гідроксибензойна кислота



4-гідроксибензойна кислота

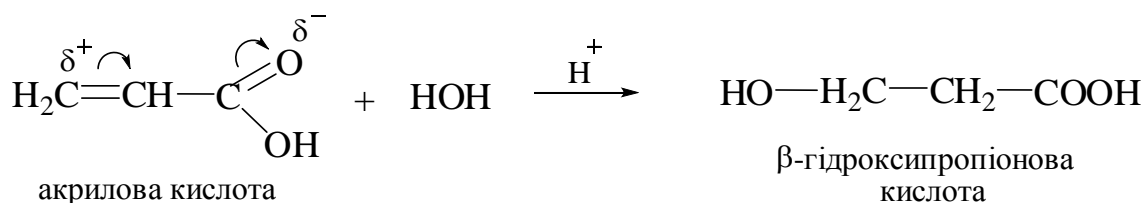
15.1.1. Методи одержання

Гідроліз α -галогенокарбонових кислот. Під дією водних розчинів лугів α -галогенокарбонові кислоти гідролізуються з утворенням α -гідроксикислот:

Окиснення гліколів і гідроксиальдегідів. Під час окиснення гліколі та гідроксиальдегіди можуть бути перетворені на гідроксикислоти:

Гідроліз гідроксинітрилів (ціаногідринів). Під час взаємодії альдегідів, кетонів або органічних оксидів із ціанідною кислотою утворюються гідроксинітрили, які далі гідролізують у лужному або кислому середовищі:

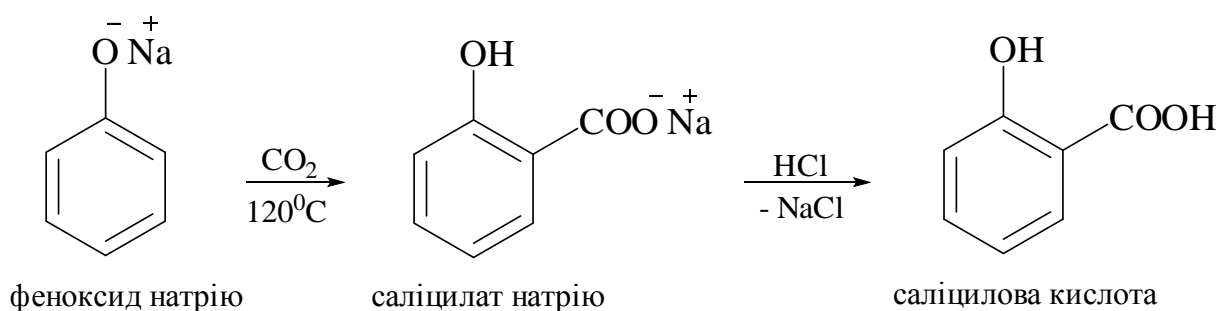
Гідратація α,β -ненасичених карбонових кислот. α,β -Ненасичені карбонові кислоти за наявності мінеральних кислот приєднують воду, утворюючи відповідні гідроксикислоти. Реакція проходить проти правила Марковникова.



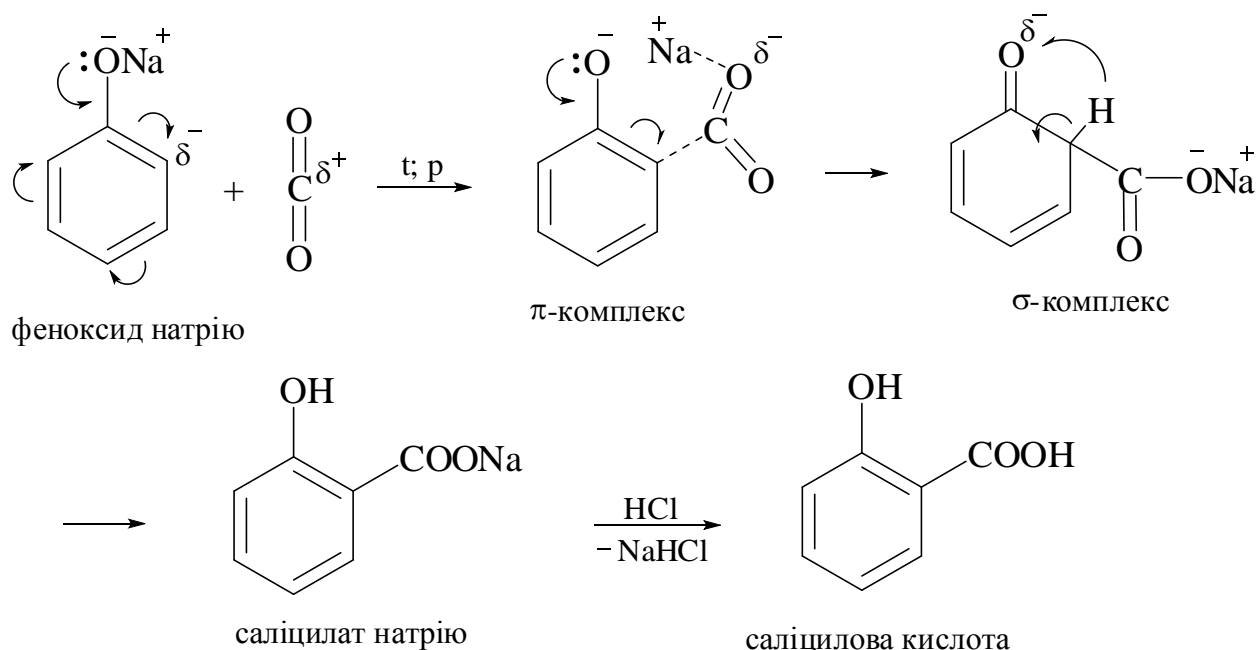
Багато з **фенолокислот** містяться у вільному стані або у вигляді складних ефірів у рослинах, з яких можуть бути виділені в індивідуальному вигляді. Наприклад, галову кислоту добувають гідролізом дубильних речовин (листя чаю, дубова кора), а протокатехову кислоту добувають з деяких природних смол сплавленням із лугами.

Синтетичні методи добування фенолокислот ґрунтуються на введенні в структуру фенолів карбоксильної групи або на введенні в молекулу аренкарбонової кислоти фенольного гідроксиду.

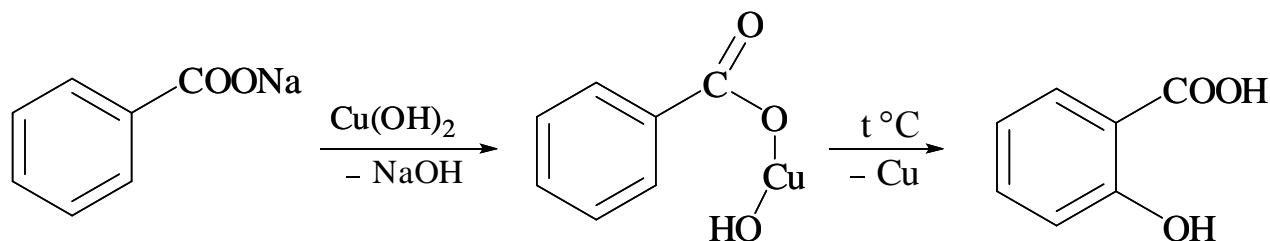
Карбоксилювання фенолів оксидом Карбону (реакція Кольбе-Шмітта). Під час дії оксиду Карбону (IV) на фенолят натрію утворюється саліцилати натрію, який потім переводять у саліцилову кислоту:



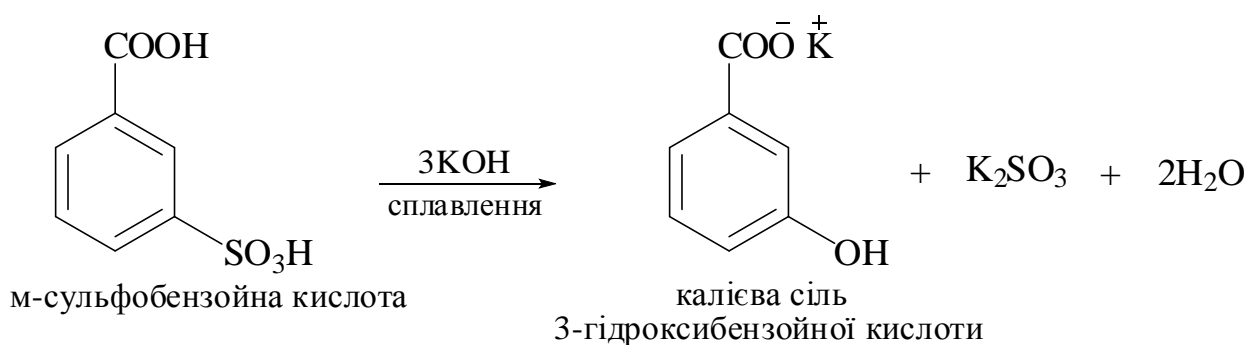
Реакція відбувається за механізмом S_E . Оскільки оксид Карбону виявляє слабкі електрофільні властивості, в реакції використовують не фенол, а фенолят натрію, в якому за рахунок +M-ефекту з боку негативно зарядженого атома Оксигену бензольне кільце стає більш активніше, ніж у фенолу:



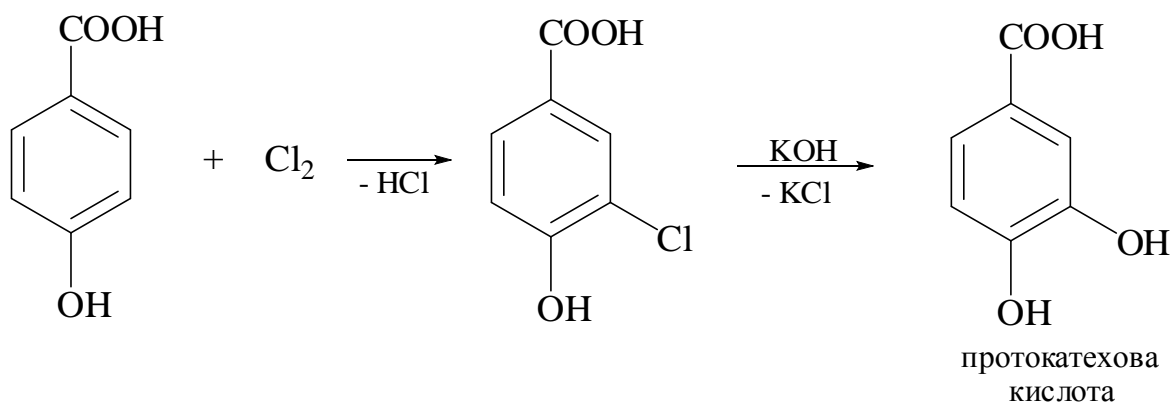
Гідроксилювання аренкарбонових кислот (реакція Кедінга). Під час одержання основного бензоату міді (II) і нагрівання його без розчинника відбувається гідроксилювання ароматичного ядра в *орто*-положення:



Сплавлення сульфобензойних кислот із лугами. Під час сплавлення сульфобензойних кислот із лугами сульфогрупа заміщується на гідроксильну групу:



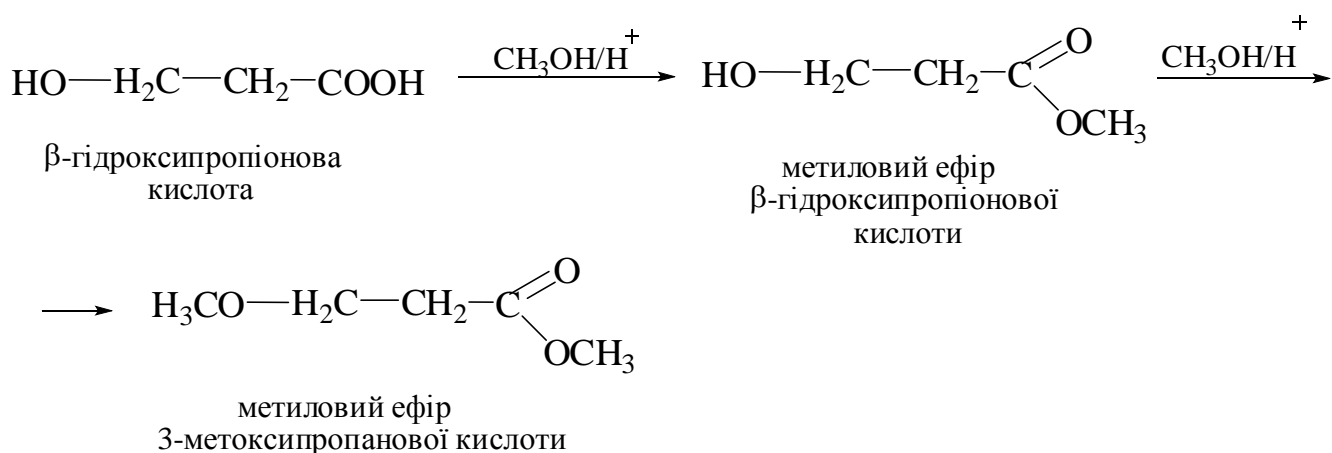
Дія лугів на галогенобензойні кислоти. Під час одержання галогенобензойних кислот їх оброблюють лугами завдяки чому атом галогену заміщується на гідроксильну групу:



15.1.2. Хімічні властивості

Реакційна здатність аліфатичних гідроксикислот зумовлена наявністю в їх структурі двох функціональних груп – карбоксильної та гідроксильної. Як кислоти вони утворюють солі, амідні, складні ефіри, а як спирти – алкоголяти, ефіри та складні ефіри, галагенопохідні тощо. У ряді випадків гідроксильна і карбоксильна групи реагують практично одночасно. Так, дія PCl₅ приводить до одночасного синтезу α-галогенацилогалогенідів:

Під час **взаємодії зі спиртами** за наявності концентрованої H₂SO₄ гідроксикислоти спочатку перетворюються на складні ефіри, а потім можуть утворюватись і прості ефіри по гідроксильній групі:



У порівнянні з відповідними карбоновими кислотами гідроксикислоти виявляють більш виражені кислотні властивості. Це зумовлене впливом OH-групи, яка виявляючи негативний індукційний ефект, додатково стабілізує карбоксилат-

іон, що утворюється у процесі іонізації. У міру віддалення ОН-групи від карбоксильної сила гідроксикислот зменшується.

Під час взаємодії з галогенангідрідами або ангідридами кислот утворюються складні ефіри:

Під час взаємодії з галогеноводнями відбувається нуклеофільне заміщення ОН-групи на атом галогену.

Відношення до нагрівання. α -Гідроксикислоти під час нагрівання за наявності каталітичної кількості мінеральних кислот утворюють міжмолекулярні циклічні складні ефіри – лактиди:

β -Гідроксикислоти під час нагрівання легко відщеплюють воду з утворенням α,β -ненасичених кислот:

γ -Гідроксикислоти за аналогічних умов утворюють внутрішні циклічні складні ефіри – лактони:

Лактони під дією розчинів лугів гідролізуються до вихідних кислот.

Окиснення гідроксикислот. Гідроксикислоти окиснюються значно легше порівняно з їх насиченими карбоновими аналогами. При цьому сполуки з первинною гідроксильною групою окиснюються до альдегіду, а з вторинною – до кетону з утворенням відповідних оксокислот:

Реакційна здатність фенолокислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи, фенольного гідроксилу й ароматичного ядра.

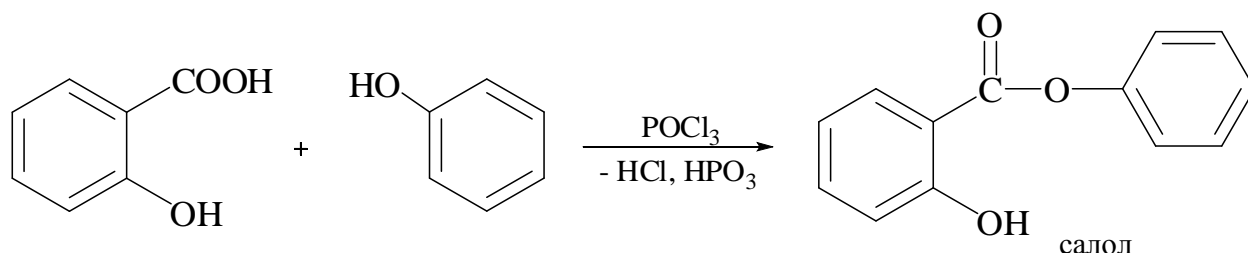
За участю карбоксильної групи вони утворюють різні функціональні похідні – солі, галогенангідриди, складні ефіри тощо. Так, аналогічно аренкарбонічним кислотам, під час дії на фенолокіслоти лугів, гідрокарбонатів або карбонатів лужних металів утворюються солі. При цьому з гідрокарбонатами або карбонатами лужних металів у реакцію вступає тільки карбоксильна група:

Під час дії на фенолокіслоти лугів утворюються солі як по карбоксильній групі, так і по фенольному гідроксиду:

Під час взаємодії фенолокіслот із спиртами утворюються складні ефіри:

Метилловий ефір саліцилової кислоти є ароматизованою речовиною і протиревматичним засобом.

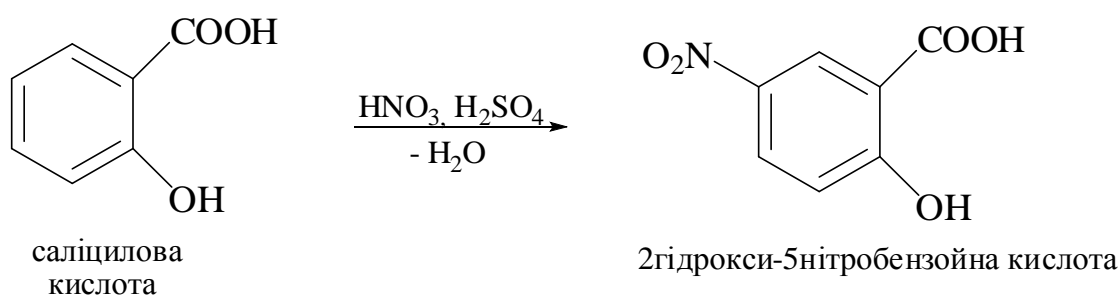
Феніловий ефір саліцилової кислоти (салол), може бути одержаний із фенолу, саліцилової кислоти та хлороксиду фосфору, він застосовується як м'який антисептик для дезінфекції сечових шляхів:



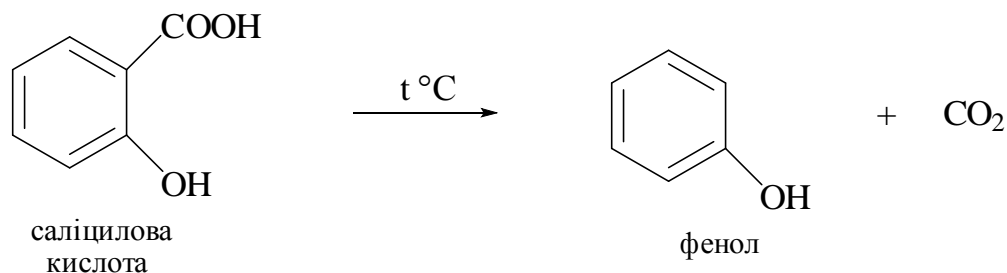
Під час взаємодії фенолокислот із галогенуючими реагентами утворюються галогенангідриди:

За рахунок фенольного гідроксилу фенолокислоти здатні утворювати прості та складні ефіри. Так, під час ацилювання саліцилової кислоти оцтовим ангідридом утворюється ацетилсаліцилова кислота (аспірин):

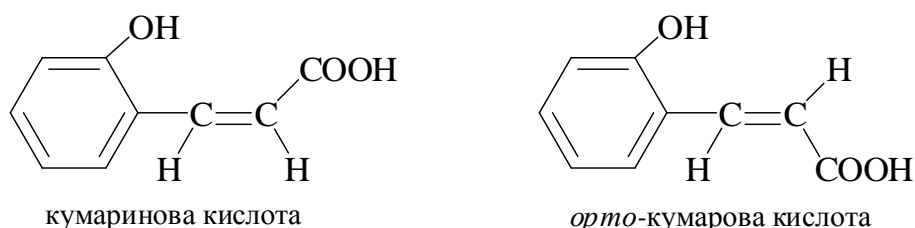
По ароматичному ядру фенолокислоти вступають у реакції електрофільного заміщення, властиві аренам. Наприклад, під час нітрування саліцилової кислоти нітрувальною сумішшю, за м'яких умов утворюється 2-гідрокси-5-нітробензойна кислота:



Під час нагрівання фенолокислоти досить легко піддаються декарбоксілюванню:



орто-Гідроксикорична кислота, як і інші ненасичені карбонові кислоти, може існувати у вигляді двох геометричних ізомерів – *цис*- і *транс*-конфігурацій. *цис*-Ізомер називається кумариноювою кислотою, а *транс*-ізомер – *орто*-кумаровою:



Кумаринова кислота у вільному стані невідома, а існує лише у вигляді похідних, наприклад солей. У разі спроби виділення у вільному стані кумаринова кислота відщеплює воду та перетворюється на кумарин:

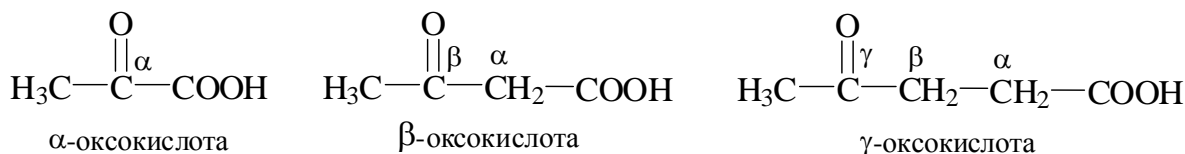


Кумарин – це кристалічна речовина з приємним запахом свіжого сіна. Деякі похідні кумарину застосовують у медицині та, як було зазначено вище, як лазерні барвники.

15.2. Оксокислоти

Сполуки, до складу молекул яких разом із карбоксильною групою COOH входить карбонільна (оксо) C=O-група, називаються **оксокислотами**. Залежно від взаємного розташування цих функціональних груп розрізняють:

- α -оксокарбонові кислоти,
- β -оксокарбонові кислоти,
- γ -оксокарбонові кислоти тощо.



У межах кожної з цих груп можуть існувати як **альдегідокислоти**, так і **кетокислоти**.

Для синтетичної мети найбільшого значення набули, головним чином, складні ефіри β -кетокислот. Деякі α - і β -кетокарбонові кислоти займають центральне місце в процесах обміну речовин.

За **номенклатурою IUPAC** назви оксикислот складаються з назв карбонових кислот із префіксом **оксо-**. Крім того, для багатьох оксикислот широко використовуються тривіальні назви (табл. 15.1).

Таблиця 15.1

Оксикислоти

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
Альдегідокислоти		
	Оксоетанова кислота	Гліоксилова кислота
	3-Оксопропанова кислота	Малональдегідна кислота
Кетокислоти		
	2-Оксопропанова кислота	Піровиноградна кислота
	3-Оксобутанова кислота	Ацетооцтова кислота
	Оксопропандіова кислота	Мезоксалева кислота
	2-Оксобутандіова кислота	Щавлевооцтова кислота

15.2.1. Методи одержання

Гідроліз гемінальних дигалогенокарбонових кислот. Під час гідролізу дигалогенокарбонових кислот утворюються альдегідо- або кетокислоти, залежно від розташування атомів галогенів:

Гідроліз α -оксонітрилів. Взаємодією ацилхлоридів із ціанідом калію одержують α -оксонітрили, які під час гідролізу перетворюються в α -оксокарбонові кислоти:

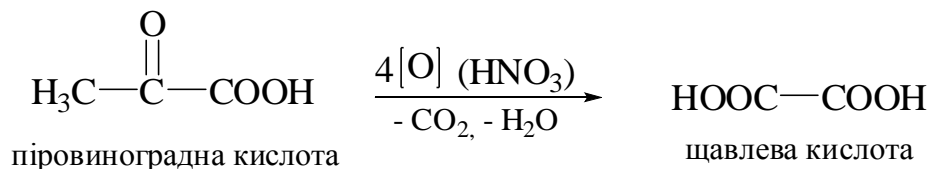
Взаємодія янтарного ангідриду з реактивами Грін'єра. Із магнійорганічних сполук і янтарного ангідриду утворюються γ -оксокарбонові кислоти:

Розщеплення 2-алкілциклогександіонів-1,3. 2-Алкілциклогександіони-1,3, які утворюються під час взаємодії циклогександіону-1,3 з галогеналканами, зазнають кислотного розщеплення з утворенням δ-оксокарбонових кислот:

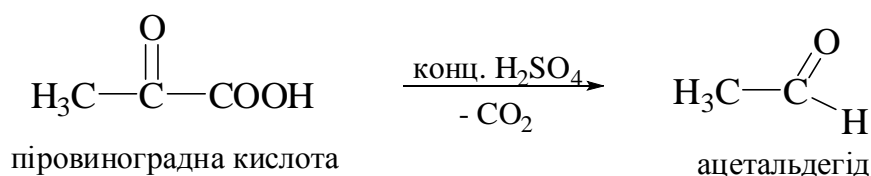
15.2.2. Хімічні властивості

Для α-оксокислот характерні реакції, в які вступають карбоксильна та карбонільна групи. Так, по карбоксильній групі вони утворюють солі, складні ефіри, амідні, а по карбонільній групі – гідразони, оксими, ціангідрини тощо. Взаємний вплив даних груп одна на одну внаслідок індукційного та мезомерного ефектів підвищує їх реакційну здатність: підсилює електрофільність карбонільного Карбону альдегідної групи і збільшує кислотність карбоксильної, тобто оксикислоти сильніші, ніж відповідні гідроксикислоти.

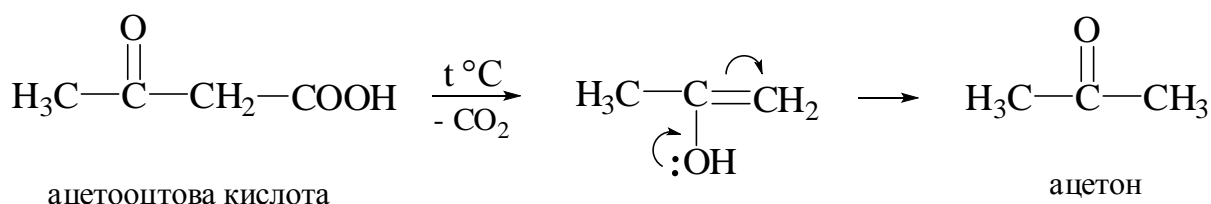
Піровиноградна кислота окиснюється нітратною кислотою до щавлевої кислоти:



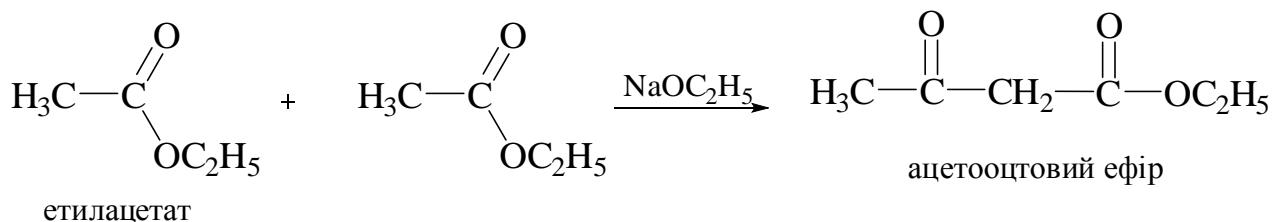
Типовою реакцією α-кетокрбонових кислот є їх декарбоксілування під час нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою, при цьому вони перетворюються на альдегід:



Легко піддаються декарбоксілуванню β-оксокислоти. Так, ацетооцтова кислота вже під час незначного нагрівання відщеплює CO₂, утворюючи ацетон:



На відміну від кислот, складні ефіри β-оксокислот є досить стійкими сполуками. Важливе значення в органічному синтезі має етиловий ефір ацетооцтової кислоти (ацетооцтовий ефір), який отримують з етилацетату за конденсацією Кляйзена:

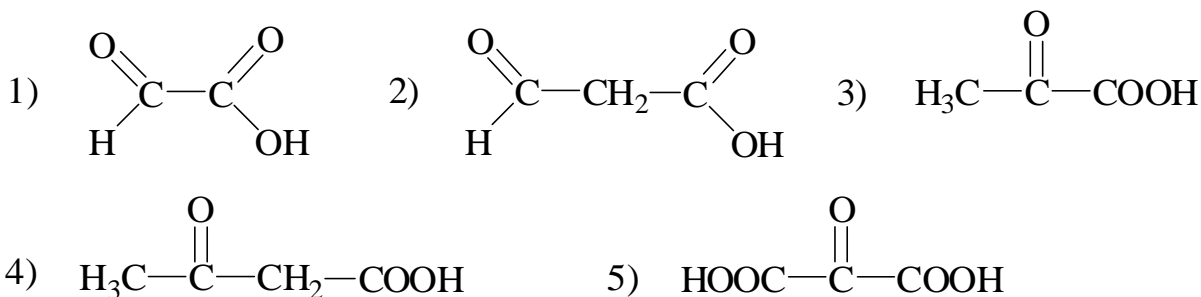


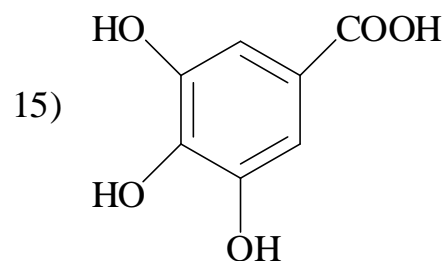
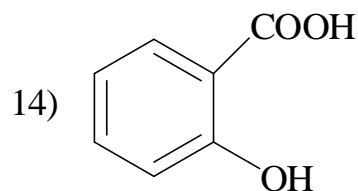
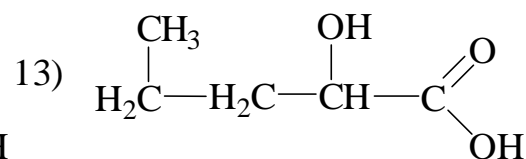
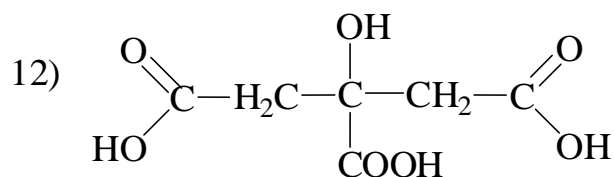
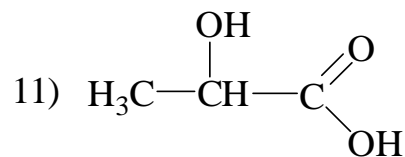
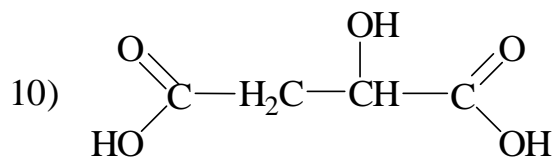
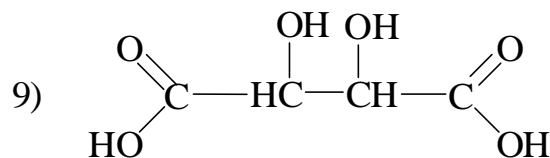
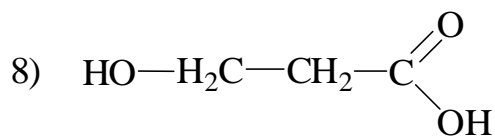
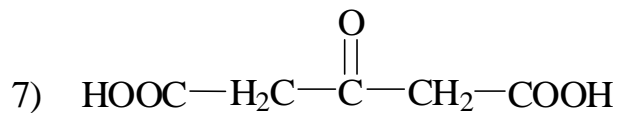
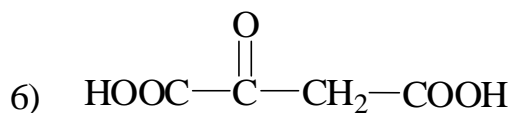
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

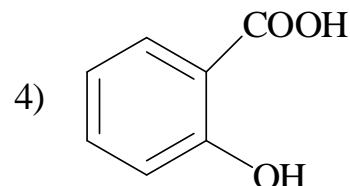
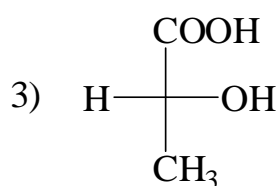
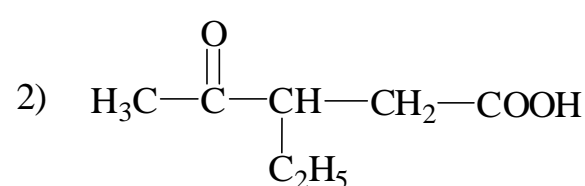
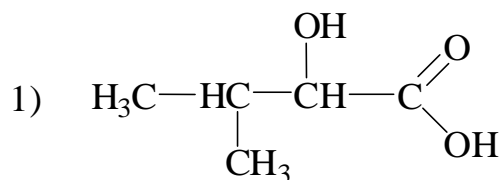
- 1) оксоетанова кислота;
- 2) 3-оксопропанова кислота;
- 3) гліоксилова кислота;
- 4) 2-оксопропанова кислота;
- 5) піровиноградна кислота;
- 6) ацетооцтова кислота;
- 7) 3-оксобутанова кислота;
- 8) оксопропандіова кислота;
- 9) 2-оксобутандіова кислота;
- 10) 3-оксопентандіова кислота;
- 11) щавлевооцтова кислота;
- 12) ацетондикарбонова кислота.
- 13) 2,3-дигідроксипентандіова кислота;
- 14) 3-гідроксипропанова кислота;
- 15) 2-гідроксибутандіова кислота
- 16) 2-гідроксипропанова кислота;
- 17) молочна кислота;
- 18) гліколева кислота;
- 19) винна кислота;
- 20) лимонна кислота.

2. Назвіть наведені нижче сполуки:

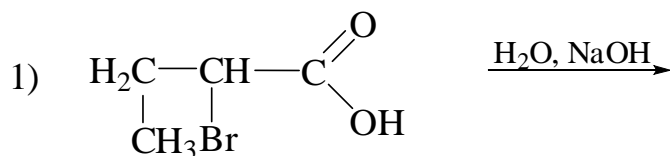


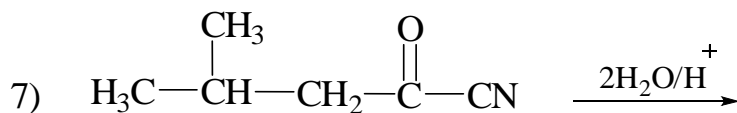
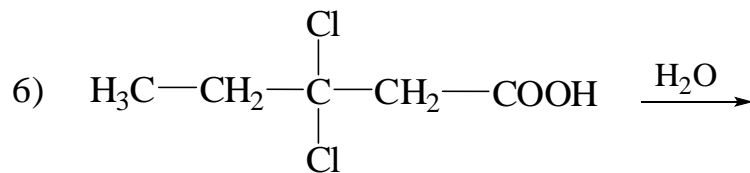
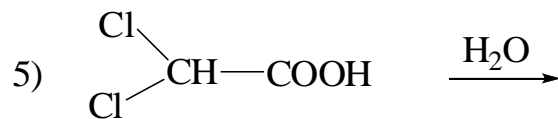
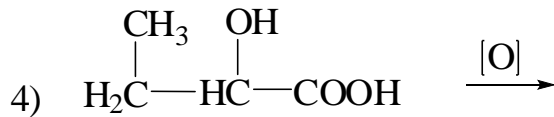
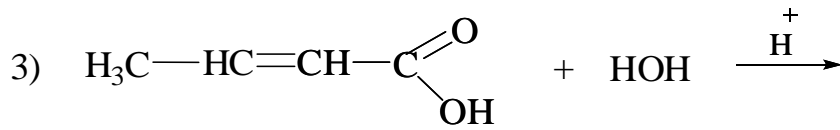
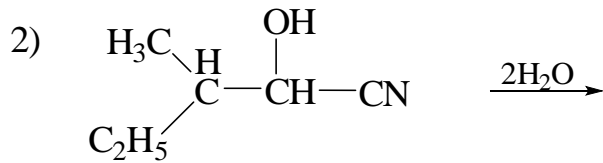


Напишіть ізомери для наведених сполук:

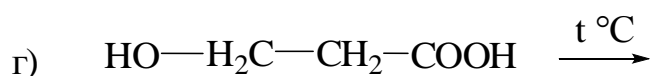
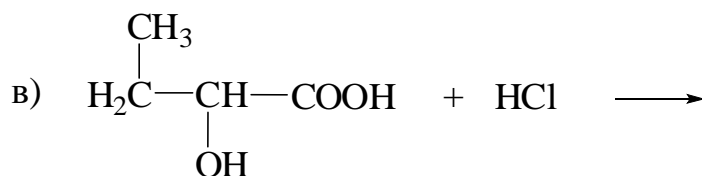
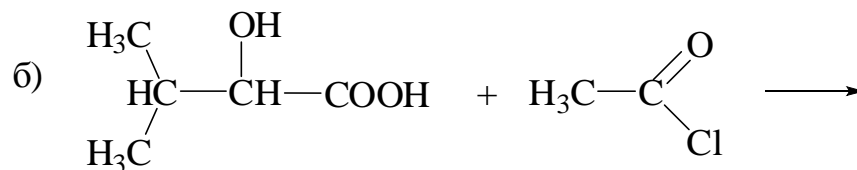
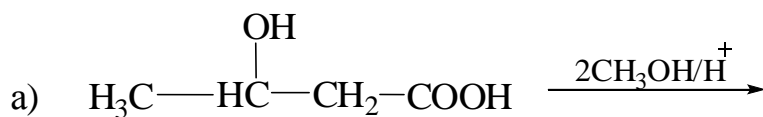


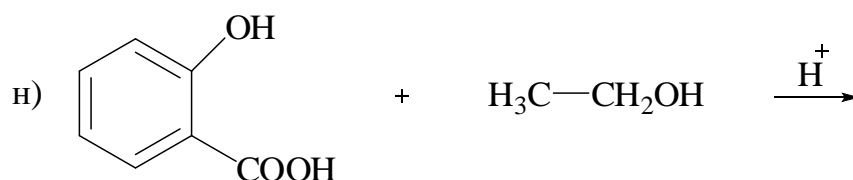
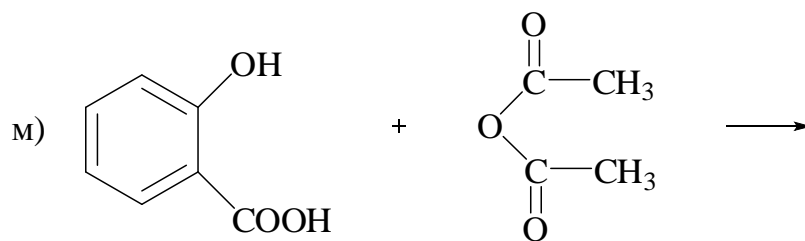
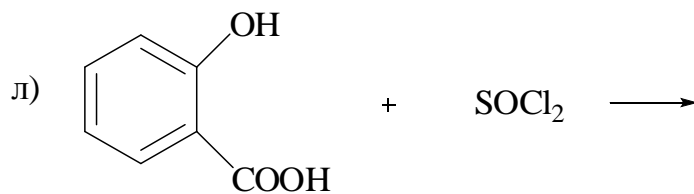
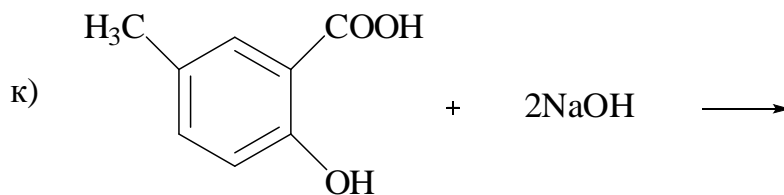
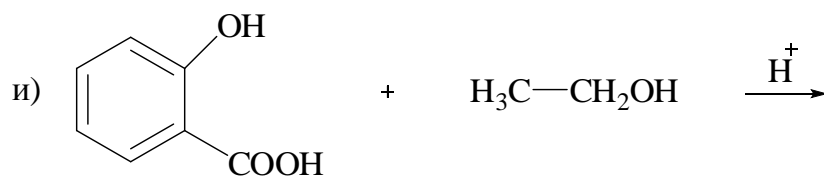
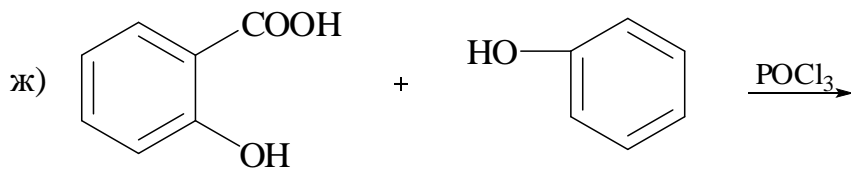
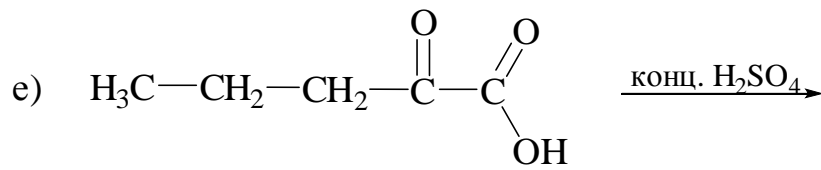
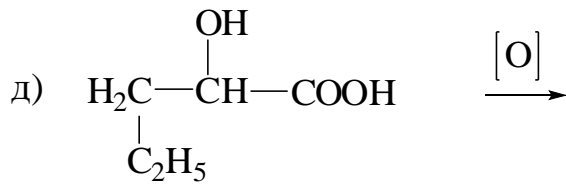
3. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті перебігу наведених нижче реакцій:





4. Напишіть кінцеві продукти, що утворюються за наведеними нижче схемами реакцій:





5. Напишіть схему одержання молочної кислоти, використовуючи оцтовий альдегід; схему одержання β-гідроксипропіонової кислоти, використовуючи оксид етилену; схему одержання пірвіноградної кислоти, використовуючи хлорангідрид оцтової кислоти.

16. Амінокислоти

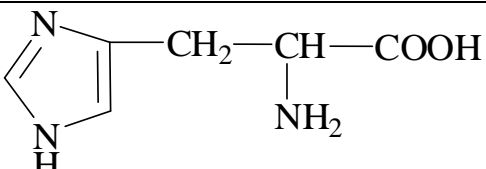
Амінокислотами називаються сполуки, що містять одночасно **аміно-** та **карбоксильну** групи. У природі зустрічається понад 70 амінокислот, але тільки 20 із них відіграють важливу роль у живих системах, частина з яких (8) у людському організмі не синтезуються. Це так звані незамінні амінокислоти.

Незамінними називаються амінокислоти, що не можуть бути синтезовані організмом із речовин, що надходять з їжею, в кількості достатньої для того, щоб задовольняти фізіологічні потреби організму. Такі амінокислоти можна вважати незамінними для організму людини: ізолейцин, лейцин, лізин, метіонін, фенілаланін, треонін, триптофан і валін. Ці кислоти є незамінними для здорових людей, а в разі порушення обміну речовин цей список може бути продовжений. Наприклад, під час розумового розладу, є потреба в тирозині, тому що на відміну від здорових людей організм не може перетворювати фенілаланін у тирозин.

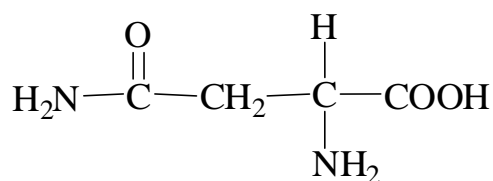
За правилами систематичної **номенклатури IUPAC** назви амінокислот складаються з назви карбонової кислоти з додаванням префікса **аміно-**. Положення NH₂-групи позначаються цифрою (табл. 16.1).

Таблиця 16.1

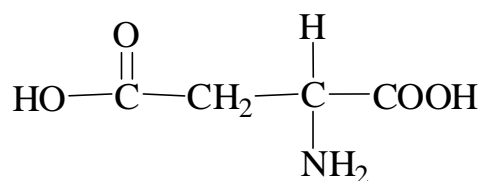
Амінокислоти

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна (скорочена)
$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	Аміноетанова кислота	Гліцин (gly)
$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Амінопропанова кислота	α-Аланін (ala)
$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	3-Амінопропанова кислота	β-Аланін
$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-3-метилбутанова кислота	Валін (val)
$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-4-метилпентанова кислота	Лейцин (leu)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-3-фенілпропанова кислота	Фенілаланін (phe)
$\text{HO—CH}_2\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-3-гідроксипропанова кислота	Серин (ser)
$\text{HO—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-3-(4-гідроксифеніл)-пропанова кислота	Тирозин (tyr)
 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$	2-Аміно-3-(4-імідазоліл)-пропанова кислота	Гістидин (his)

Через значну роль амінокислот під час утворення білків для них збережені тривіальні назви. У свою чергу, серед найпоширеніших амінокислот існують також двоосновні, з двома аміногрупами, з іншими функціональними групами:

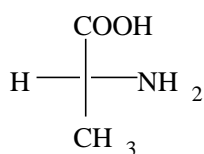


аспарагін

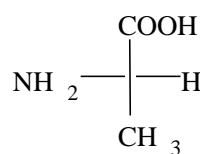


аспарагінова кислота

Усі α -амінокислоти, крім гліцину, містять хіральний (асиметричний) атом Карбону та існують у вигляді енантіомерів. Усі природні α -амінокислоти, з яких побудовані білки, належать до S (L) – конфігурації, наприклад:



D(α)-аланін
(R-конфігурація)



L(α)-аланін
(S-конфігурація)

Амінокислоти – це безколірні кристалічні речовини, що здебільшого розчиняються у воді, важче – в органічних розчинниках. L-Амінокислоти гіркі на смак, а D-ізомери – солодкі.

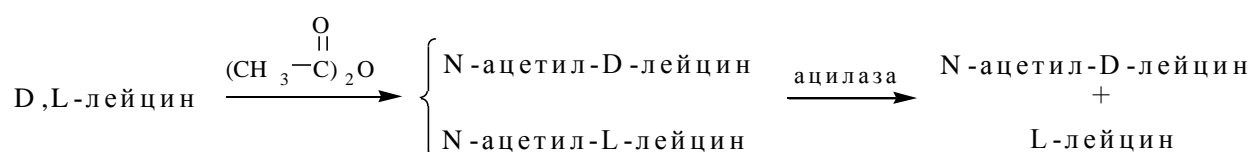
16.1. Методи одержання

Гідроліз білкових речовин. Гідролізом білків за наявності кислот утворюють складні суміші, що містять до 20 різних амінокислот і які потім поділяють на індивідуальні. У промисловості, як правило, гідролізу піддають кров, роги, копита, пір'я. Однак, обмеженість вихідної білкової сировини стримує поширення даного методу.

Мікробіологічний синтез. Усе більшого значення набуває мікробіологічний синтез, заснований на здатності деяких мікроорганізмів виробляти певні амінокислоти. У такий спосіб у промисловості з поживного середовища (меляси) добувають кормовий концентрат **лізину** (2,6-діаміногексанової кислоти).

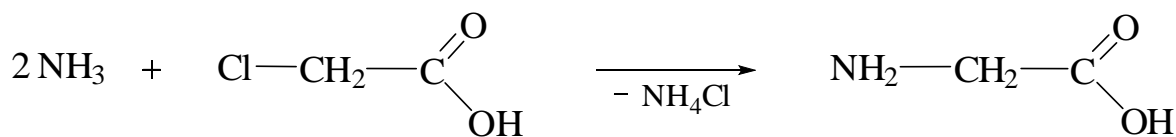
Важливим є те, що мікробіологічний синтез дозволяє отримувати тільки необхідну L-форму амінокислот, у той час, як під час застосування синтетичних методів завжди утворюється рацемічна суміш D- і L-конфігурацій.

Також заслуговує на увагу метод **ферментативного розділення** біологічних систем. Як приклад розглянемо розщеплення (\pm) лейцину за допомогою фермента ацилази. Цей фермент каталізує гідроліз амідних зв'язків L-амінокислот, а не D-амінокислот:

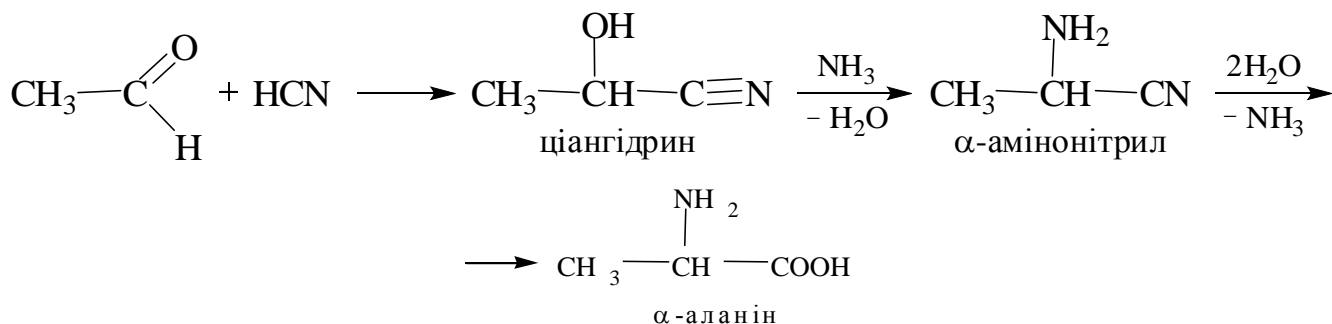


Одержану суміш легко розділити, тому що L-лейцин розчинюється в кислотах, а N-ацетил-D-лейцин – тільки в основах.

Одержання з галогенозаміщених кислот (Фішер). Даний метод застосовується, в першу чергу, для синтезу α -амінокислот під час дії аміаку на відповідні галогенокарбонові кислоти:

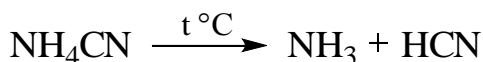
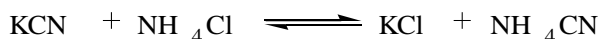


Одержання з ціангідринів (α -гідроксинітрилів). Під час дії аміаку на ціангідрини утворюються α -амінонітрили, які далі гідролізуються до α -амінокислот (метод Штреккера):

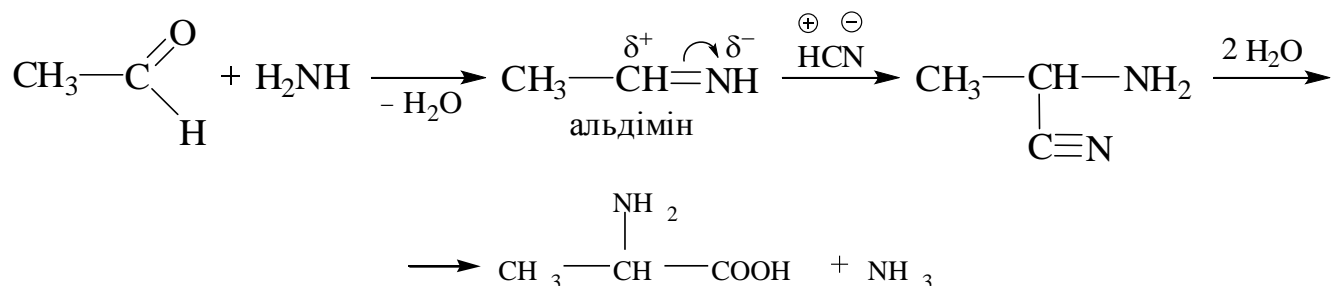


Нуклеофільному заміщенню гідроксильної групи сприяє вплив сильноакцепторної нітрильної групи в α -положенні.

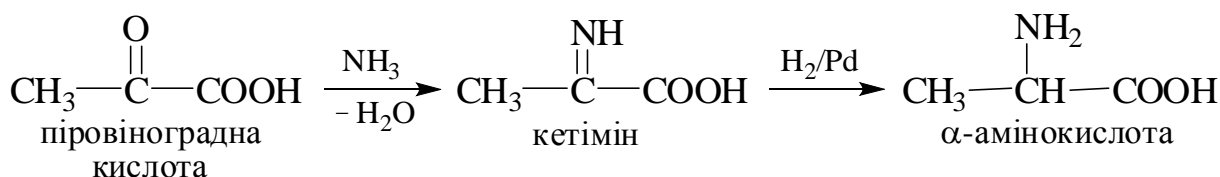
Одержання за методом Зелінського. Це модифікований метод Штреккера, шляхом заміни ціанідної кислоти та аміаку на суміш KCN і NH_4Cl , що дозволяє одержувати необхідні компоненти HC і NH_3 у реакційному середовищі.



Під час взаємодії альдегіду з аміаком утворюється альдімін, який реагує з ціанід-аніоном електрофільним атомом Карбону. Одержаний амінонітрил гідролізується до відповідної амінокислоти аналогічно нітрильним сполукам:

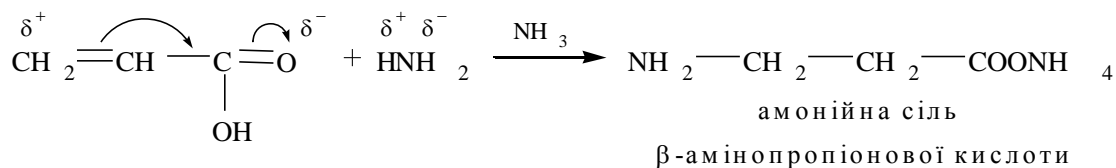


Амінування α -кетокислот за наявності паладію. Для одержання α -амінокислот використовують здатність кетокислоти утворювати відповідний кетімін:

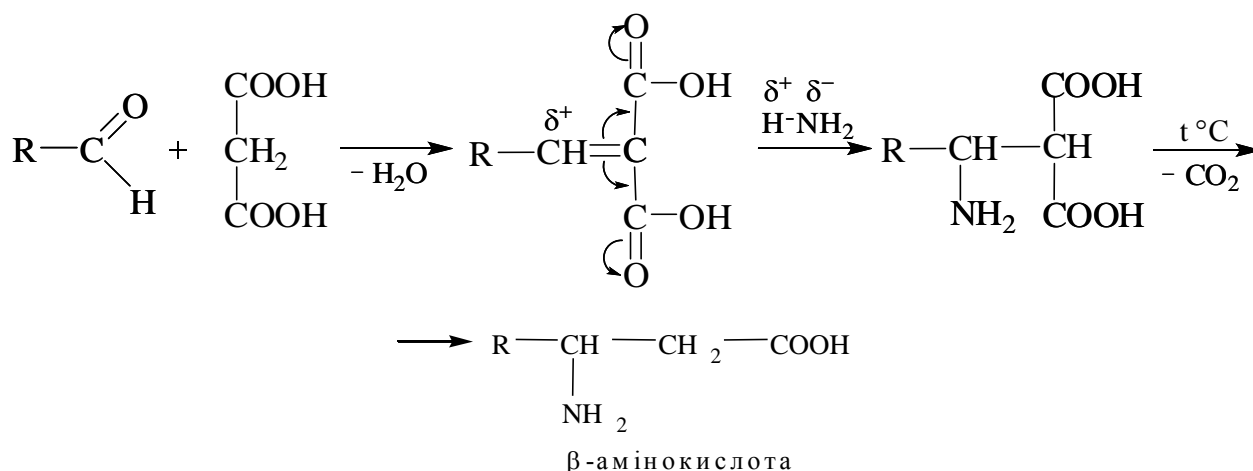


Розглянуті методи застосовують для одержання α -амінокислот. Для синтезу β -амінокислот використовують наведені нижче.

Приєднання аміаку до ненасичених α -, β -кислот. Приєднання аміаку до спряжених α -, β -ненасичених кислот відбувається всупереч правилу Марковникова аналогічно їх гідрогалогенуванню:

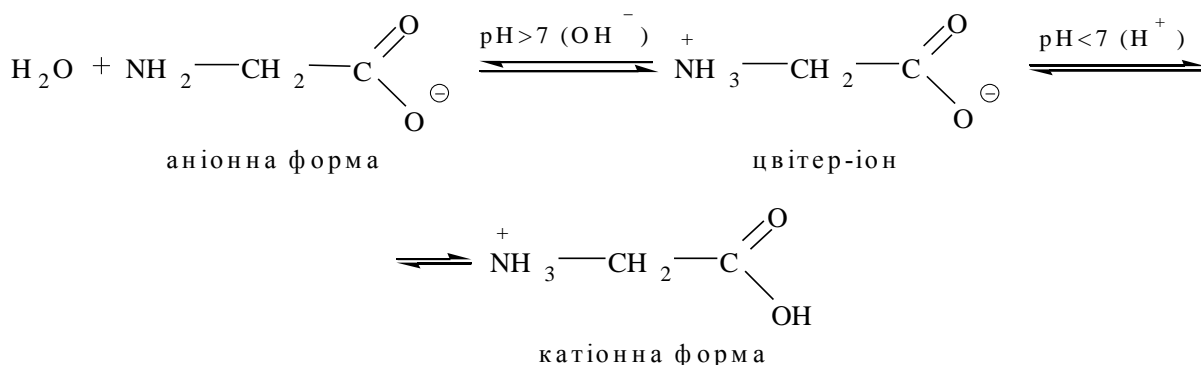


Одержання з малонової кислоти (метод Родіонова). За даним методом з альдегіду і малонової кислоти одержують спочатку ненасичену кислоту, до якої потім приєднують аміак в одну стадію:



16.2. Хімічні властивості

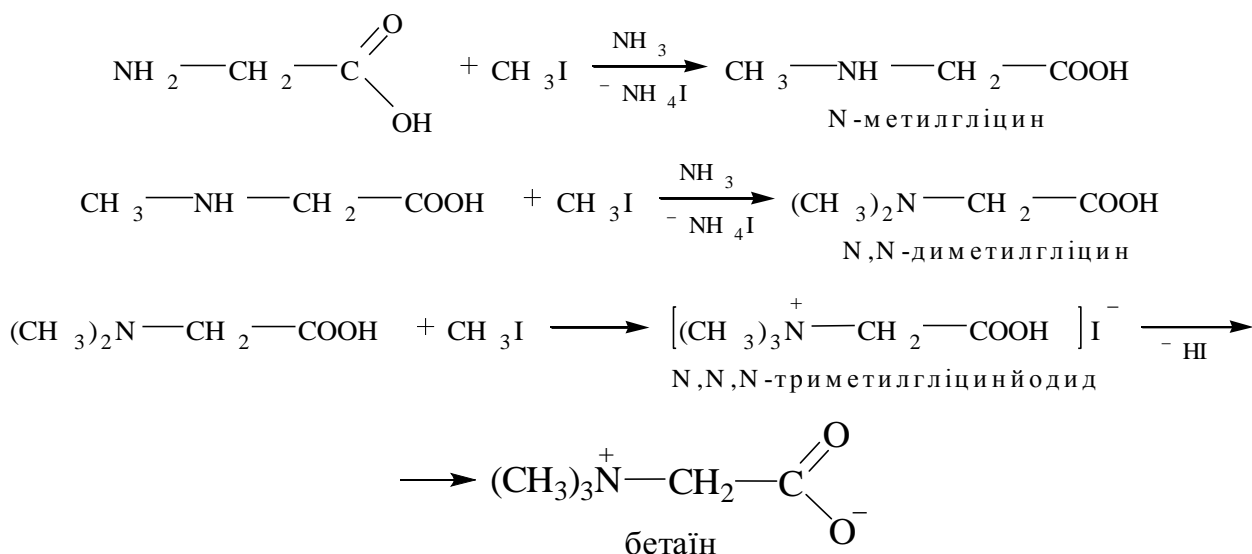
Амінокислоти містять одночасно дві протилежні за властивостями групи – основну ($-\text{NH}_2$) і кислотну ($-\text{COOH}$). Тому в кристалічному стані амінокислоти існують у вигляді внутрішніх солей (цвіттер-іонів), або біполярних іонів. У водних розчинах форма існування амінокислот залежить від рН середовища у вигляді рівноважних форм:



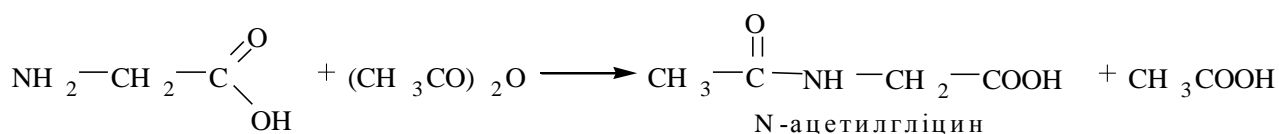
У хімічному відношенні амінокислоти виявляють практично всі властивості аміну та карбонової кислоти.

Реакція за аміногрупою. Під час алкілювання амінокислот, наприклад гліцину, галогеналкілами одержують вторинні, третинні алкілпохідні, а також

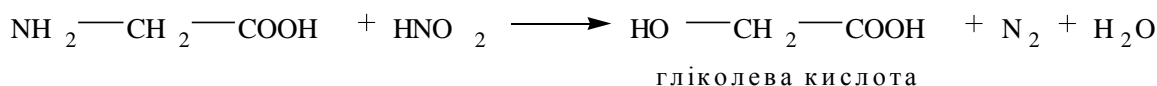
четвертинні амонійні основи, внутрішні солі яких дістали назву **бетаїни** (цвіттер-іони).



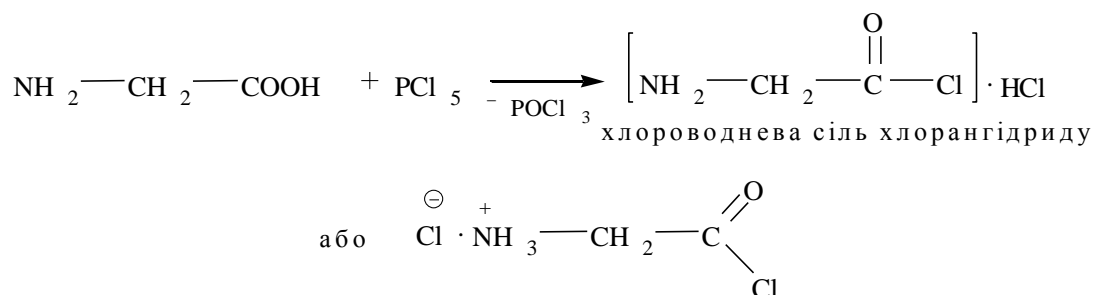
Для **ацилювання** амінокислот часто використовують оцтовий ангідрид:



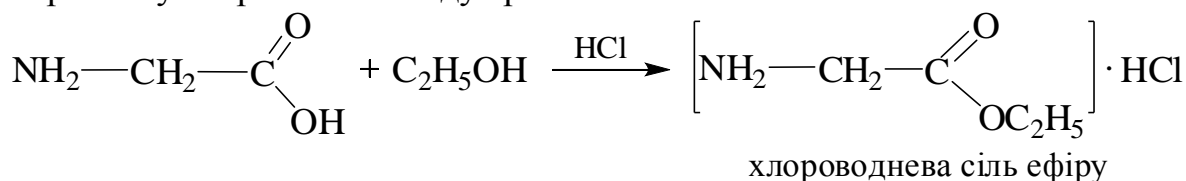
Під час дії нітритної кислоти амінокислоти перетворюються у відповідні гідрокислоти. За об'ємом азоту, що виділяється, визначають уміст амінокислоти (метод Ван Слайка):

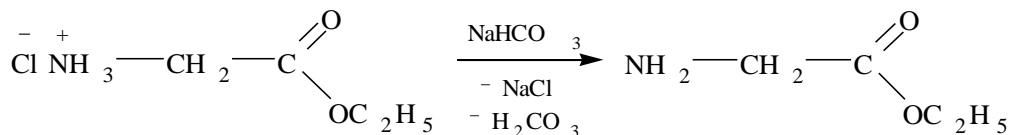


Реакції за карбоксильною групою. Під час дії галогенуючих сполук на зразок PCl_5 одержують нестійкі хлорангідриди, здатні далі ацилювати NH_2 -групу. Тому для запобігання цьому доводиться попередньо захищати аміногрупу:

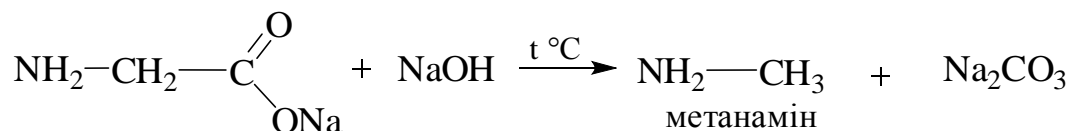


Утворення складних ефірів. Амінокислоти під час взаємодії зі спиртами за наявності хлороводню утворюють хлористоводневі солі відповідних складних ефірів. Для добування чистого ефіру додають, як правило, слабкі основи на зразок гідрокарбонату натрію або оксиду срібла:

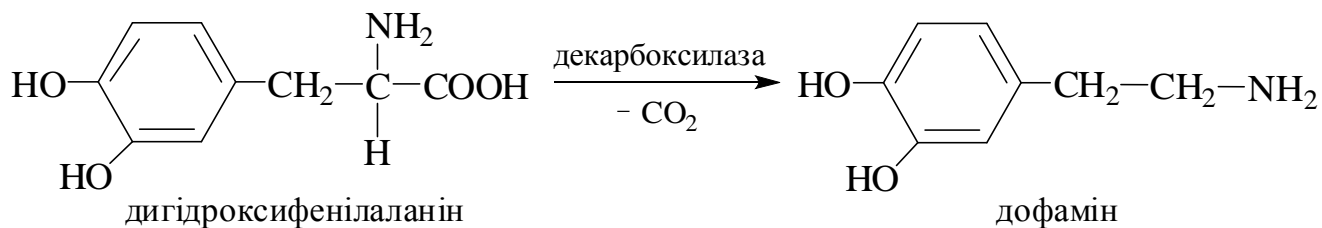




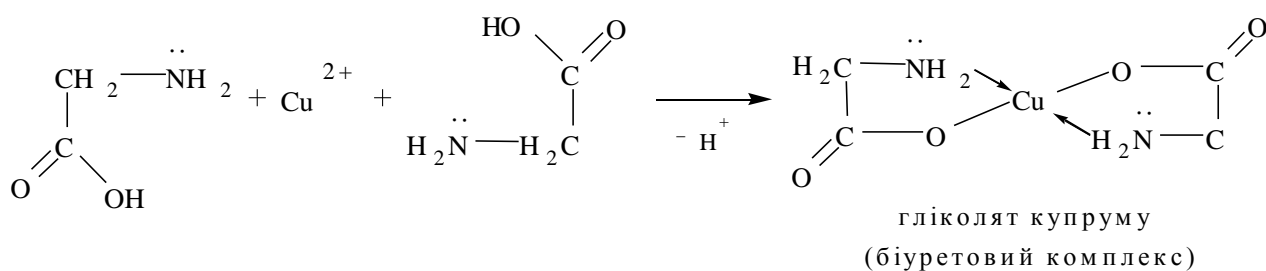
Декарбоксілювання. Амінокислоти термічно стійкіші, ніж їх аналоги – карбонові кислоти внаслідок утворення внутрішніх солей. Декарбоксілювання амінокислот може проходити під час нагрівання відповідних солей із лугами:



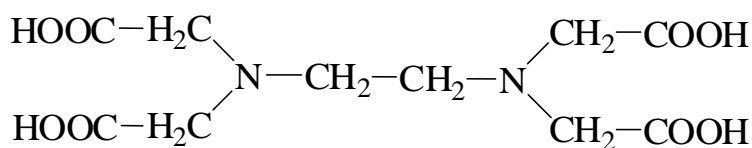
У живих організмах під дією певних ферментів реакція декарбоксілювання відбувається за значно менших температур, що має важливе значення для утворення необхідних біосистем організму амінів: наприклад, особливо суттєвим є утворення дофаміна під час декарбоксілювання дигідроксифенілаланіна (ДОФА), оскільки дофамін – це біологічний попередник адреналіна:



Утворення комплексних сполук із важкими металами. З іонами важких металів амінокислоти дають комплексні (хелатні) сполуки з донорно-акцептарним зв'язком між *n*-електронами Нітрогену і вільної АО відповідного металу (купруму):



Комплекси з солями міді фіолетового кольору одержують для виділення амінокислот. Амінокислоти, що здатні утворювати комплексні сполуки, називаються комплексонами. Найбільш відомий комплексон – етилендіамінтетраоцтова кислота, або трилон Б:



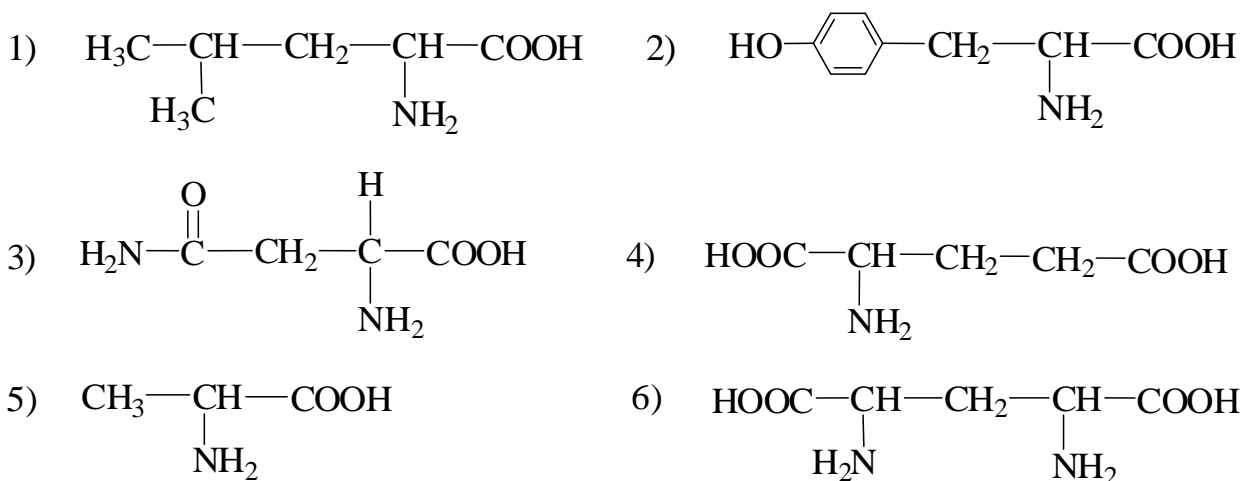
Реакції, що розрізняють α-, β- і γ-амінокислоти. Відношенням амінокислот до нагрівання можна дійти висновку про місце розташування NH₂-групи щодо COOH-групи.

Контрольні завдання

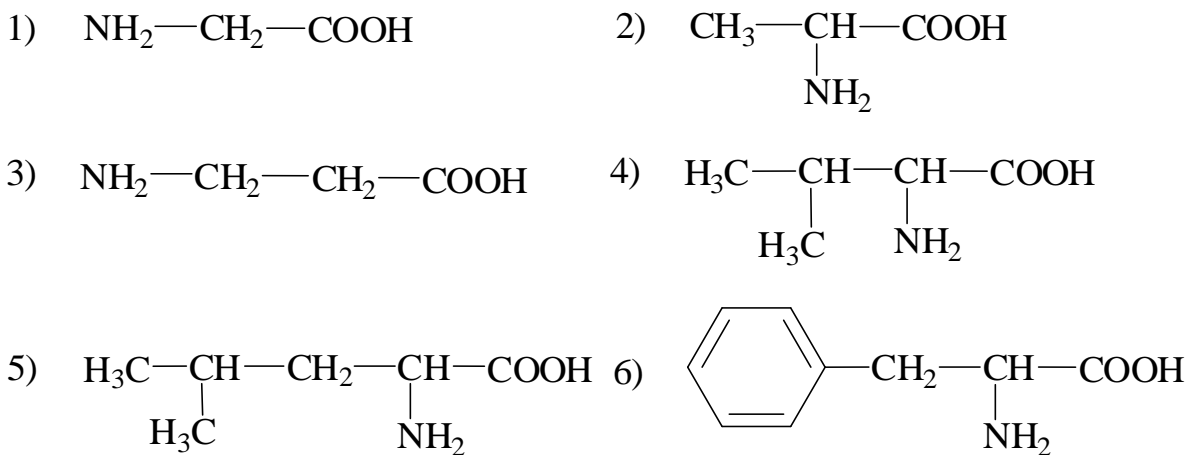
1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

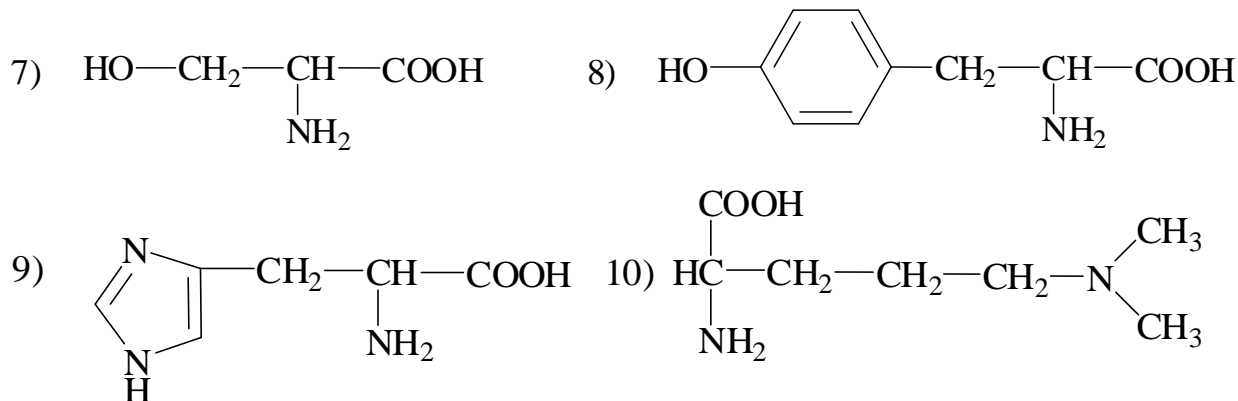
- 1) аміноетанова кислота;
- 2) 2-амінопропанова кислота;
- 3) 3-амінопропанова кислота;
- 4) 2-аміно-3-метилбутанова кислота;
- 5) 2-аміно-4-метилпентанова кислота;
- 6) 2-аміно-3-фенілпропанова кислота;
- 7) 2-аміно-3-гідроксипропанова кислота;
- 8) 2-аміно-3-(п-гідрокси-феніл)-пропанова кислота;
- 9) гліцин;
- 10) α -аланін;
- 11) валін;
- 12) серин.
- 13) тирозин;
- 14) гістидин;
- 15) аспарагінова кислота.

Напишіть ізомери для наведених сполук:

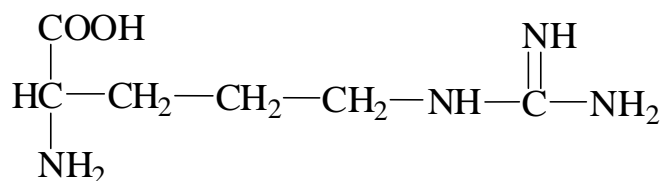


2. Назвіть відповідні сполуки:

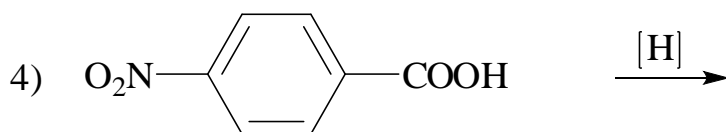
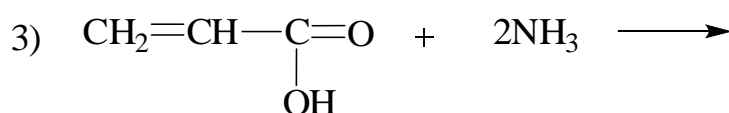
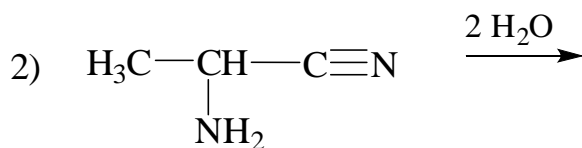
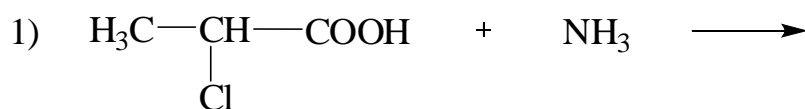




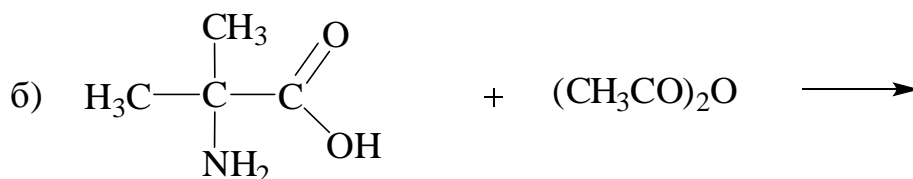
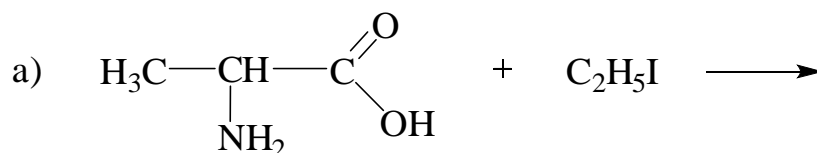
Напишіть можливі форми наведеної амінокислоти у вигляді цвіттер-іонів:

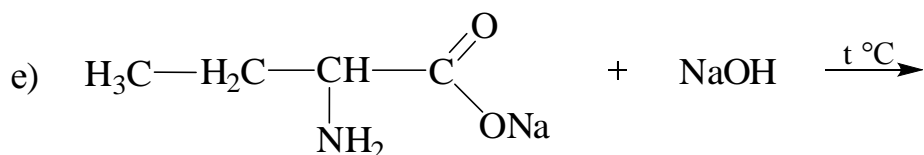
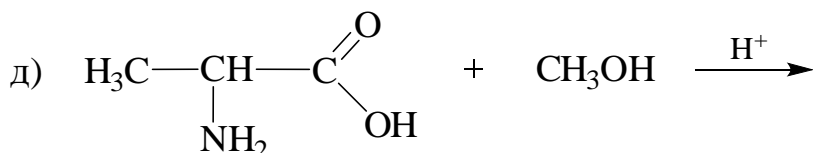
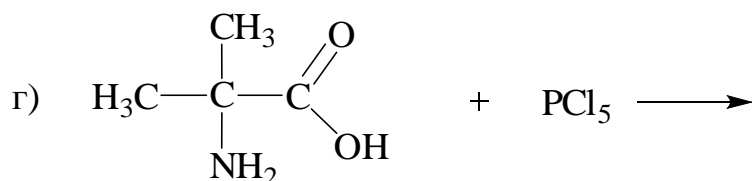
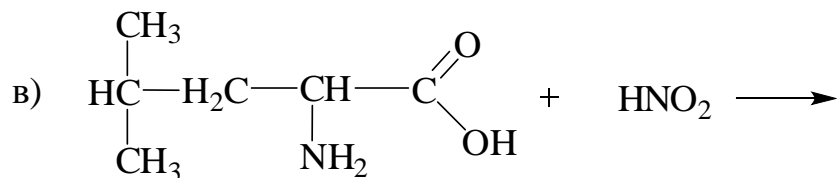


3. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті перебігу наведених нижче реакцій:



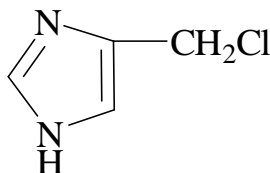
4. Напишіть кінцеві продукти, що утворюються за наведеними нижче схемами реакцій:



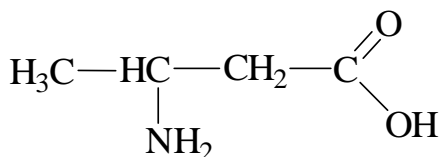
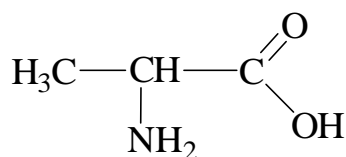


5. Напишіть схему одержання 3-амінобутанової кислоти використовуючи оцтовий альдегід.

Запропонуйте схему одержання гістидину використовуючи наступну вихідну сполуку:



Які продукти утворюються під час нагрівання таких амінокислот?



Для амінокислот, які відповідають молекулярній формулі $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$:

а) напишіть ізомери α -аміномасляних кислот, розгляньте їх добування методом Зелінського;

б) отримайте β -амінокислоти з відповідних ненасичених карбонових кислот; назвіть вихідні речовини та продукти;

в) розгляньте відношення до нагрівання всіх ізомерів; назвіть продукти.

17. Гетероциклічні сполуки

Гетероциклічні сполуки – сполуки, в яких один або більше атомів у циклі є гетероатомами, в основному O, N, S. Вони належать до одних із найпоширеніших природних сполук (алкалоїди, пігменти, вітаміни, продукти життєдіяльності біологічних систем) і характеризуються достатньо різноманітними будовою і властивостями.

Умовно гетероциклічні сполуки поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні.

Ненасичені гетероциклічні сполуки деякою мірою відрізняються від ненасичених сполук із відкритим ланцюгом тим, що для них характерний помітний взаємний вплив подвійного зв'язку та гетероатома під час суміжного розташування.

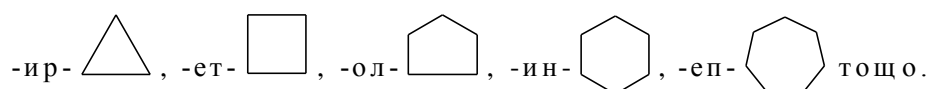
Існує також велика і важлива група ненасичених п'яти- і шестичленних гетероциклів, які виявляють ароматичний характер і підпорядковуються правилу Хюккеля. Такі сполуки умовно класифікують:

- за кількістю всіх атомів у циклі (три-, чотири-, п'ятичленні тощо);
- за кількістю гетероатомів (один, два тощо);
- за природою гетероатома (однакові або різні);
- за місцем знаходження гетероатомів в ізольованих або конденсованих циклах.

У зв'язку з великою різноманітністю будови гетероциклічних сполук для них характерна досить складна номенклатура. Найбільшого розповсюдження в рамках **номенклатури IUPAC** набула розширена система Ганча-Відмана для гетероциклів із кількістю атомів від 3 до 10. За цією системою назва сполуки складається з префікса, кореня (основи) та суфікса (закінчення).

Префікс означає природу гетероатома і закінчується на букву – **а** (перед наступною голосною **а** може не використовуватися): –O– окса- або окс-; –N= аза- або аз-; –S– тіа- або ті- тощо.

Корінь означає розмір циклу:



Суфікс означає ступінь насиченості циклу і залежить від природи гетероатома (табл. 17.1). Часто позначення кореня і суфікса суміщають у суфіксі.

Таблиця 17.1

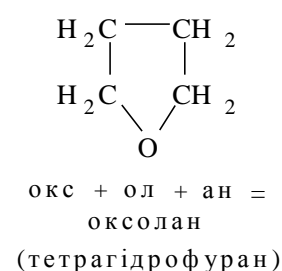
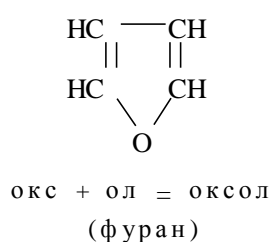
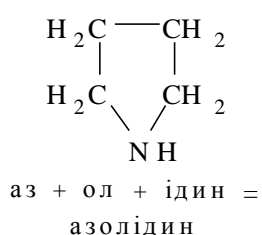
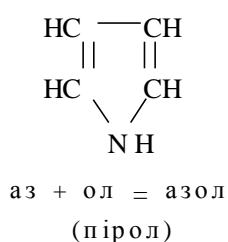
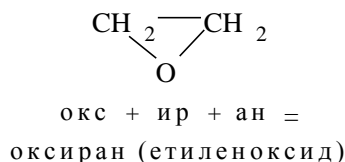
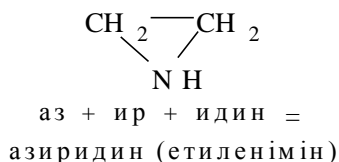
Суфікси, що застосовуються в системі Ганча-Відмана

Кількість атомів у циклі	Нітрогеновмісні цикли		Цикли без Нітрогену	
	Насичені	Ненасичені	Насичені	Ненасичені
3	-идин	-ин	-ан	-ен
4	-идин	-ет	-ан	-ет
5	-идин	-ол	-ан	-ол
6	—	-ин	-ан	-ин

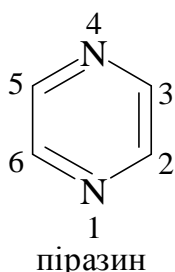
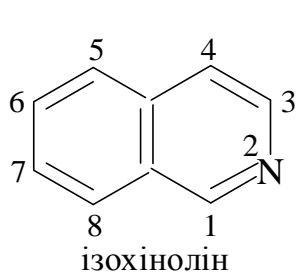
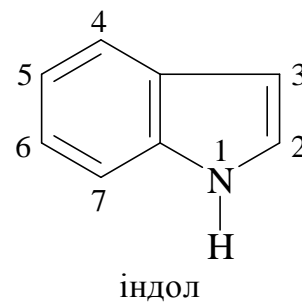
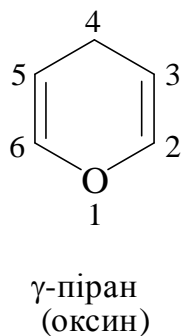
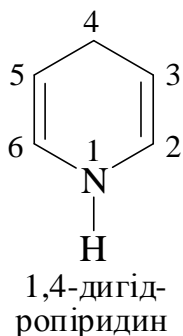
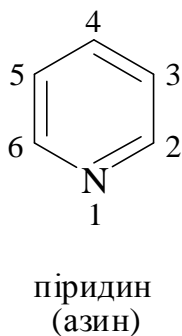
Таким чином, насичені три- чи п'ятичленні гетероцикли з атомом Нітрогену мають суфікс – **идин** (-иридин), а без Нітрогену – **ан** (-иран). Ненасичені шестичленні та вищі гетероцикли незалежно від природи гетероатома мають суфікс – **ин**.

Нумерація в циклі починається з гетероатома. Якщо гетероатомів декілька, дотримуються такого порядку: окса- (O), тіа- (S), аза- (NH, N) тощо.

Наведемо приклади назв простіших гетероциклічних сполук (у дужках подаються тривіальні назви):



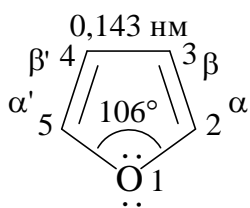
Нумерація для конденсованих циклів починається від місця конденсації (від суміжного атома поряд із вузловим для двох циклів), причому якщо можна гетероатом отримує найменший номер:



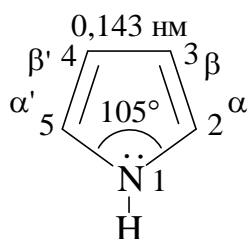
З гетероциклічних сполук найбільшого значення набули п'яти- і шестичленні цикли як ізольовані, так і конденсовані.

17.1. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом

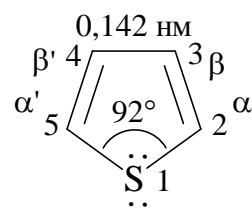
Найпоширеніші п'ятичленні сполуки з одним гетероатомом – фуран, тіофен і пірол. Їх можна розглядати як продукти заміщення в бензольному ядрі фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ гетероатомом із неподіленою парою електронів:



EI = 8,9 eV
фуран

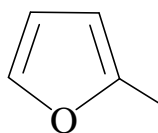


EI = 8,2 eV
пірол

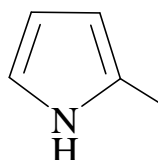


EI = 9,0 eV
тіофен

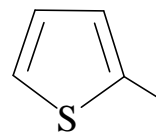
Назви одновалентних залишків наведених гетероциклів утворюються за допомогою суфікса **-ил** або **іл**, вказуючи цифрою або літерою грецького алфавіту положення вільної валентності:



α -фурил

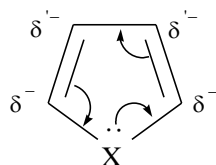


α -пірил

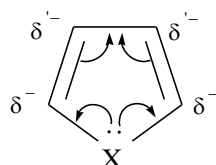


α -тієніл

Молекули фурану, тіофену і піролу містять систему спряжених зв'язків і гетероатома X із неподіленою парою електронів:

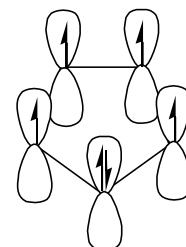


або



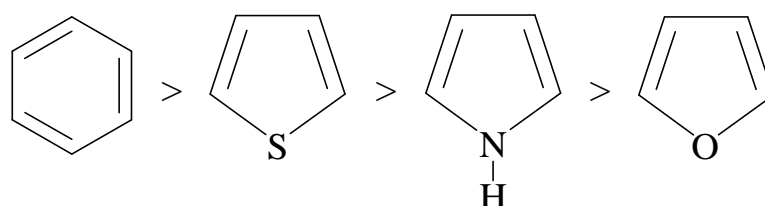
де X = O, NH, S.

$\delta > \delta'$



Ця пара n -електронів бере участь у спряженні з чотирма π -електронами подвійних зв'язків, виявляє донорні властивості, викликає зміщення електронної густини в молекулі та появу негативних зарядів на карбонових атомах циклу.

Наведені гетероцикли мають необхідну для термодинамічної стійкості енергію резонансу, хоча і меншу, ніж у бензолу (152 кДж/моль), на 30–60 кДж/моль, що складає для фурану приблизно 92, піролу 110 і тіофену 120 кДж/моль. Стійкість циклів (енергія резонансу) зростає зі збільшенням електронегативності гетероатома. Відповідно до значень енергії резонансу за здатністю виявляти ароматичні властивості дані сполуки розташовуються в ряд:



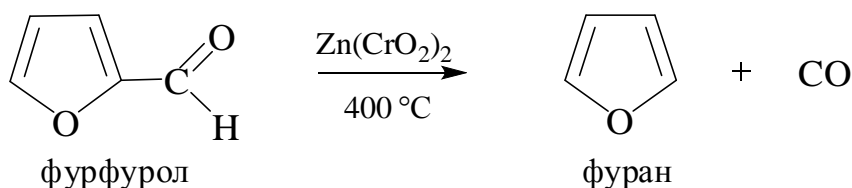
Підтвердженням делокалізації π -електронів, крім енергії резонансу, є довжини зв'язків у циклах, які менші для простих C–C і C–X, але більші для подвійних C=C, а також значення теплот згоряння і дипольних моментів.

17.1.1. Фуран і його похідні

Фуран – безбарвна рідина із запахом хлороформу, нерозчинна у воді. Його застосовують в органічному синтезі для одержання інших гетероциклічних сполук.

17.1.1.1. Методи одержання

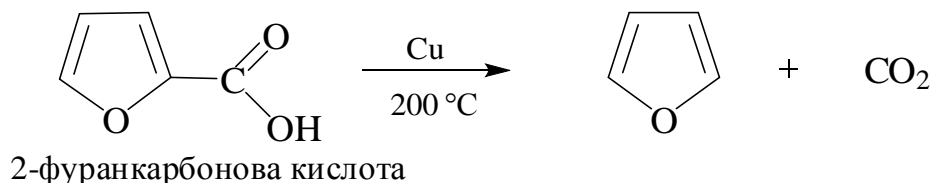
Декарбонілювання фурфуролу (промисловий метод). Під час нагрівання фурфуролу за наявності каталізатора утворюється фуран:



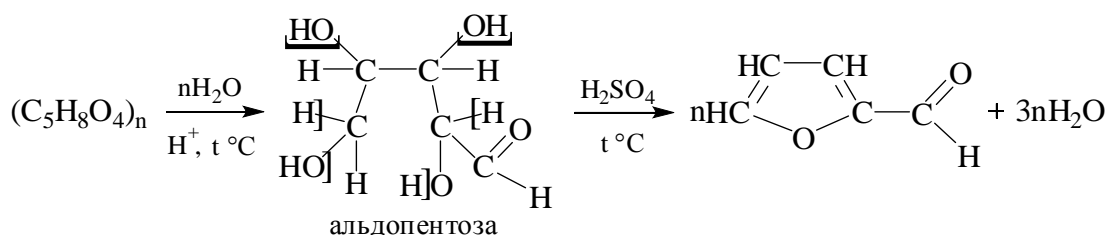
Фурфурол добувають з природних вуглеводів (альдопентоз).

Декарбоксліювання пірослизової (2-фуранкарбонової) кислоти.

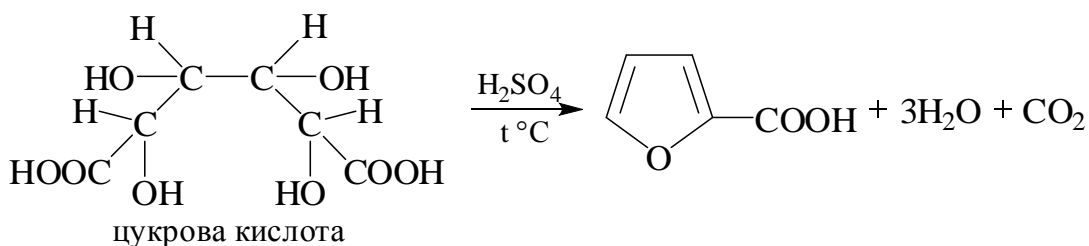
Пірослизова кислота добувається також із природних вуглеводів. Під час її нагрівання за наявності міді відбувається декарбоксліювання з утворенням фурану:



Одержують фурфурол і пірослизову кислоту з пентозовмісних полісахаридів – пентозанів (солота, висівки, соняшникове лушпиння, деревна тирса та ін.) під час нагрівання останніх у кислому середовищі. При цьому відбувається гідроліз пентозанів до вихідних альдопентоз (найчастіше до D-ксилози та D-арабінози), які далі дегідратуються у фурфурол:

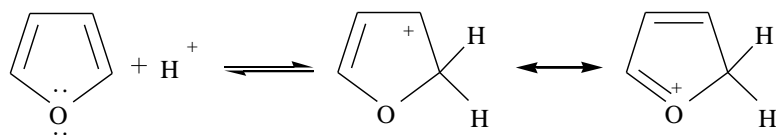


За аналогічних умов із продукту гідролізу пентозанів цукрової кислоти утворюється пірослизова кислота:



17.1.1.2. Хімічні властивості

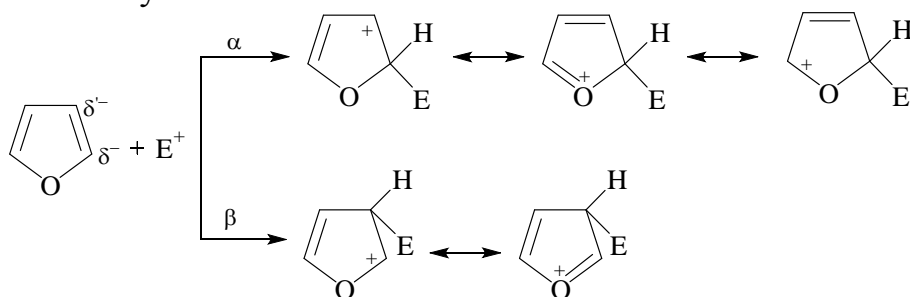
Ацидофобні властивості. Внаслідок меншої ароматичності фуран виявляє ацидофобні властивості (нестійкість за наявності кислот). Так, під дією мінеральних кислот він легко протонується за α -карбоним атомом, втрачаючи ароматичні властивості:



Руйнування структури під дією кислот викликає утворення полімеру.

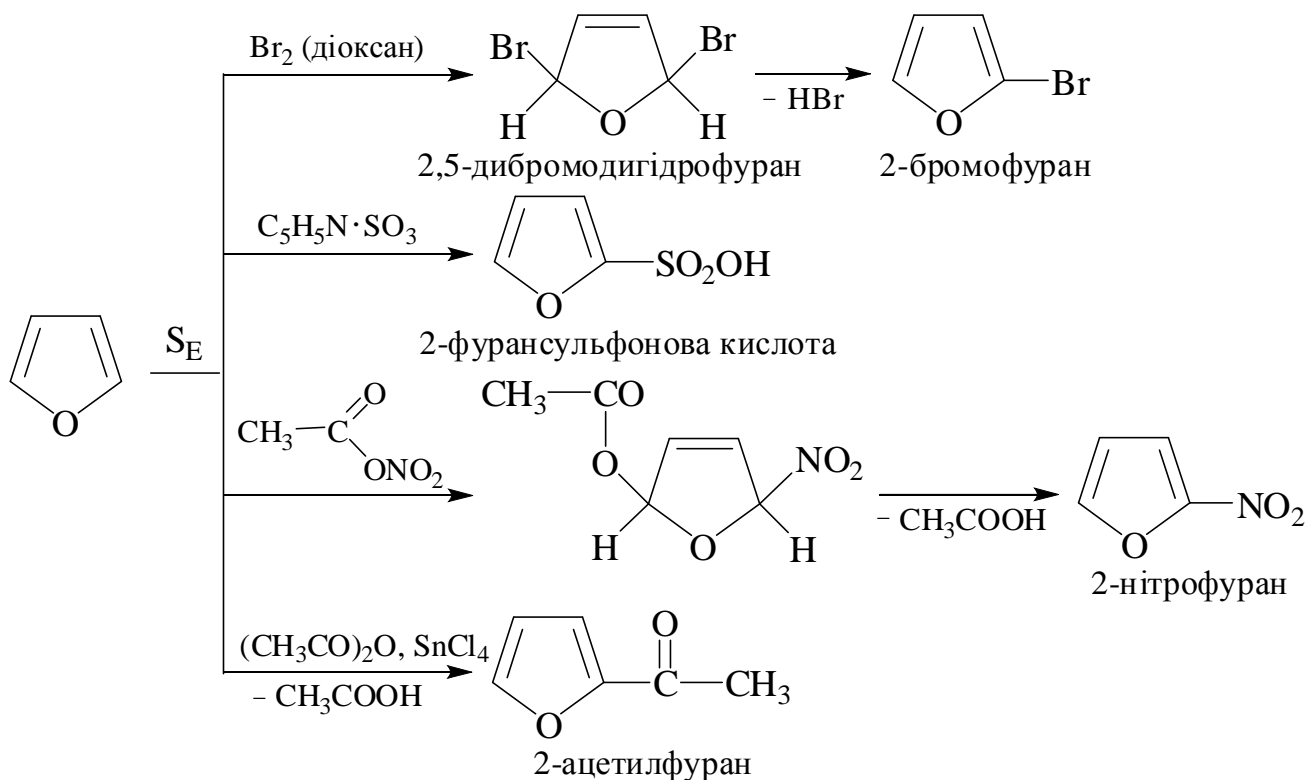
За наявності у фурановому ядрі електроноакцепторних замісників стійкість циклу до дії кислот підвищується.

Реакції електрофільного заміщення. У реакціях електрофільного заміщення утворюються переважно α -похідні, чому сприяє більша термодинамічна вигідність проміжного σ -комплексу:



Так, для α -положення делокалізація позитивного заряду можлива за трьома резонансними структурами, а для β -положення – лише за двома.

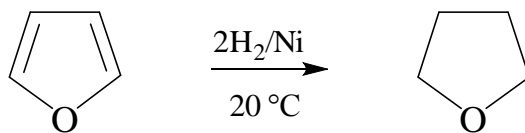
З реакцій електрофільного заміщення для фурану характерні бромовання, хлорування, сульфування, нітрування, формілювання, ацилювання, азосполучення:



Унаслідок того, що *n*-електрони атома Оксигену у фурановому циклі порівняно з Нітрогеном і Сульфуром менш спряжені з подвійними зв'язками, реакції заміщення під час бромовання і нітрування відбуваються через початкову стадію приєднання.

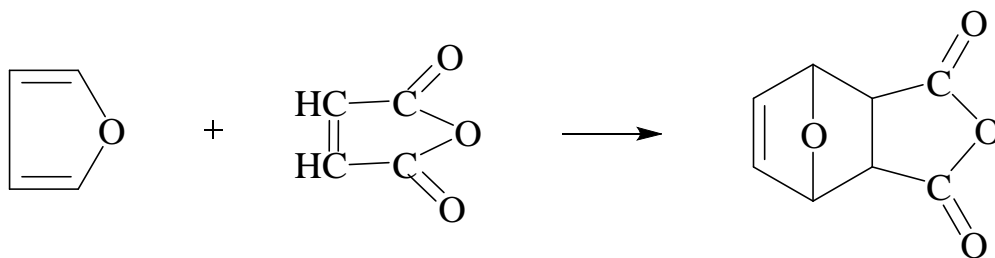
Крім того, враховуючи ацидофобні властивості фурану, його сульфування, нітрування й ацилювання здійснюють у м'яких умовах. Наприклад, фуран сульфують комплексами SO₃ з піридином (піридинтриоксидом сірки) або діоксаном (діоксантриоксидом сірки), нітрують за допомогою ацетилнітрату.

Реакції приєднання. Під час каталітичного гідрювання фуран перетворюється в тетрагідрофуран:



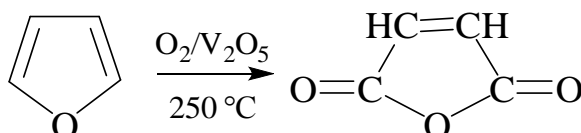
тетрагідрофуран

Відносно невелика ароматичність фурану дозволяє йому виявляти властивості спряженого дієну і реагувати з дієнофілами на зразок малеїнового ангідриду в процесах **дієнового синтезу**:



1,2,3,6-тетрагідро-3,6-епоксифталевий ангідрид

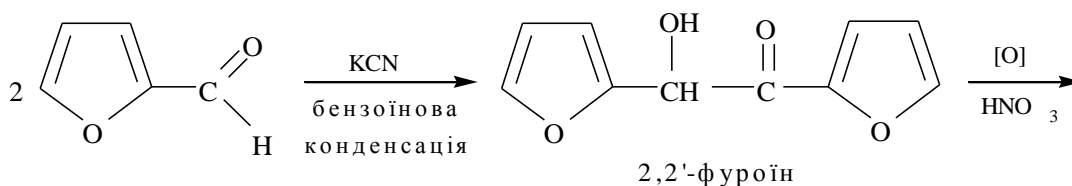
Окиснення фурану. Під час окиснення фурану і фурфуролу утворюється малеїновий ангідрид:

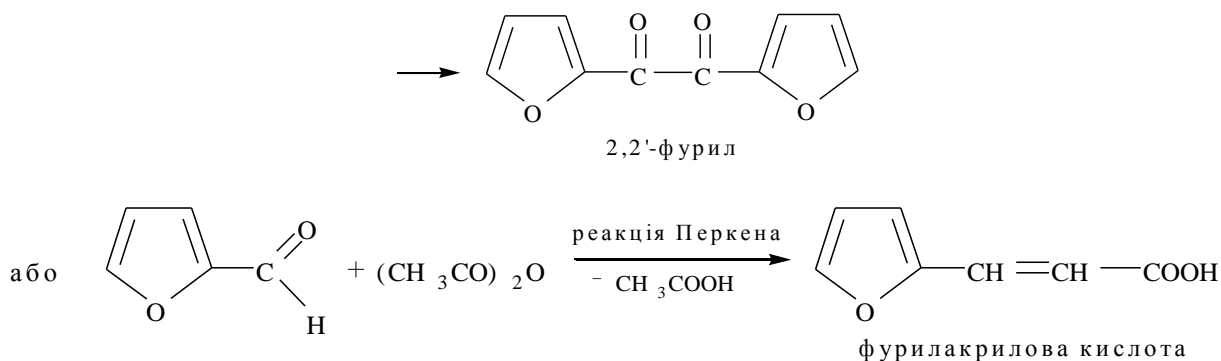


Окиснювати фуран можна також реактивами на зразок CrO₃, K₂Cr₂O₇ та ін. у нейтральних або слаболужних середовищах.

Із похідних фурану найбільшого значення набув фурфурол, що використовується як селективний розчинник у переробці нафти, як сировина для фенолальдегідних пластмас і синтетичних волокон, в органічному синтезі тощо.

За хімічними властивостями фурфурол подібний до бензальдегіду. Так, він вступає у всі реакції конденсації (реакція Канніццаро, реакція Перкіна, бензоїнова конденсація та ін.), наприклад:





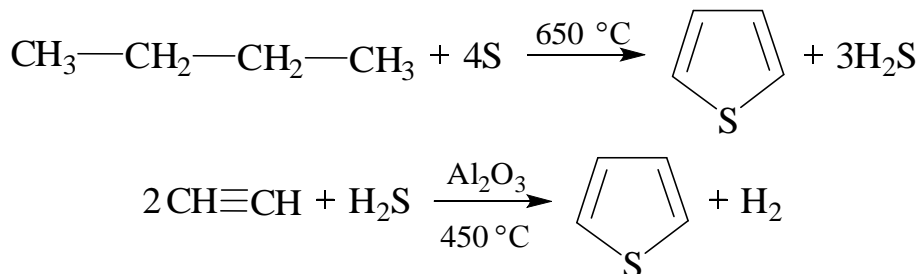
17.1.2. Тіофен і його похідні

Тіофен найстійкіший із п'ятичленних циклів. Він не має ацидофобних властивостей. Підвищена стабільність тіофену пояснюється властивістю атома Сульфуру надавати свої вакантні d-орбіталі для делокалізації π-електронів, а також більшим атомним радіусом атома Сульфуру, завдяки чому утворюється цикл із меншими викривленнями валентних кутів (із меншим напруженням циклу).

17.1.2.1. Методи одержання

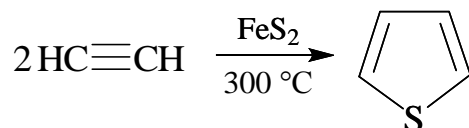
Тіофен був відкритий Мейером у бензолі, добутому з кам'яновугільної смоли, де такого гетероцикла міститься приблизно 0,5 %. Оскільки тіофен може бути каталітичною отрутою в процесах перетворення бензолу, останній часто додатково очищають від тіофену.

У промисловості крім виділення з кам'яновугільної смоли тіофен одержують з бутану або ацетилену і сірки (Чічібабін):



Замість бутану використовують також бутени та 1,3-бутадієн.

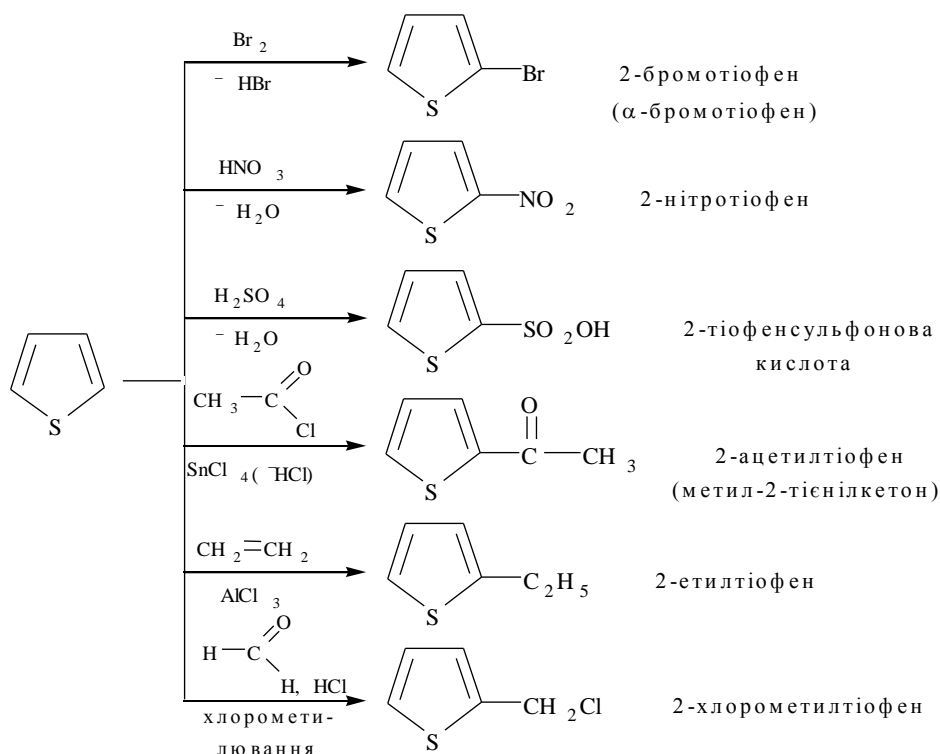
Під час пропускання ацетилену крізь розжарений пірит також утворюється тіофен:



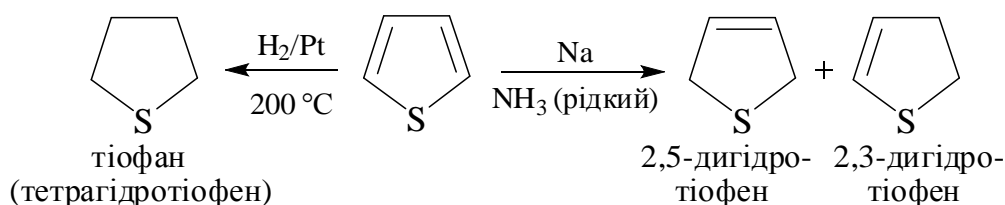
17.1.2.2. Хімічні властивості

Реакції електрофільного заміщення. Тіофен із п'ятичленних гетероциклів за хімічними властивостями найбільш подібний до бензолу. У реакціях електрофільного заміщення він виявляє дещо більшу активність, ніж бензол, унаслідок меншої рівноцінності своїх зв'язків у циклі. Тіофену властиві реакції бромовання в бензолі, хлорування за наявності SO_2Cl_2 , нітрування безводною

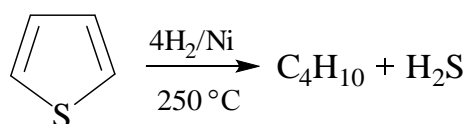
HNO_3 в оцтовому ангідриді або ацетилнітратом, сульфування концентрованою H_2SO_4 під час незначного нагрівання, ацилювання галогенангідридами, алкілювання алкенами за наявності AlCl_3 або H_2SO_4 тощо:



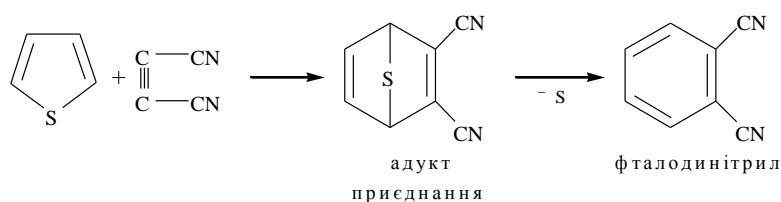
Реакції приєднання. Реакція гідрування тіофену відбувається важче, ніж фурану, а за інших умов відновлення можливе утворення частково гідрованих похідних:



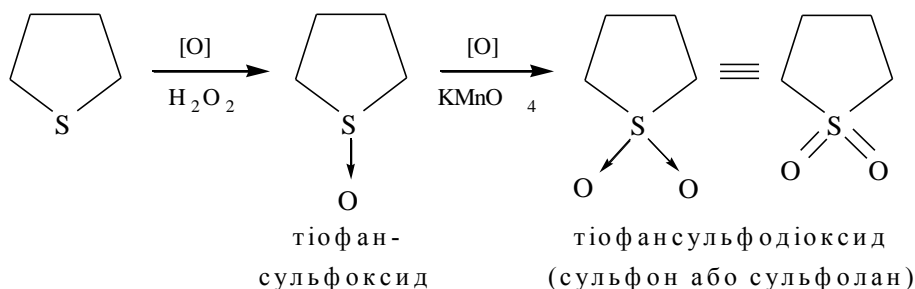
У жорсткіших умовах ($250\text{ }^\circ\text{C}$) за наявності Ni тіофен здатний відновлюватися до бутану. Такий процес десульфування використовують для очищення (знесірчення) нафти від сірковмісних домішок тіофену, тіофану, які є отрутою каталізаторів крекінгу:



Порівняно з фураном для тіофену меншою мірою характерні реакції дієнового синтезу, але з сильними дієнофілами на зразок динітрилу ацетилендикарбонової кислоти він взаємодіє таким чином:



Окиснення. Тіофен стійкий до окиснення, на нього не діє навіть KMnO_4 під час нагрівання, але повністю гідрований тіофен легко утворює сульфоксид або сульфон залежно від природи окисника:



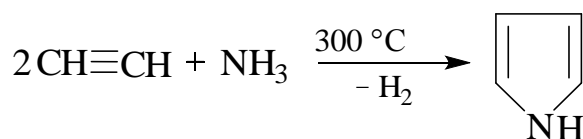
17.1.3. Пірол і його похідні

Пірол був виявлений у кістковій олії, а також у кам'яновугільній смолі. Кільце піролу входить до складу важливих природних алкалоїдів (нікотин, кокаїн), білків, пігментів тощо.

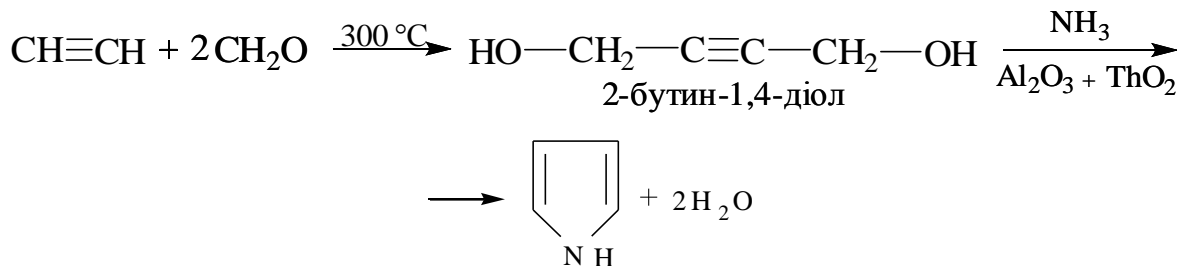
17.1.3.1. Методи одержання

Пірол виділяють з кам'яновугільної смоли, а також синтезують.

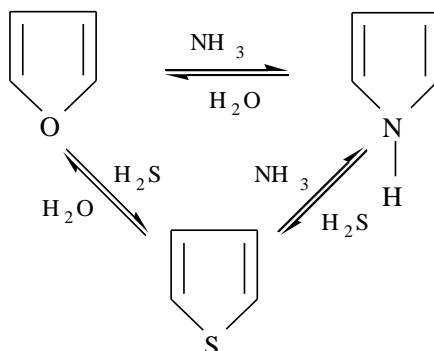
Амінування (аміноліз) ацетилену. Під час пропускання ацетилену та аміаку через скляні трубки утворюється пірол:



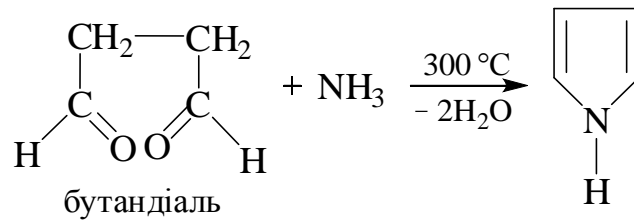
Амінування 2-бутин-1,4-діолу. У разі взаємодії ацетилену з формальдегідом і аміаком під тиском відбувається амінування утвореного ацетиленового діолу:



Одержання з п'ятичленних циклів за Юр'євим. П'ятичленні гетероцикли за високих температур (450°C) і за наявності Al_2O_3 , здатні взаємно перетворюватися один в одного:



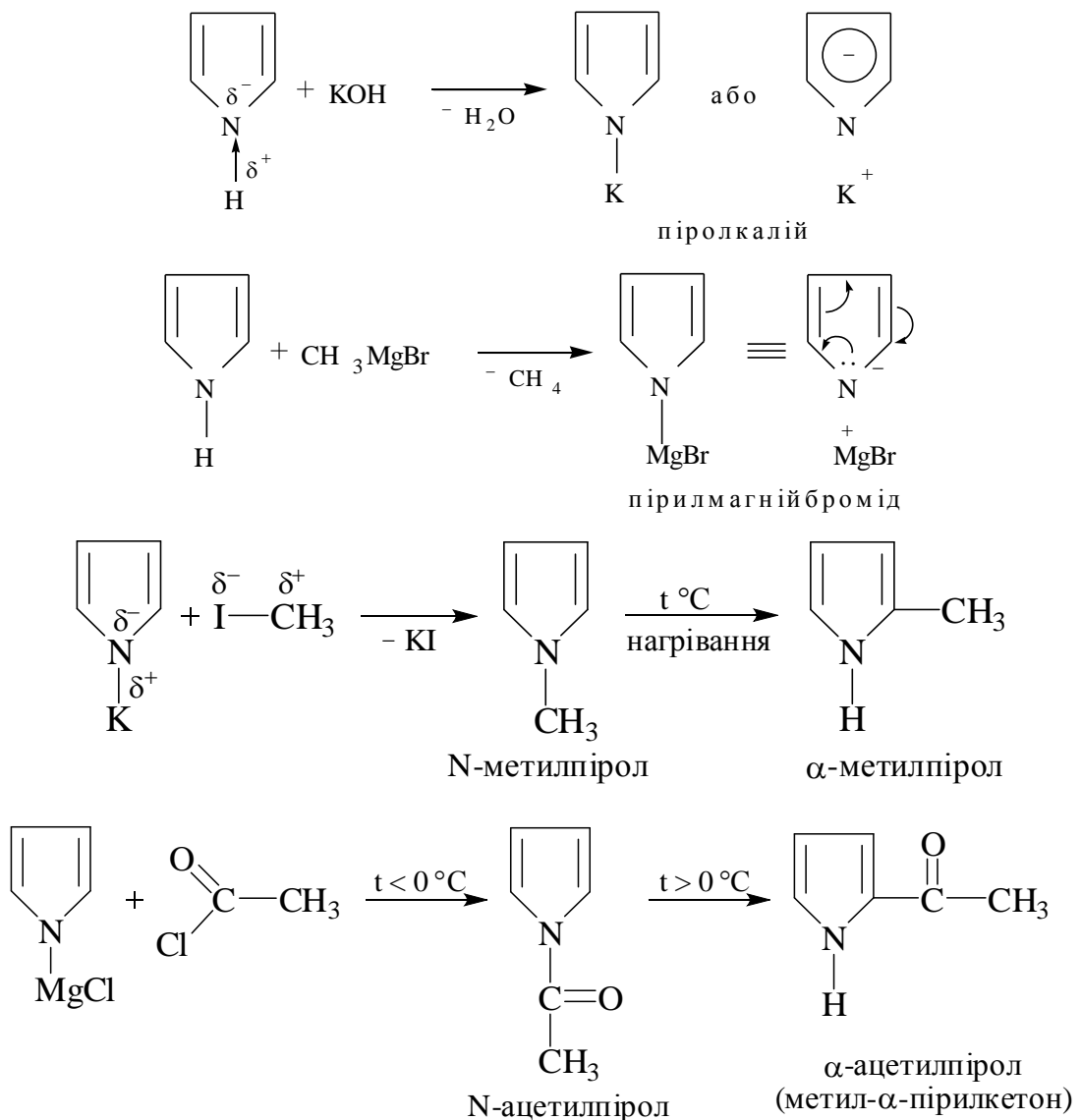
Циклізація 1,4-дикарбонільних сполук. Під час взаємодії 1,4-дикарбонільних сполук (діальдегідів і дикетонів) з аміаком або солями амонію та нагріванні утворюються пірол і його похідні:



Аналогічно з 1,4-дикарбонільних сполук наведеної будови одержують фуран під дією P_2O_5 і тіофен під дією P_2S_5 .

17.1.3.2. Хімічні властивості

За хімічними властивостями пірол нагадує фенол. Так, завдяки участі неподіленої пари електронів атома Нітрогену в спряженні з π -елекtrонами циклу пірол виявляє кислотні властивості. Він утворює солі з лужними металами, безводним KOH , алкоксидами калію на зразок $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ або реактивами Грін'єра, які можна далі використовувати для процесів алкілювання або ацилювання:

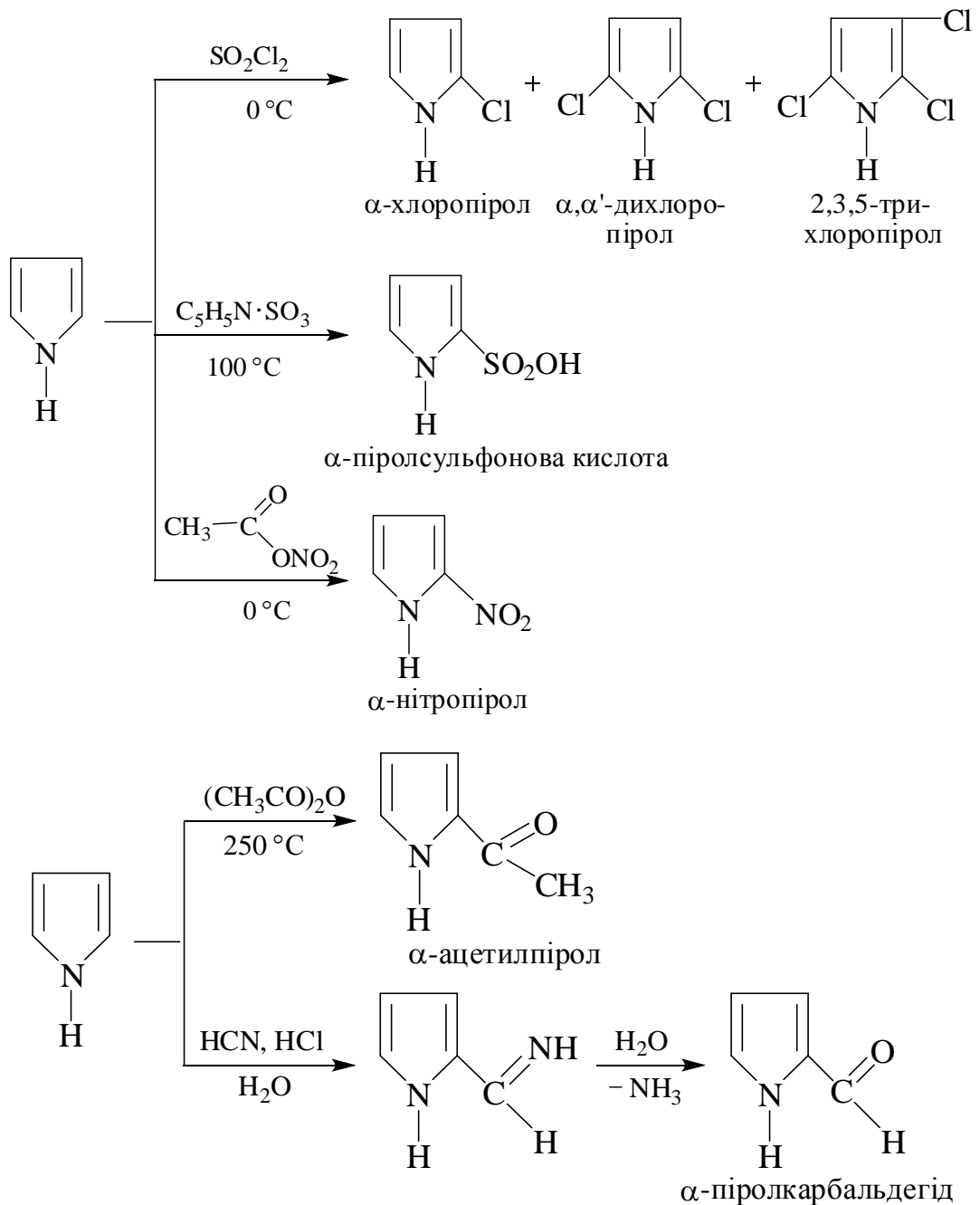


Алкілюванням та ацилюванням піролу за низьких температур (нижче 0 °С) одержують, головним чином, N-похідні, а за вищих – С-похідні, в яких алкільна або ацетильна група заміщує Гідроген в α -положенні відносно гетероатома.

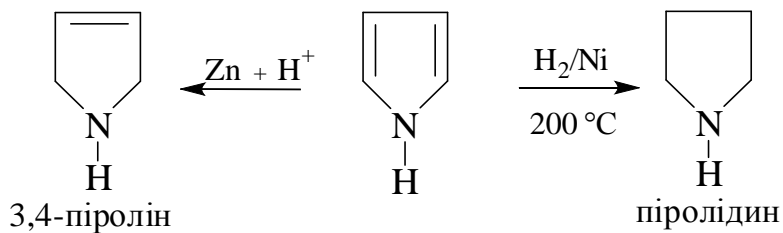
Пірол є слабкою основою і взаємодіє лише з концентрованими кислотами, однак при цьому руйнується ароматичний цикл і спостерігається швидка полімеризація (обсмолення) внаслідок ацидофобних властивостей піролу.

З реакцій **електрофільного заміщення** для піролу характерні: галогенування (за допомогою SO_2Cl_2 , I_2 , KI , Br_2), нітрування в м'яких умовах алкілнітратами, сульфонування піридинтриоксидом або діоксантриоксидом сірки, ацилювання ангідридами або галогенангідридами, формілювання за Гаттерманом ($\text{HCN} + \text{HCl}$).

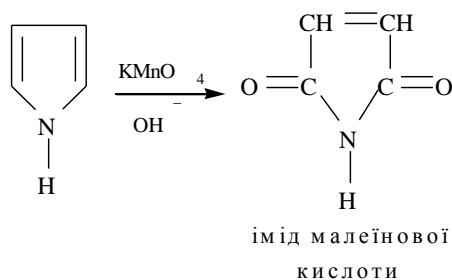
У процесі **хлорування** утворюються моно-, ди- і трихлоропохідні, а під час бромування або йодування відповідні тетрагалогенопохідні піролу:



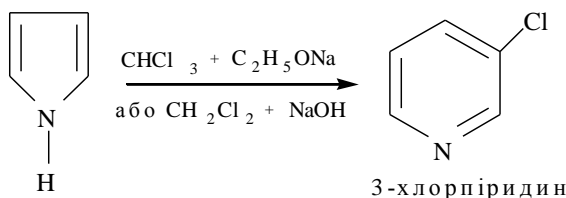
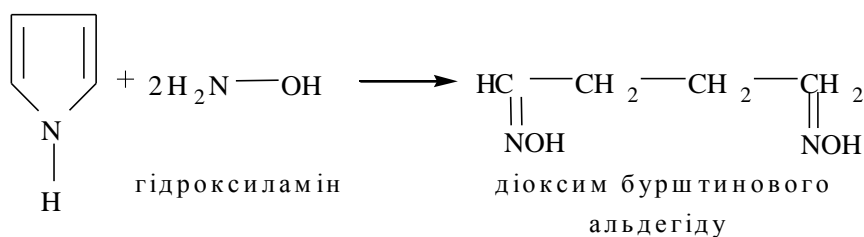
Для піролу можливе **гідрування** (відновлення) – реакція приєднання Гідрогену до ненасичених зв'язків за схемою:



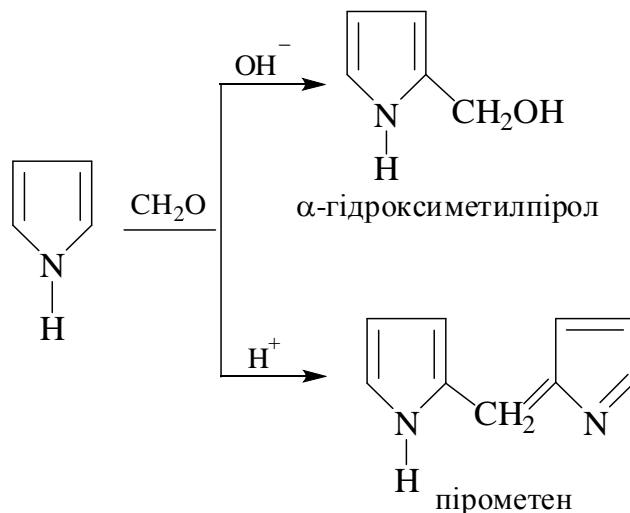
Пірол легко **окиснюється** розчином перманганату калію за наявності лугу:



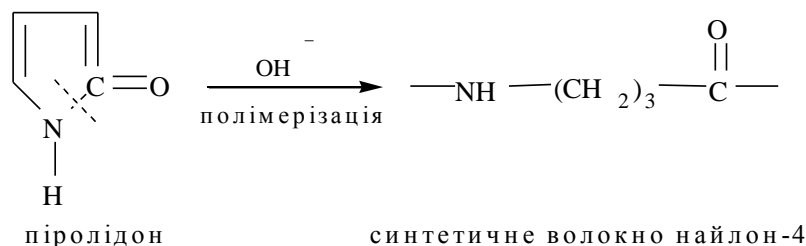
Для піролу характерні також реакції **розщеплення** та **розширення кільця**, наприклад:



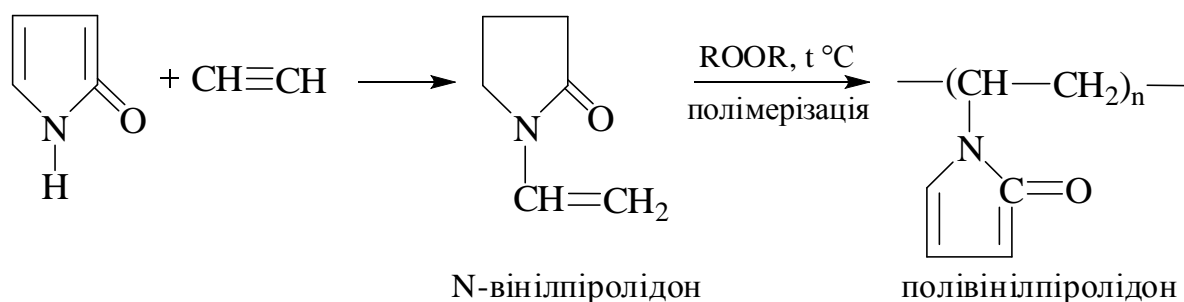
Заслуговує на увагу **конденсація** піролу з формальдегідом або мурашиною кислотою з утворенням пірометену, проміжної сполуки в процесах синтезу порфінів і його гомологів – порфіринів:



З похідних піролідину важливе значення мають піролідон (лактам γ -амінобутіратної кислоти) і N-вінілпіролідон. Так, піролідон під дією лугу вступає в реакцію ступінчастої полімеризації з розщепленням пептидного зв'язку $-\text{NH}-\text{CO}-$ й утворенням поліаміду на зразок синтетичного волокна найлону-4:

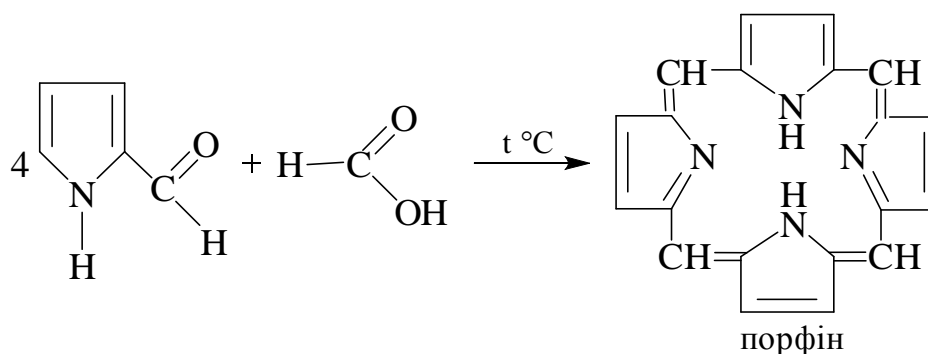


N-Вінілпіролідон добувають взаємодією ацетилену з піролідоном. Утворений вінільний мономер легко полімеризується за радикальним механізмом:



Полімери полівінілпіролідону застосовуються як замітники плазми крові, клеї.

Алкільні похідні піролу утворюють ядро порфіну – основи природних пігментів, вітамінів. Молекула порфіну – це 16-членне кільце плоскої будови, що складається фактично з двох молекул пірометену. Порфін можна синтезувати з α -піролкарбальдегіду і мурашиної кислоти:

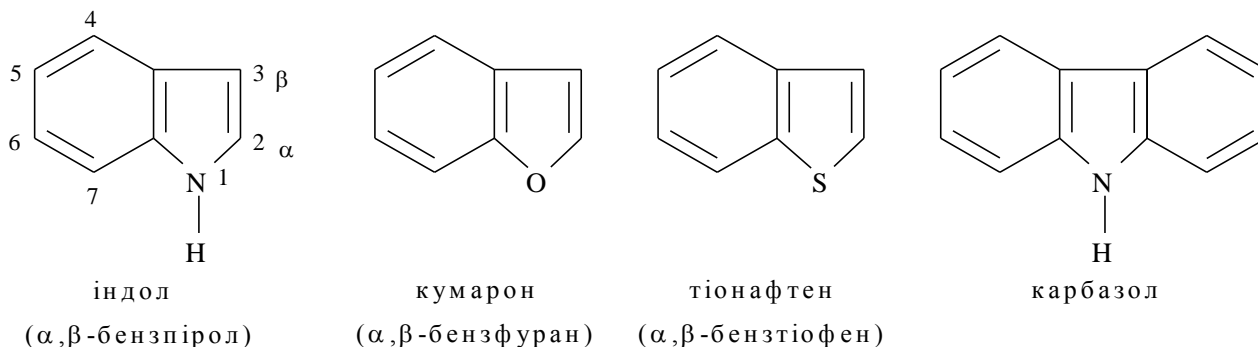


Сполуки такого типу належать до небензоїдних ароматичних систем зі спряженими π -зв'язками. Кількість делокалізованих електронів становить 30 ($11 \times 2 = 22$ електрони одинадцяти π -зв'язків і 8 електронів чотирьох неподілених пар на атомах Нітрогену), що підпорядковується правилу Хюккеля $4n + 2$ за $n = 7$.

Алкільні похідні порфіну називаються порфіринами, до яких і належать природні пігменти, вітамін B_{12} . Атоми Гідрогену NH-груп здатні, як і в піролі, замінюватися катіонами двовалентних металів Fe^{2+} , Mg^{2+} , Si^{2+} тощо. Комплексні солі заліза і магнію порфіринів входять до складу відповідно гемоглобіну та хлорофілу. Перший із них переносить кисень з легенів до тканин, а другий – трансформує в рослинах світлову енергію в хімічну в процесах фотосинтезу.

17.2. Конденсовані гетероцикли з одним гетероатомом

До сполук даного виду належать такі, в яких гетероцикл сполучений з одним або двома бензольними ядрами:



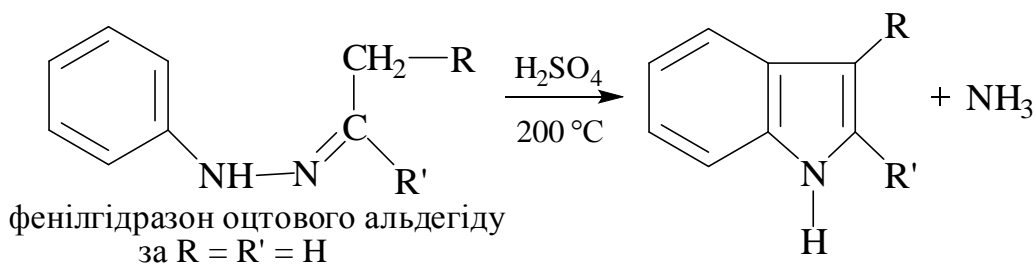
Найбільше значення серед них належить індолу, похідні якого входять до складу барвника індиго; незамінній амінокислоті триптофану; стимулятору росту рослин гетероауксину, дослідження якого дало повстох у розробці ФТЗ.

17.2.1. Індол

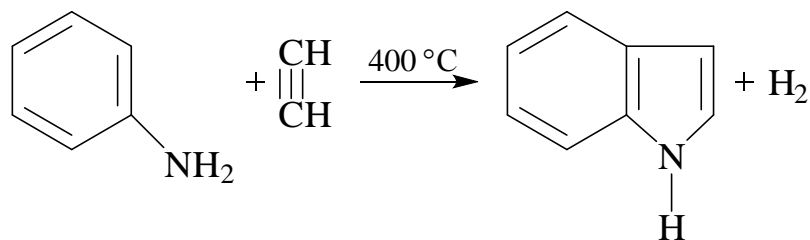
Назва індол походить від назви природного барвника індиго, з продуктів розщеплення якого він був виділений (Байер, 1886 р.). Індол міститься в кам'яновугільній смолі в кількості до 3 %.

17.2.1.1. Методи одержання

Циклізація фенілгідрозонів (реакція Фішера). Цей метод найстаріший і загальний під час синтезу індолу та його похідних. Спочатку під час взаємодії аліфатичних альдегідів або кетонів з фенілгідразиним утворюються фенілгідрозони. Під час подальшого нагрівання за наявності сульфатної кислоти або хлористого цинку фенілгідрозони циклізуються в індол або його похідні:

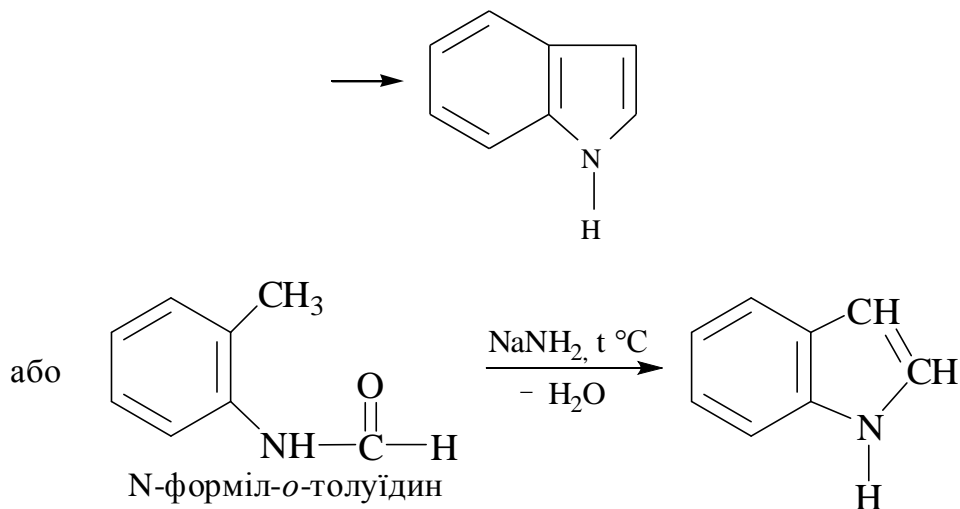
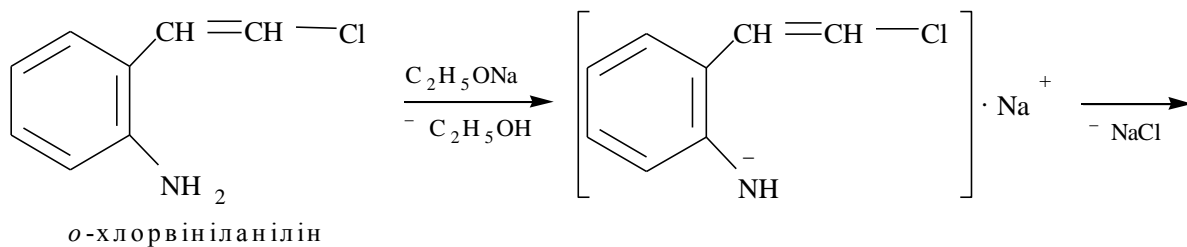


Конденсація аніліну з ацетиленом (Чічібабін). Під час пропускання парів аніліну з ацетиленом через розжарені трубки утворюється індол:

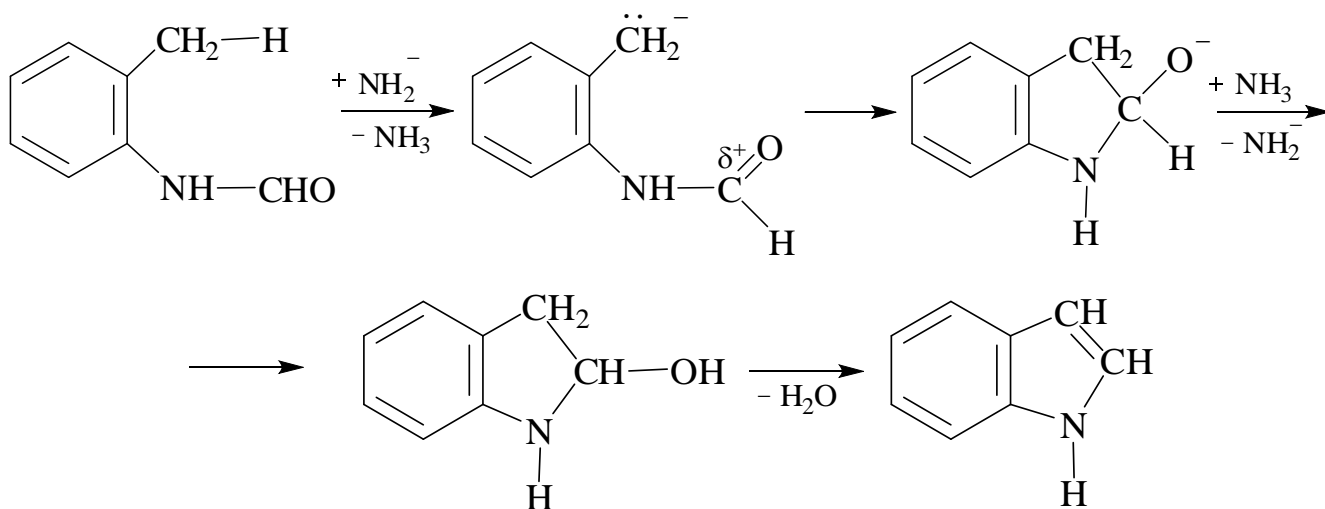


Внутрішньомолекулярна конденсація о-заміщених аніліну. Оскільки хлор біля подвійного зв'язку малореакційноздатний, для замикання циклу застосовують

етоксид-аніон як сильну основу з метою відщеплення водню від аміногрупи:



Взаємодія N-форміл-*o*-толуїдину з сильною основою амідом натрію відноситься до процесів кротонової конденсації. Під впливом сильної основи NaNH₂ у рідкому аміаці або *трет*-бутоксиду калію (CH₃)₃C-OK відбуваються відщеплення протона від метильної групи, циклізація і дегідратація:

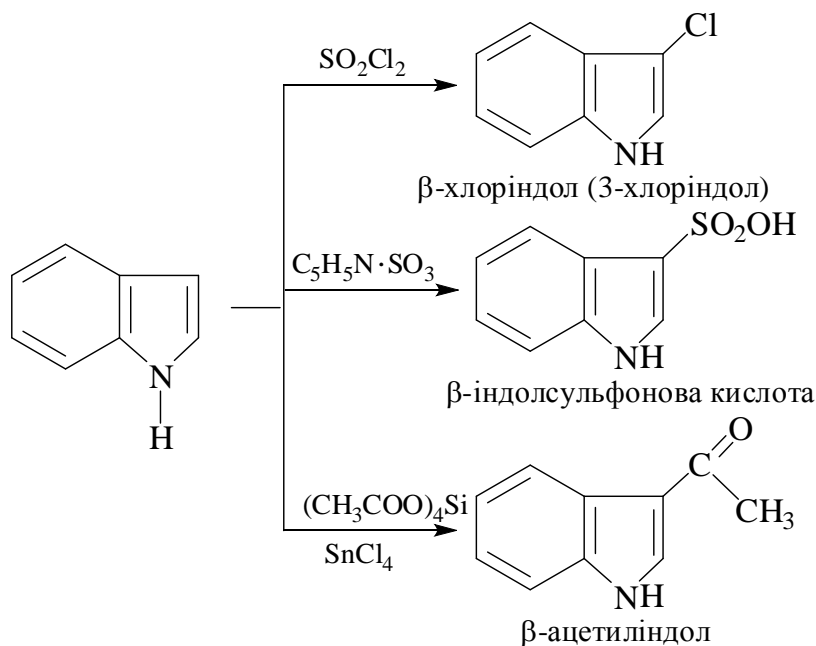


17.2.1.2. Хімічні властивості

На відміну від піролу, в реакціях електрофільного заміщення реакційним центром індолу стає не α -, а β -положення, що пояснюється більшою термодинамічною вигідністю утворення відповідного σ -комплексу.

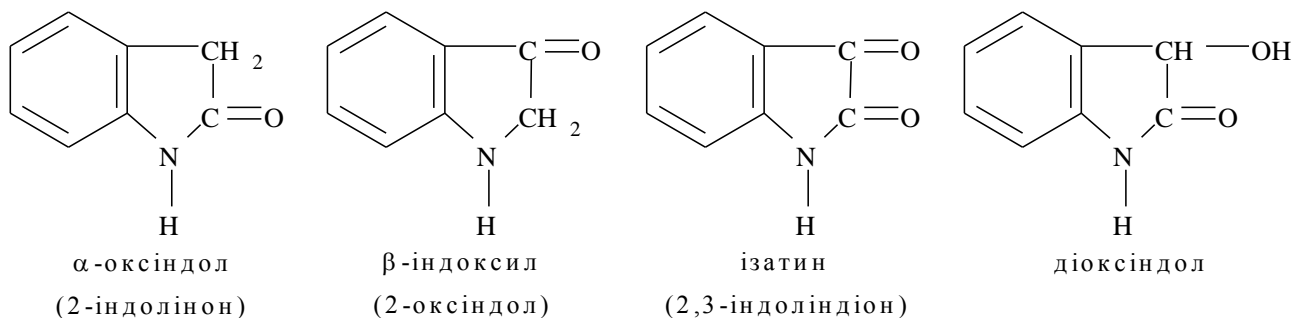
Для індолу характерні такі реакції електрофільного заміщення: бромовання в діоксані (діоксандибромідом), хлорування за допомогою SO₂Cl₂, ацилювання

$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Si}$ за наявності SnCl_4 , азосполучення, реакція Реймера-Тімана та ін., наприклад:

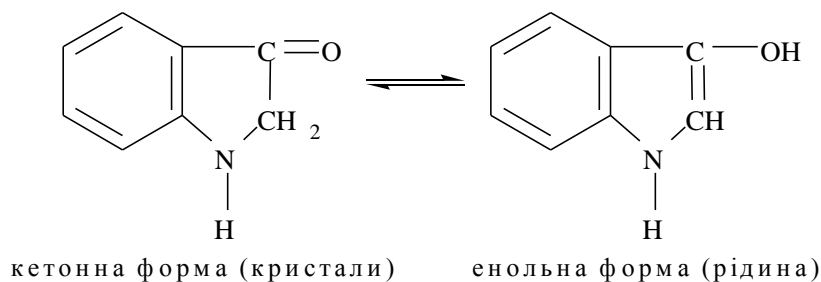


Ураховуючи ацидофобні властивості індолу, реакції здійснюють, якщо є можливість в м'яких умовах.

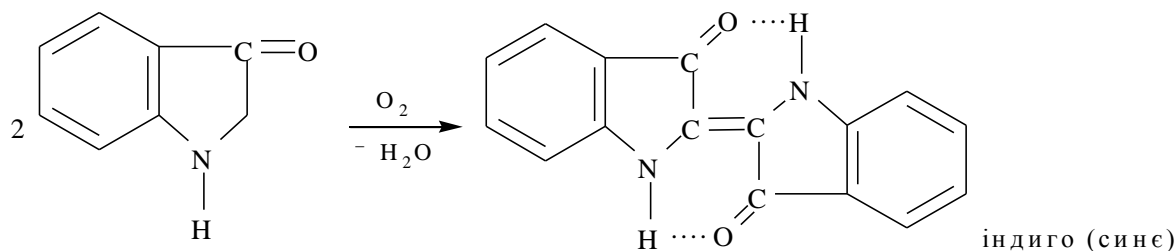
Заслужують на увагу оксигеновмісні похідні індолу, серед яких найважливіший β -індоксил – проміжний продукт синтезу барвника індиго:



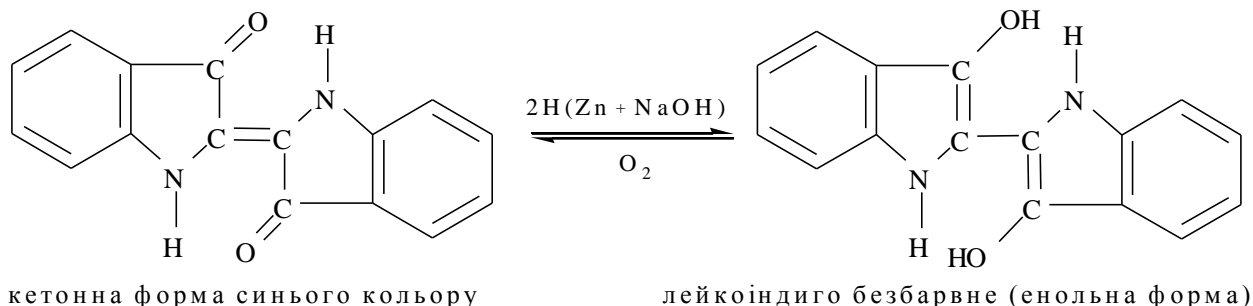
Індоксил у розчинах здатний до кето-енольної таутомерії:



β -Індоксил легко окиснюється з утворенням індиго:



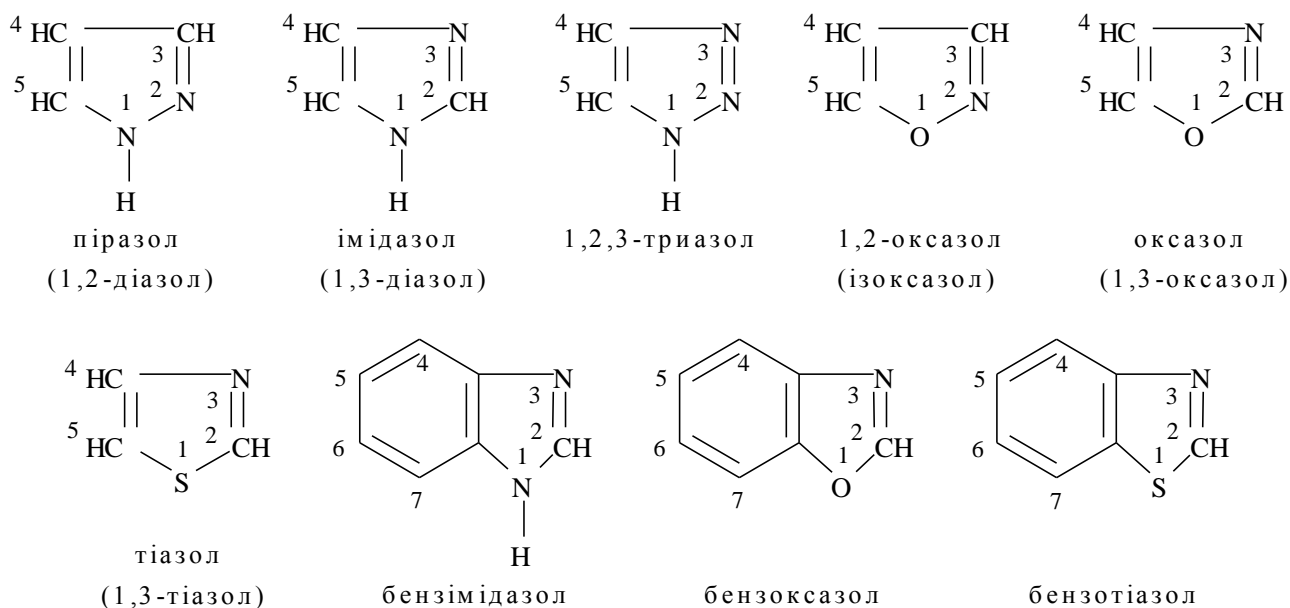
Молекула індиго існує в *транс*-конфігурації, чому сприяють водневі зв'язки між карбонільним Оксигеном і атомом Гідрогену біля Нітрогену. Індиго у воді не розчиняється, з метою надати йому водорозчинності під час фарбування спочатку здійснюють відновлення індиго дитіонітом натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ або цинком у лужному середовищі. При цьому спостерігається знебарвлення розчину внаслідок утворення енольної форми барвника (білого індиго):



Для зорової сигналізації в денний час військами використовуються сигнальні термічні суміші у вигляді забарвлених димів. З цією метою у термічні димові суміші вводять, наприклад, індиго.

17.3. П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами

Гетероцикли даної групи поділяють на сполуки з однаковими і різними гетероатомами, конденсовані з бензольними ядрами та неконденсовані, наприклад:

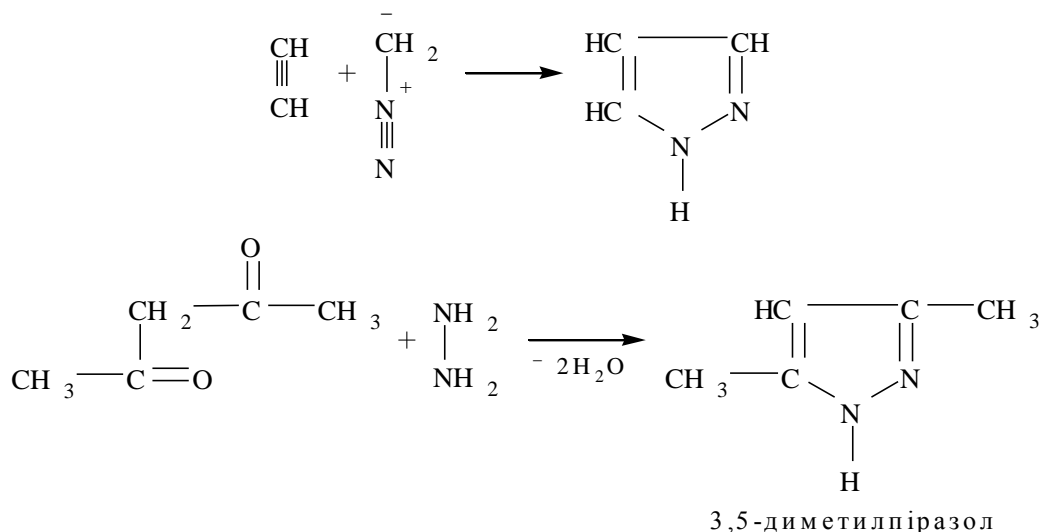


17.3.1. Піразол

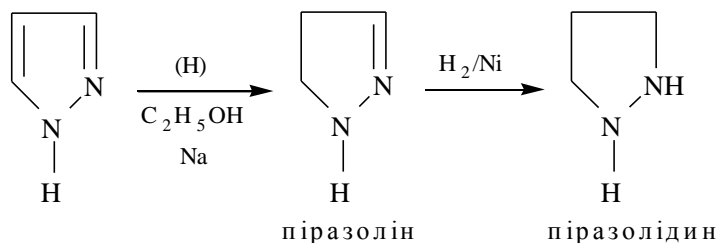
Піразол практично не міститься в природних сполуках, але його похідні, які отримують синтетично, на зразок піразолонів відносяться до важливих лікувальних препаратів і широко використовуються в медицині.

Піразоли одержують декількома методами, з яких слід назвати приєднання

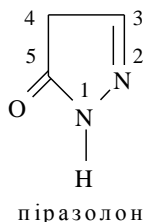
діазометану до ацетилену і взаємодію 1,3-дикетонів з гідразиним (Кнорр):



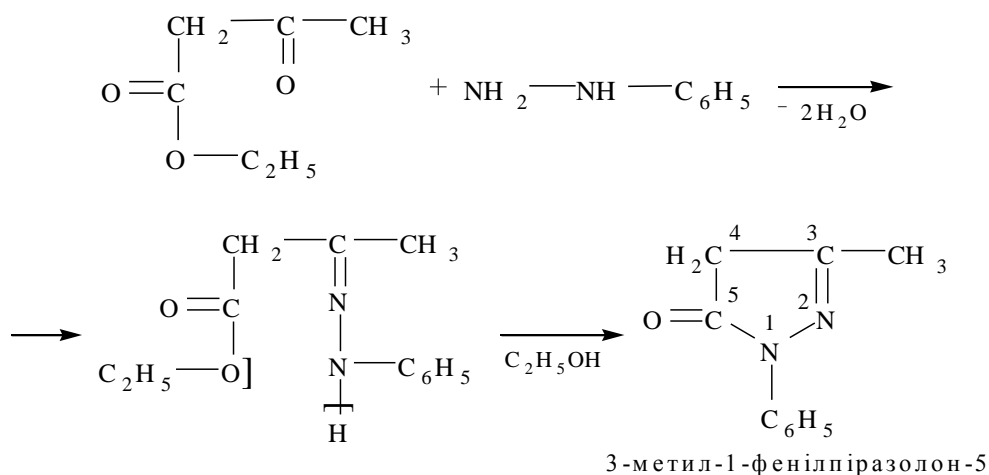
За хімічними властивостями піразол належить до основ, не виявляє ацидофобних властивостей на відміну від піролу, в реакціях електрофільного заміщення реагує в положенні 4. Під час відновлення утворює відповідні похідні:



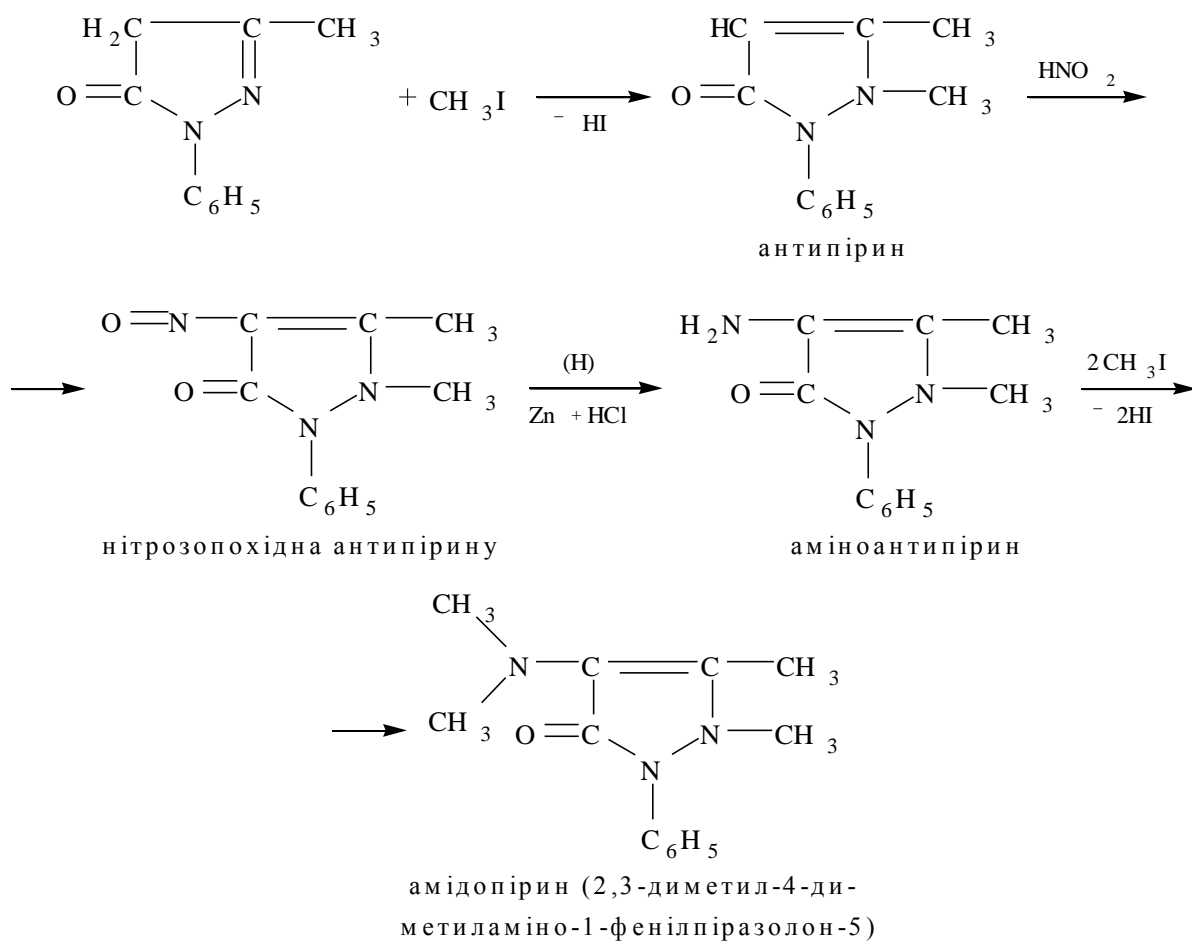
Кисневмісна похідна піразоліну – піразолон, який є важливою складовою деяких ліків:



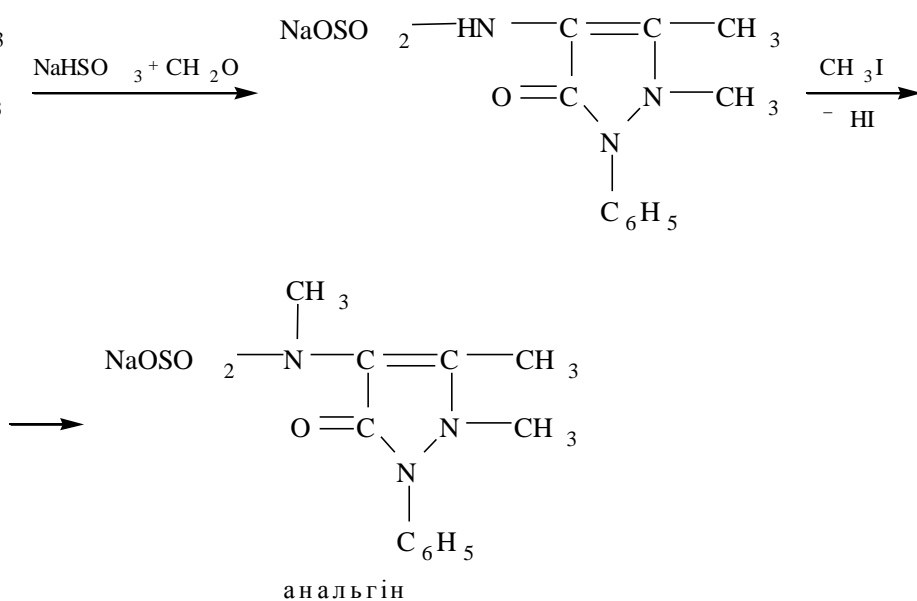
Один із поширених методів синтезу похідних піразолону полягає у взаємодії ацетоцтового ефіру з фенілгідразиним (Кнорр):



Під час алкілювання 3-метил-1-фенілпіразолону-5 утворюється антипірин, послідовне нітрузування якого з подальшим відновленням та алкілюванням дозволяє синтезувати амідопірин (пірамідон) – беззаспокійливий і жарознижуючий анальгетик:

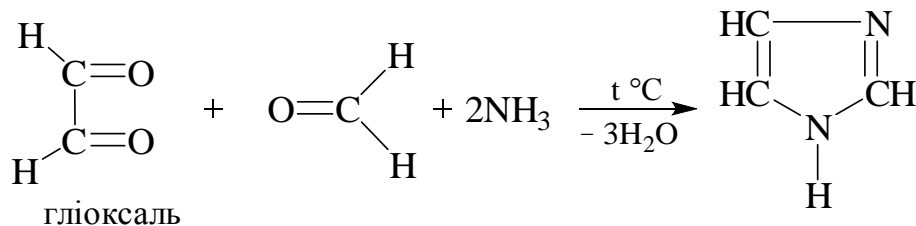


Ефективніший анальгетик, ніж амідопірин, анальгін одержують алкілюванням за атомом азоту продукту взаємодії аміноантипірину з бісульфітом натрію та формальдегідом:



17.3.2. Імідазол

Імідазол, на відміну від свого ізомеру піразолу, дуже поширений у природі і відіграє важливу біологічну роль. Загальним методом його добування є взаємодія 1,2-діоксосполук з аміаком і альдегідом, наприклад:



Подібно до піразольного імідазольний цикл є спряженою системою зв'язків ароматичного характеру і вступає в реакції електрофільного заміщення (галогенування, сульфування, нітрування) переважно в положення 4. Як основа, імідазол сильніший, ніж піразол і піридин. Унаслідок певної кислотності N–H-зв'язку він реагує з реактивами Грін'єра, іншими металорганічними сполуками, що використовують для органічного синтезу.

17.4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

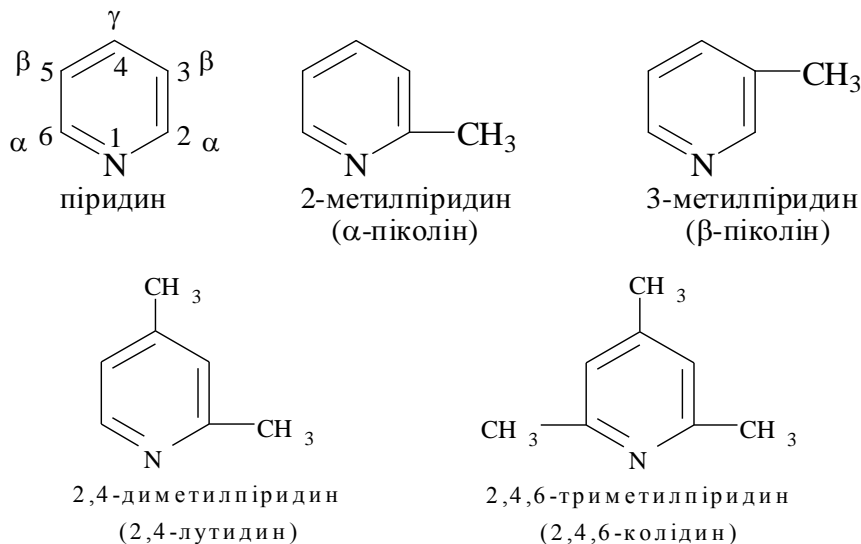
Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом можна розглядати як бензол, у якого фрагмент СН заміщений атомами Нітрогену, Оксигену, Сульфуру. Вони бувають як з ізольованими, так і конденсованими ядрами.

Найпростішими представниками цієї групи гетероциклічних сполук є піридин, хінолін, акридин.

17.4.1. Піридин

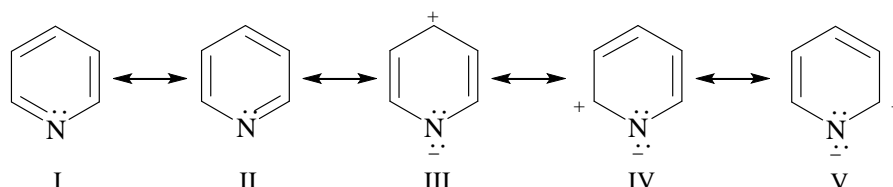
Піридин уперше був виділений Андерсоном із продуктів піролізу кісток тварин (кісткової олії), подібно до піролу. Пізніше, його добули з кам'яновугільної смоли. Сучасну формулу для піридину запропонував Кернер.

Монометилпохідні піридину називаються піколінами, диметилпохідні – лутидинами і триметилпохідні – колідинами:



Піридин за своєю будовою нагадує бензол, в якому замість СН-групи міститься атом Нітрогену, електронегативність якого більша, ніж Карбону. У молекулі піридину неподілена пара електронів атома Нітрогену участі в спряженні ароматичного секстету не бере і надає сполуці певні основні властивості:

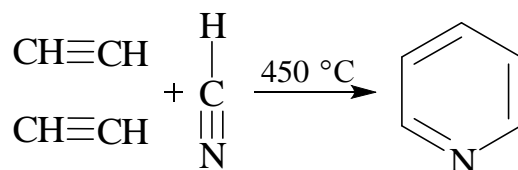
Наявність електроноакцепторного Нітрогену в молекулі піридину викликає зміщення електронної густини π -зв'язків до нього, внаслідок чого ароматичне кільце дещо втрачає електронну густину і практично на всіх атомах Карбону виникають незначні позитивні заряди. Такі особливості будови піридину ілюструють резонансні формули III-V:



Піридин і його алкільні гомологи – рідини з неприємним запахом, розчинні у воді, небезпечні для здоров'я людини.

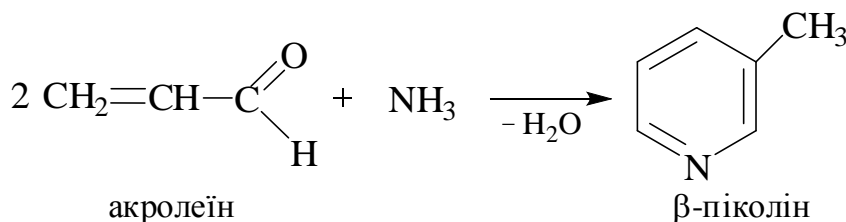
17.4.1.1. Одержання піридину та його гомологів

Конденсація ацетилену з ціанідною кислотою (Рамзай). Під час пропускання парів ацетилену та ціанідної кислоти через розжарені трубки утворюється піридин:

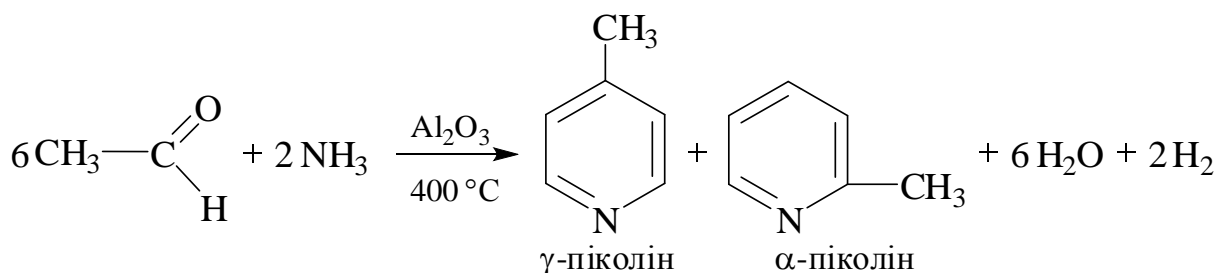


У зв'язку з незначним виходом піридину, а також з необхідністю застосовувати небезпечну ціанідну кислоту, цей метод не набув промислового значення.

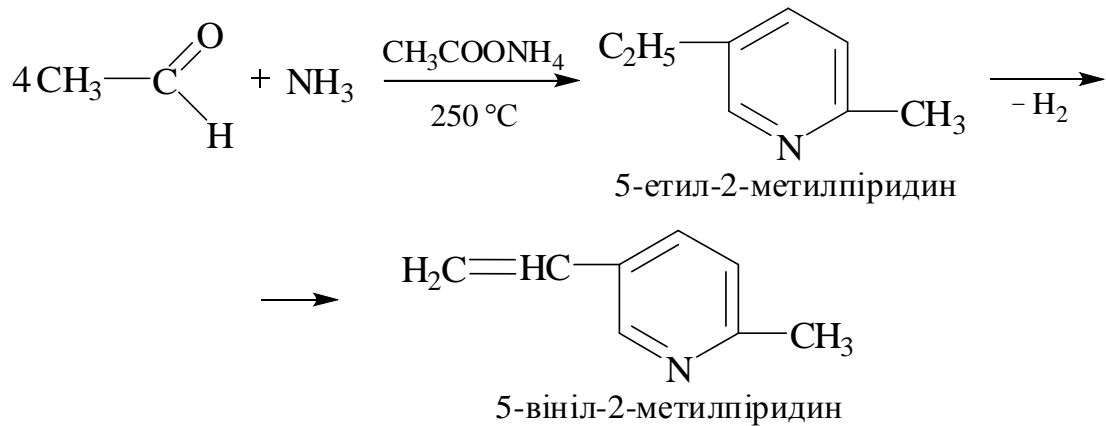
Циклізація альдегідів і аміаку. Одним з перших методів отримання гомологів піридину була циклізація ненасичених альдегідів за наявності аміаку під час нагрівання (Байєр):



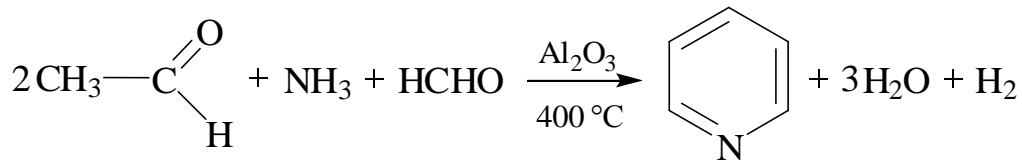
Застосовуючи насичені альдегіди (оцтовий або суміш оцтового і мурашиного), одержують піридин або суміш його гомологів (Чічібабін):



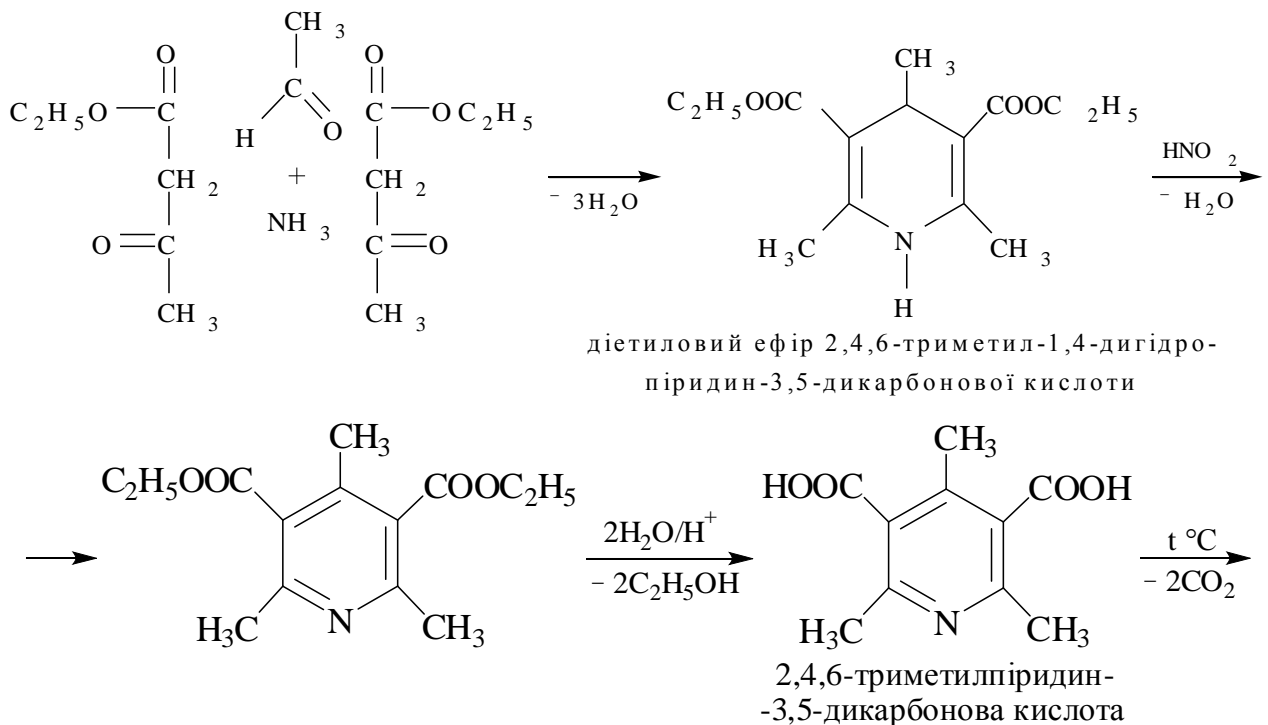
Змінюючи умови реакцій (співвідношення альдегіду та аміаку, каталізатор, температуру), отримують ті або інші алкілпіридини, наприклад:

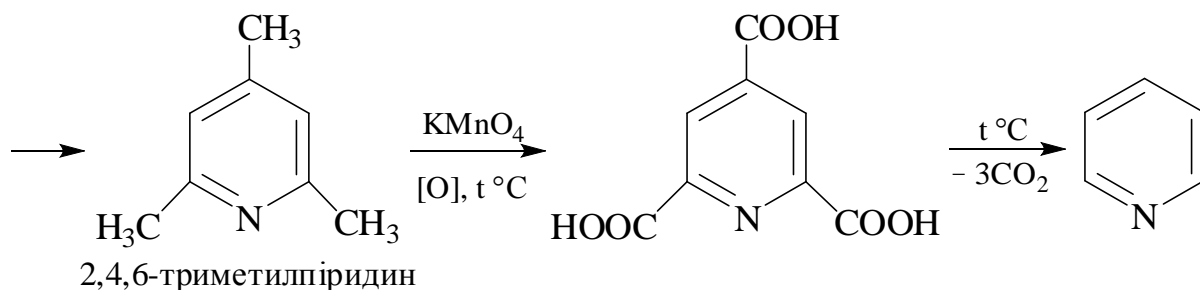


Під час застосування суміші оцтового й мурашиного альдегідів основним продуктом реакції є піридин:



Взаємодія складних ефірів β-кислот з альдегідом і аміаком (Ганч). Синтез Ганча полягає в конденсації складних ефірів β-кислот, наприклад, ацетоцтового, з альдегідом і аміаком. При цьому одержують відповідний ефір дикарбонової кислоти, який під дією нітритної кислоти окиснюється до стану складної похідної піридину. Подальший гідроліз складноефірних груп і декарбоксилювання призводить до утворення відповідного колідину:





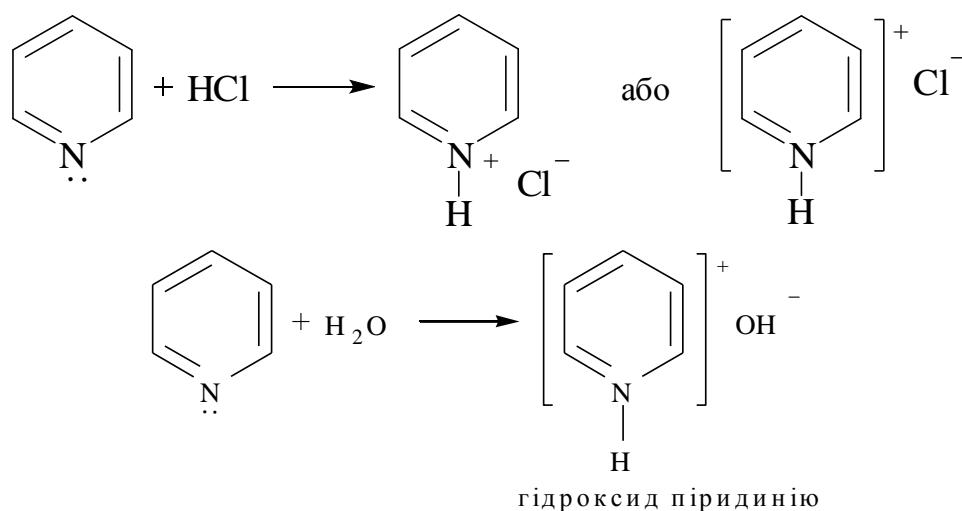
За необхідності метильні групи колідину окиснюються до карбоксильних, що дозволяє після декарбоксілювання отримати піридин.

17.4.1.2. Хімічні властивості

Унаслідок особливостей будови піридинового кільця піридин важко вступає в реакції електрофільного заміщення, але краще, ніж бензол, у реакції нуклеофільного заміщення і виявляє основні властивості.

Основні властивості. Піридин виявляє більш основні властивості, ніж пірол, але менші, ніж аліфатичні аміни. Це пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома Нітрогену піридину знаходиться на sp^2 -орбіталі та не бере участі в спряженні ароматичних π -зв'язків, як у молекулі піролу.

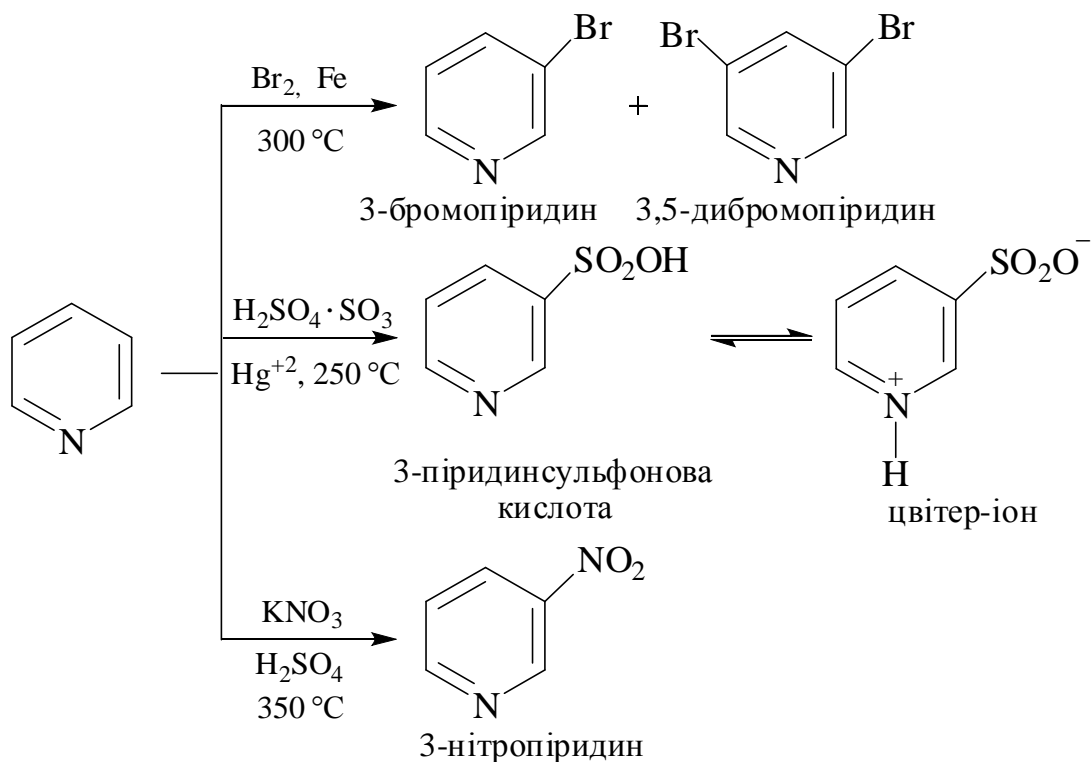
Внаслідок основності піридин утворює солі з мінеральними кислотами (HCl , H_2SO_4), водою. Останньою взаємодією і пояснюється розчинність піридину у воді:



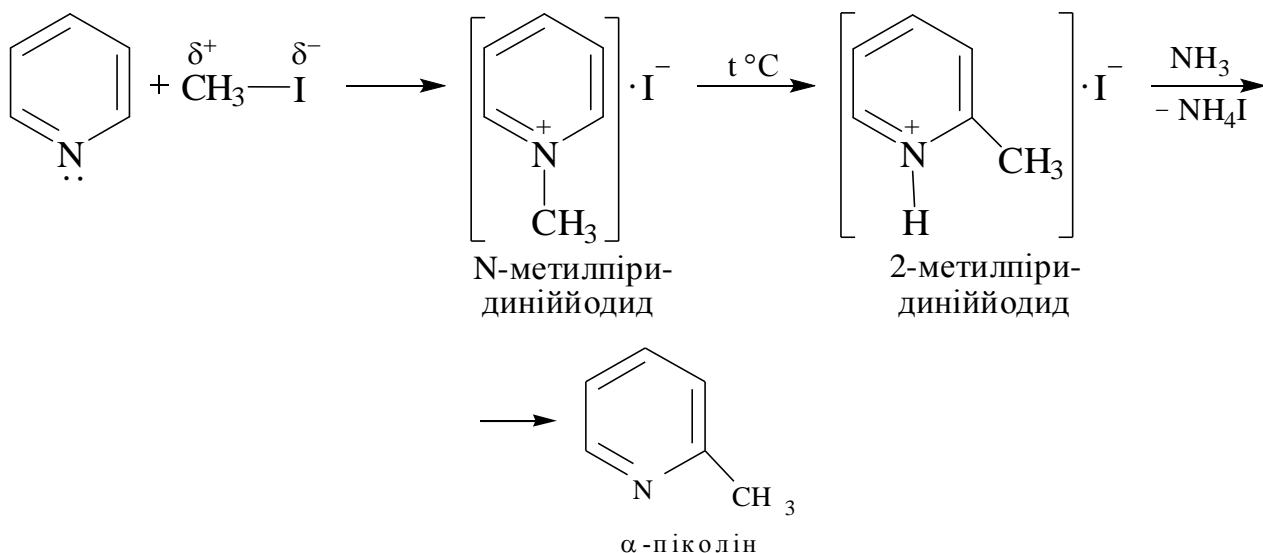
Слід зазначити, що піридин як основа дещо сильніший, ніж анілін.

Реакції електрофільного заміщення. Завдяки наявності в піридиновому циклі атома Нітрогену, який виявляє негативні I- та M-ефекти, спряжена система ядра характеризується певною електронно-дефіцитністю. У результаті найбільш позитивний заряд на атомі Карбону виявляється в α -положенні, а найменший – у β -положенні. Крім того, неподілена пара електронів Нітрогену, в першу чергу, взаємодіє з протоновмісними сполуками (електрофілами) у кислому середовищі з утворенням відповідних солей піридинію. У результаті на атомі Нітрогену утворюється позитивний заряд, який ще більше дезактивує піридинове кільце до подальших реакцій електрофільного заміщення. Тому реакції S_E відбуваються лише

в жорстких умовах (250–350 °C) і в β-положення, що енергетично вигідніше, ніж в α-положенні:

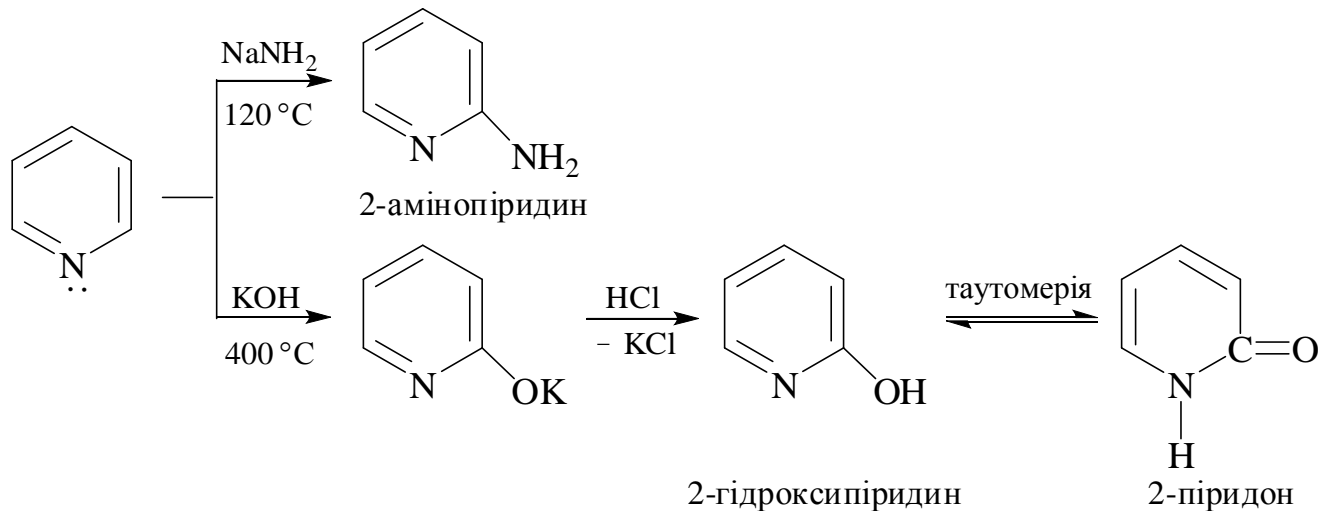


Реакції з електрофілами за атомом Нітрогену. Реакції алкілювання та ацилювання за Фріделем-Крафтсом для піридину нехарактерні, подібно до нітробензолу. Під час дії на піридини галогеналканів або інших електрофілів (SO_3 , катіони лужних металів) у відносно м'яких умовах відбувається реакція N-алкілювання за атомом Нітрогену або утворення інших N-похідних. При цьому N-алкільовані піридини здатні під час нагрівання перетворюватися в 2- або 4-похідні піридину:

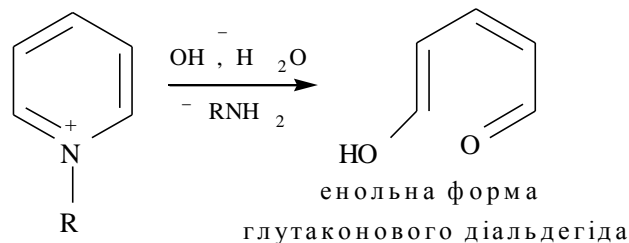


Реакції нуклеофільного заміщення. Піридин, на відміну від бензолу, здатний взаємодіяти з нуклеофілами в α- і γ-положеннях завдяки розподілу електронної густини в його молекулі, що містить електронегативний атом Нітрогену.

Серед реакцій нуклеофільного заміщення заслуговують на увагу реакції амінування та гідроксилювання:

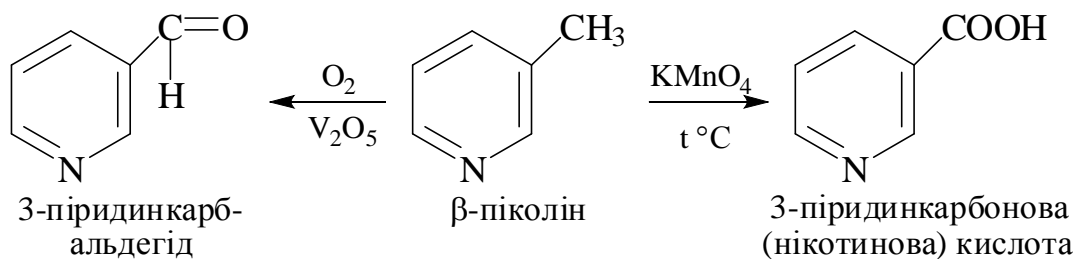


Реакція Цинке-Кьоніга:

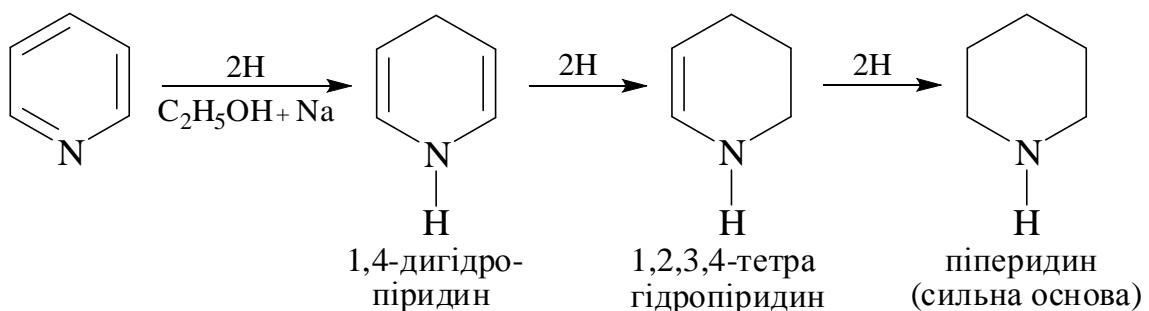


Слід зазначити, що глутаконовий діальдегід застосовується під час визначення ОР шкірно-наривної та подразливої дії.

Окиснення. Піридин, подібно до бензолу, стійкий до окиснення (розчин КМпО, за його наявності не знебарвлюється), але алкільні похідні піридину (піколіни, лутидини) окиснюються перманганатом калію під час нагрівання легше, ніж толуол. Застосування оксиду ванадію (V) дозволяє добувати з алкільних похідних піридину альдегіди:

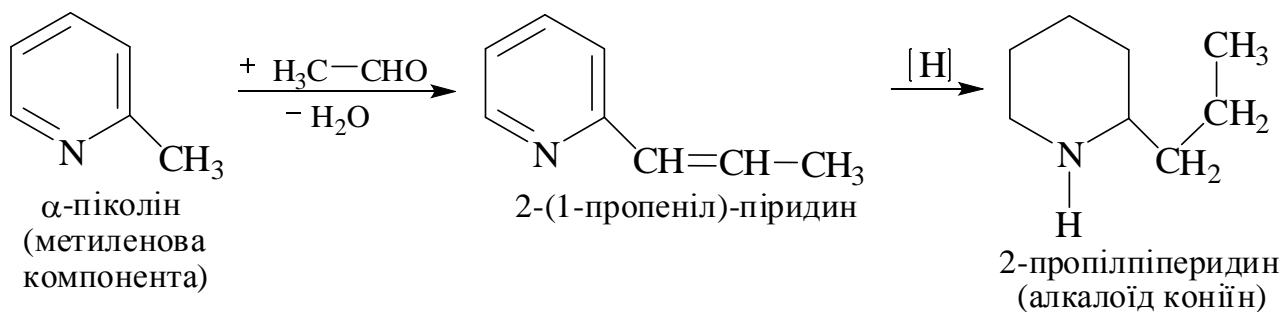


Приєднання Гідрогену (відновлення). Піридин, на відміну від бензолу, приєднує атомарний Гідроген з утворенням відповідних гідропіридинів:

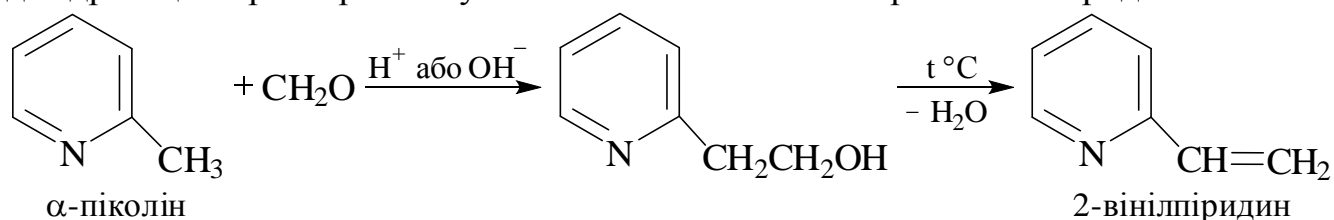


Піперидин, який характеризується високими основними властивостями, близькими до властивостей аліфатичного діетиламіну, входить до складу деяких природних алкалоїдів (коніїн, конгідрин, піперин, анабазин тощо).

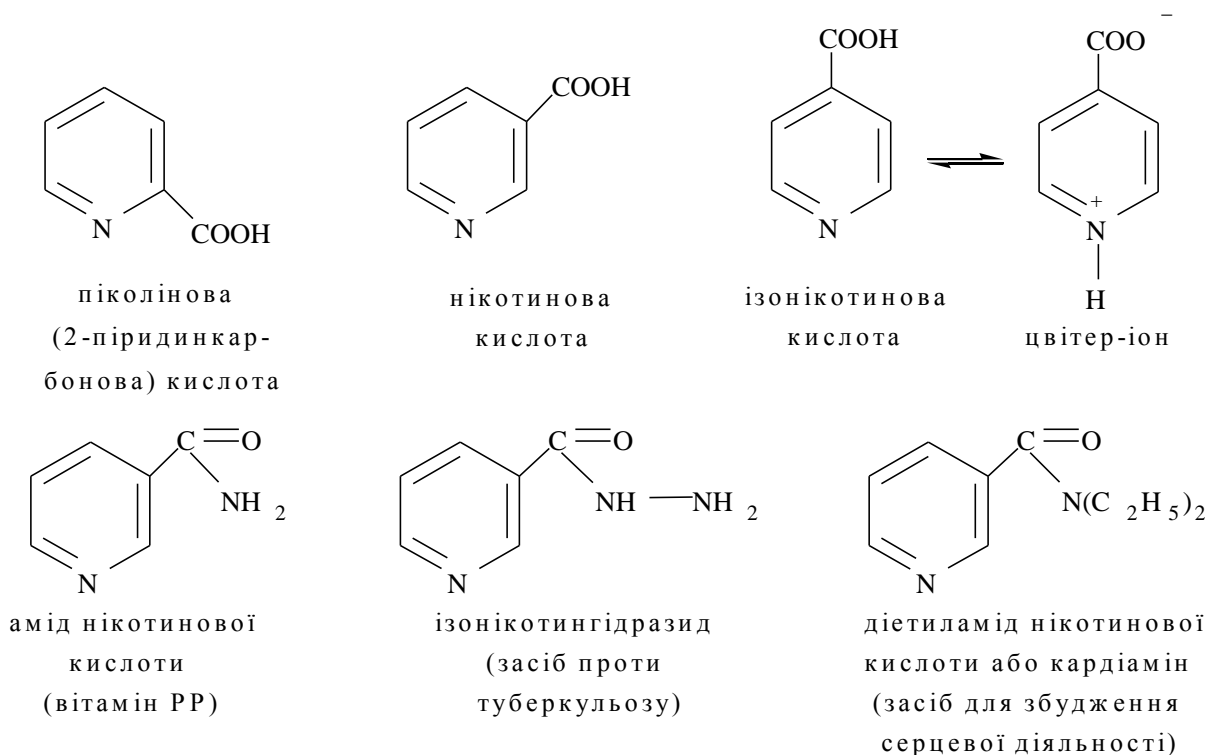
Реакції за метильною групою бічного ланцюга. Атоми Гідрогену α - або γ -метильних груп піколінів виявляють підвищену кислотність, оскільки сполучені з відповідними електронно-дефіцитними атомами Карбону піридинового циклу. Внаслідок цього алкілпіридини здатні вступати в реакції з альдегідами за альдольно-кратоновим механізмом:

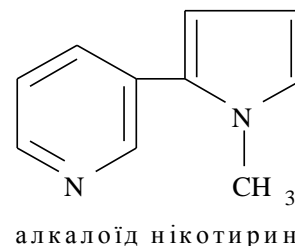
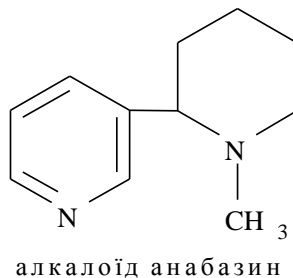
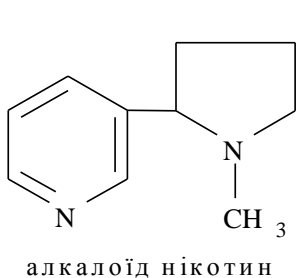


Під час конденсації з формальдегідом синтезують спирти, які шляхом дегідратації перетворюють у важливі вінільні мономери – вінілпіридини:



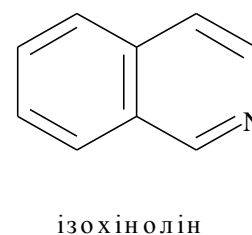
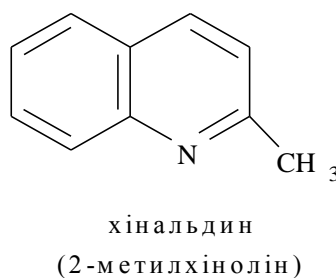
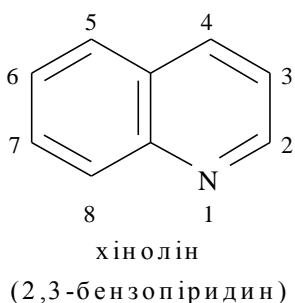
Деякі похідні піридину. Піридинкарбонові кислоти та їх похідні належать до біологічно активних сполук широкого спектра дії на організм людини:





17.4.2. Хінолін

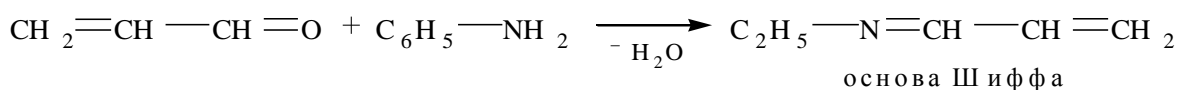
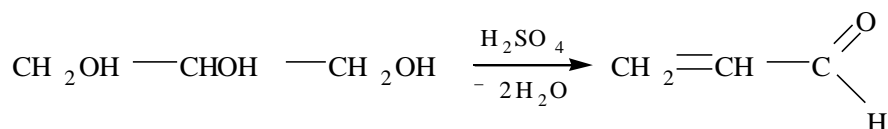
Хінолін був уперше виділений Рунге з кам'яновугільної смоли, в якій містяться також ізохінолін, метилхіноліни:



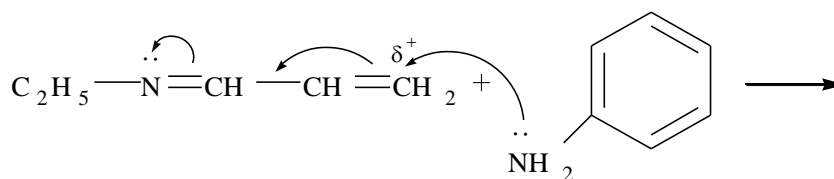
17.4.2.1. Методи одержання

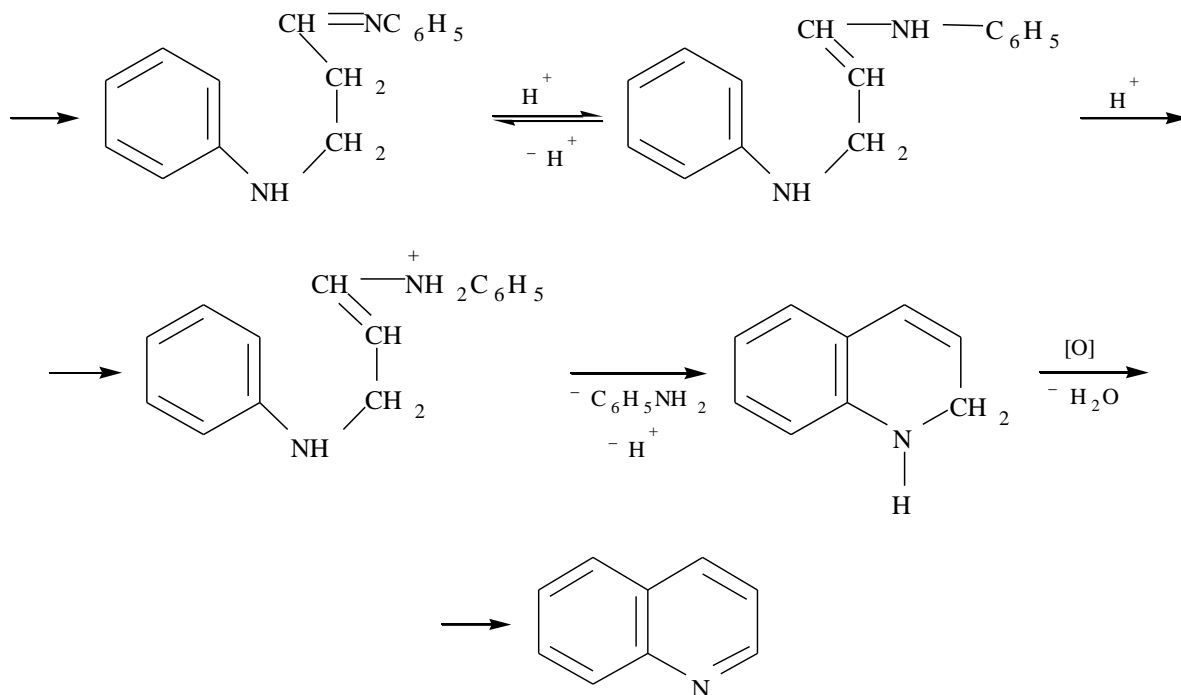
Синтез Скраупа. Перебіг реакції полягає у взаємодії аніліну з гліцирином за наявності дегідратованого агента концентрованої H_2SO_4 й окисника на зразок нітробензолу.

Вважають, що спочатку під дією сульфатної кислоти гліцерин дегідратується до акролеїну, який потім взаємодіє з аніліном з утворенням основи Шиффа:

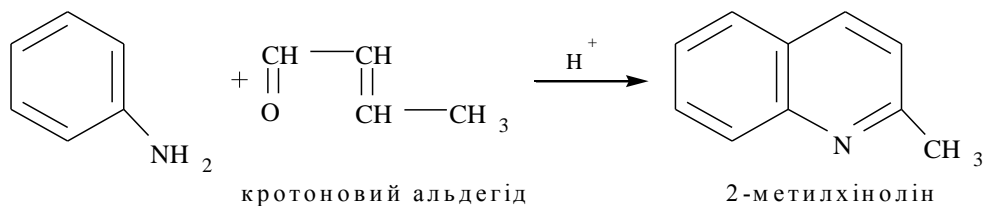


Після цього відбувається нуклеофільне приєднання аніліну до основи Шиффа з подальшим замиканням циклу та відщепленням одного моля аніліну. Утворений 1,2-дигідрохінолін окиснюється нітробензолом до хіноліну:

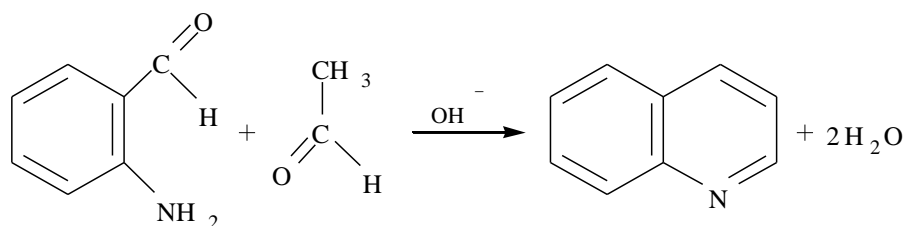




Синтез Дебнера-Міллера. Метод, в якому використовується суміш двох альдегідів або готові α,β -ненасичені альдегіди і кетони за наявності HCl і ZnCl_2 фактично є різновидом реакції Скраупа:

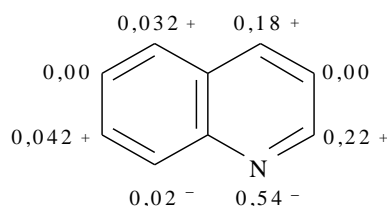


Конденсація *o*-амінобензальдегіду з оцтовим альдегідом. Препаративне значення має взаємодія *o*-амінобензальдегіду з оцтовим альдегідом у лужному середовищі:



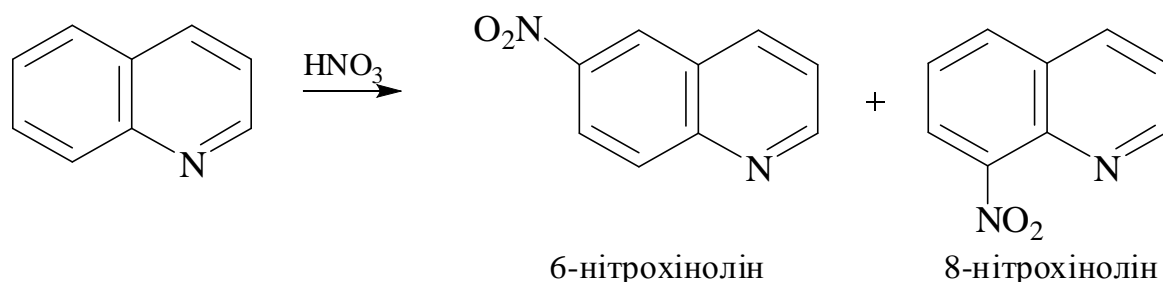
17.4.2.2. Хімічні властивості

За своєю будовою хінолін нагадує нафталін, а за хімічними властивостями – піридин. Електронегативний атом Нітрогену переважно впливає на піридиновий цикл:



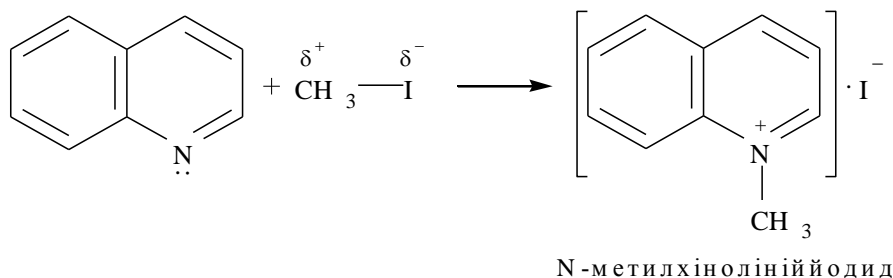
Хінолін виявляє слабку основність і утворює солі лише з сильними кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl).

Взаємодія з електрофілами. У реакціях електрофільний реагент спочатку атакує атом Нітрогену з утворенням катіона хінолінію, який в подальшому взаємодіє з електрофілом переважно в положеннях 6 і 8 (інколи 5):

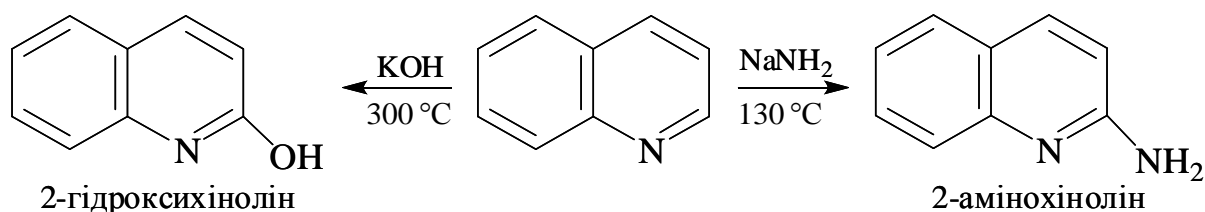


Заміщення атома Гідрогену електрофілом спостерігається в бензольній складовій ядра хіноліну внаслідок меншої здатності піридинової складової до реакцій електрофільного заміщення.

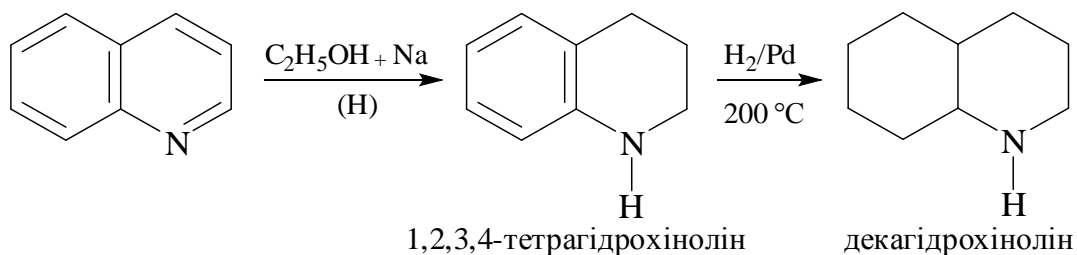
Аналогічно піридину хінолін утворює солі N-алкілхінолінію під час взаємодії з галогеналканами:



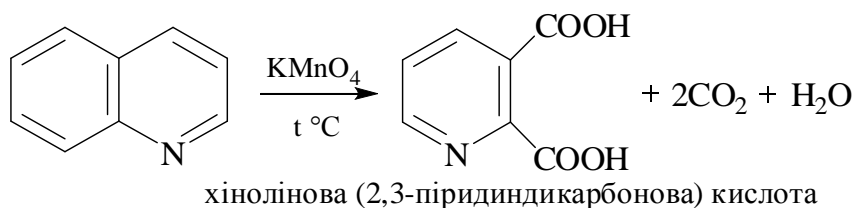
Взаємодія з нуклеофілами. Згідно з розподілом електронної густини в ядрі хіноліну нуклеофіл атакує переважно положення 2, тобто в реакції бере участь піридинове ядро, на відміну від реакції електрофільного заміщення:



Приєднання Гідрогену. Хіноліну, подібно до піридину, властиво приєднувати атомарний Гідроген лише до піридинового циклу. Під час застосування умов каталітичного гідрування відбувається повне відновлення хінолінового ядра:



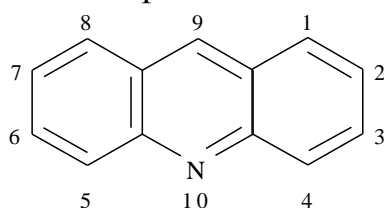
Окиснення. Завдяки електронно-дефіцитному характеру піридинове ядро хіноліну стійкіше до окисників, ніж бензольне. Тому під час окиснення хіноліну утворюється хінолінова кислота:



Хінолін, ізохінолін та їх похідні входять до структури природних алкалоїдів (хінін, морфін, кодеїн,) і застосовуються як ліки та барвники.

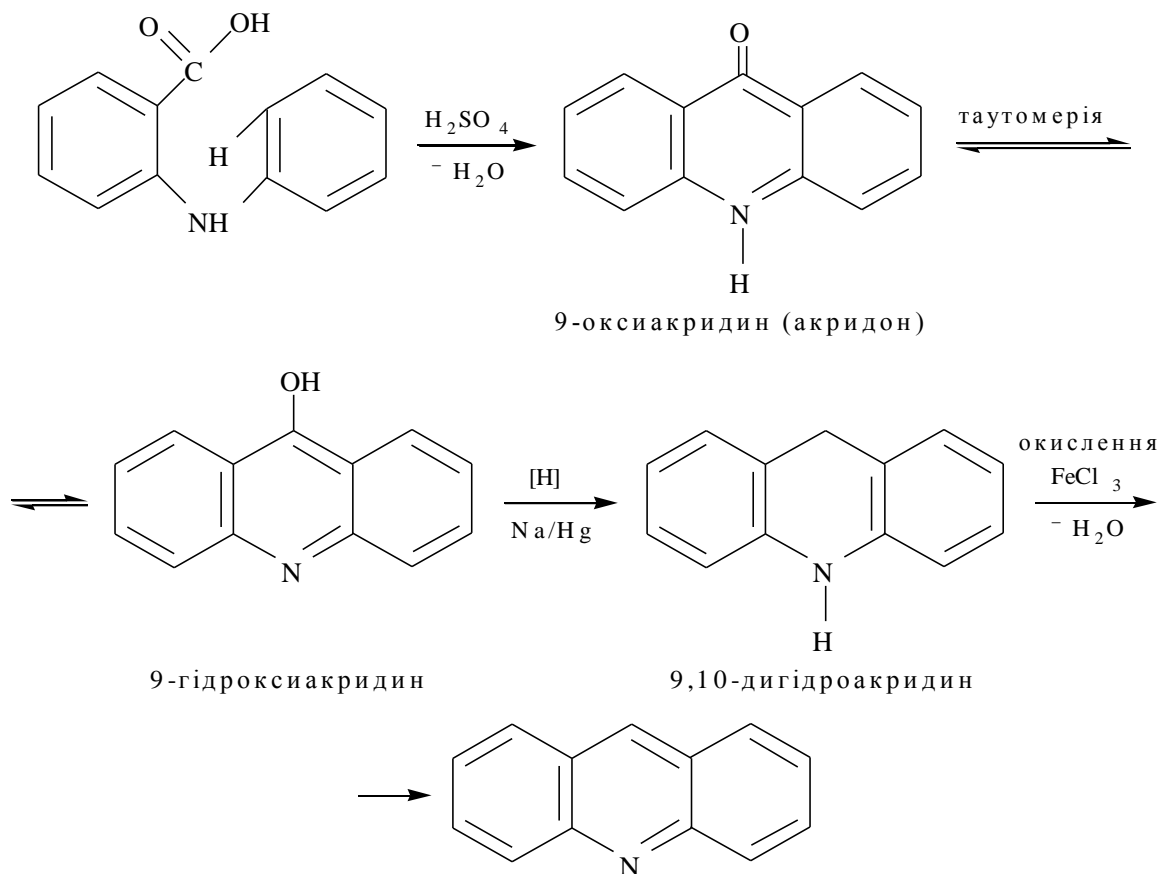
17.4.3. Акридин

Акридин нагадує за будовою антрацен:



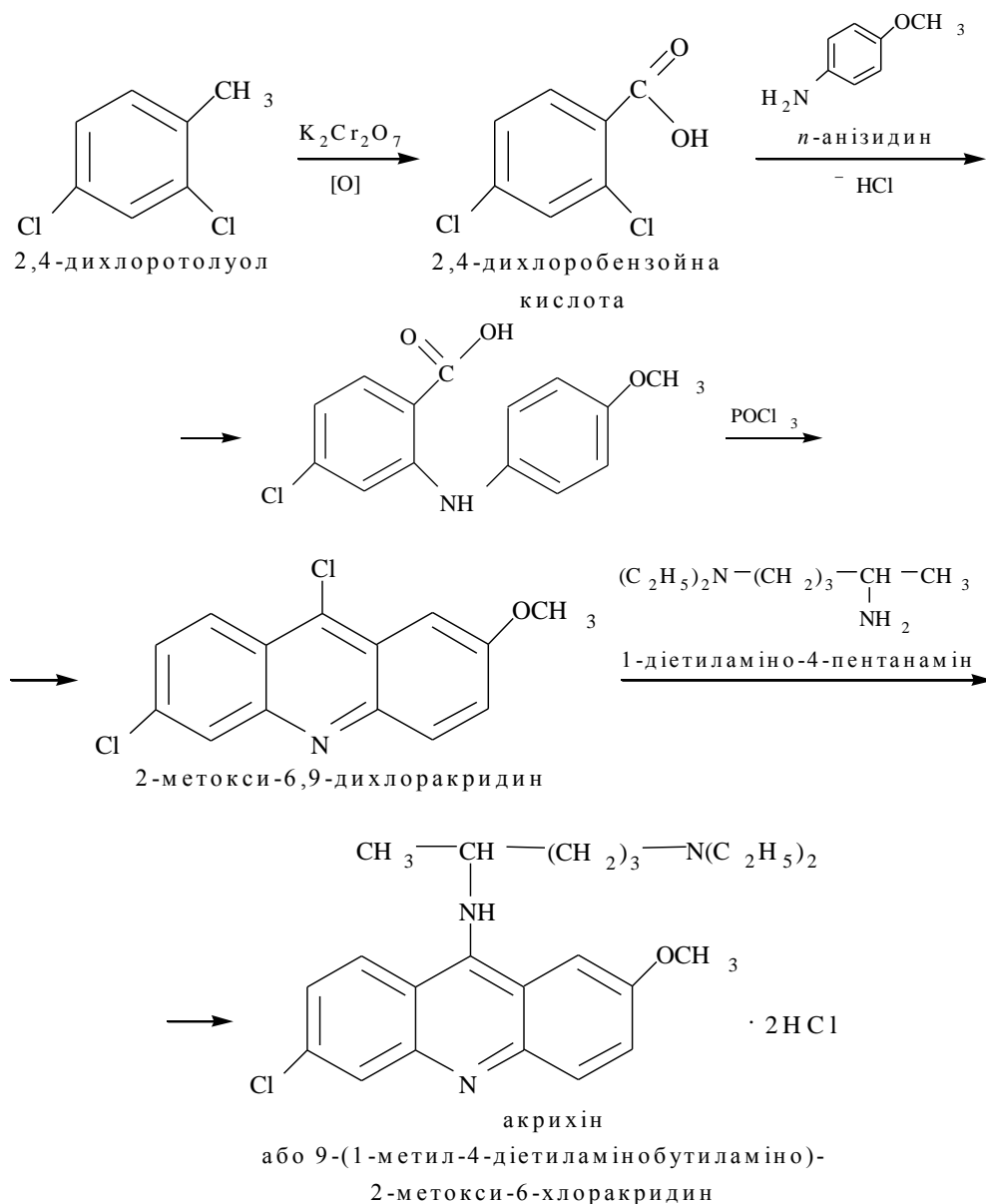
і становить собою піридин, який сконденсований із двома бензольними ядрами в α - та β -положеннях.

Розроблені синтетичні методи його одержання, серед яких найбільш загальним є циклізація N-фенілантранілової кислоти:



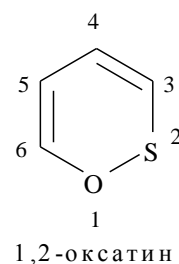
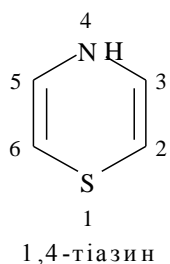
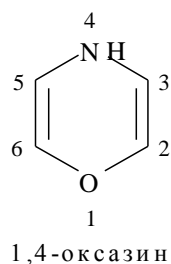
Утворений акридон схильний до кето-енольної таутомерії. Його енольна форма далі відновлюється під дією амальгами натрію до дигідроакридину. Під час його окиснення за допомогою FeCl_3 отримують акридин.

За хімічними властивостями акридин частково нагадує антрацен і піридин. Як засіб проти малярії широко використовується акрихін:



17.5. Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами

Сполуки, що містять у циклі атоми Нітрогену і Оксигену, називаються оксазинами, атоми Нітрогену і Сульфуру – тіазинами, атоми Сульфуру та Оксигену – оксатинами:

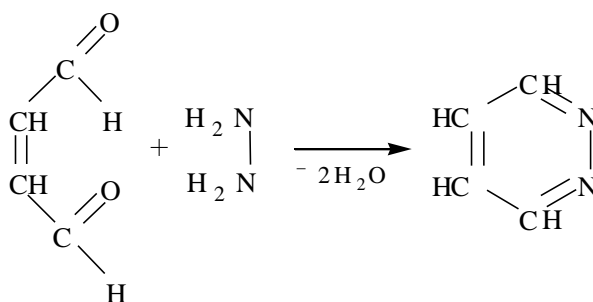


Із наведених сполук важливе значення мають похідні з двома атомами Нітрогену – діазини, що входять до складу важливих природних речовин – ферментів, вітамінів, нуклеїнових кислот, а також ліків, гербіцидів тощо:



17.5.1. Піридазин

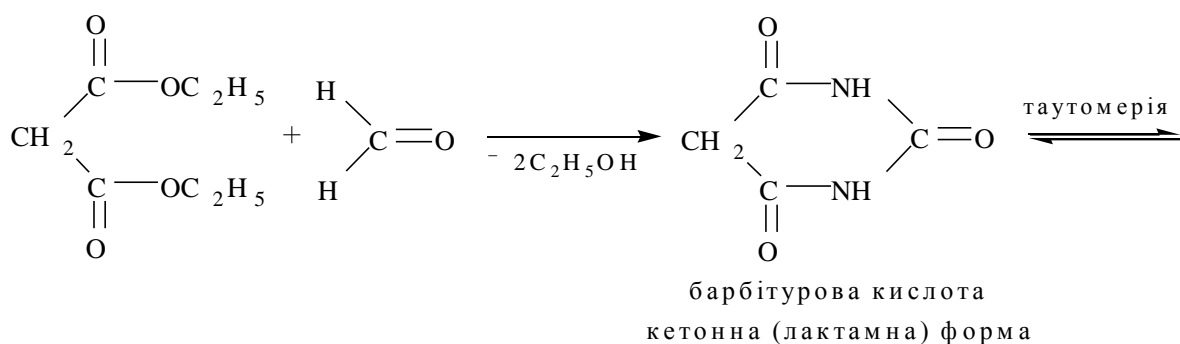
Піридазин у вигляді деяких похідних застосовується як гербіцид, а також в органічному синтезі. Піридазин можна синтезувати взаємодією малеїнового діальдегіду з гідрaziном:

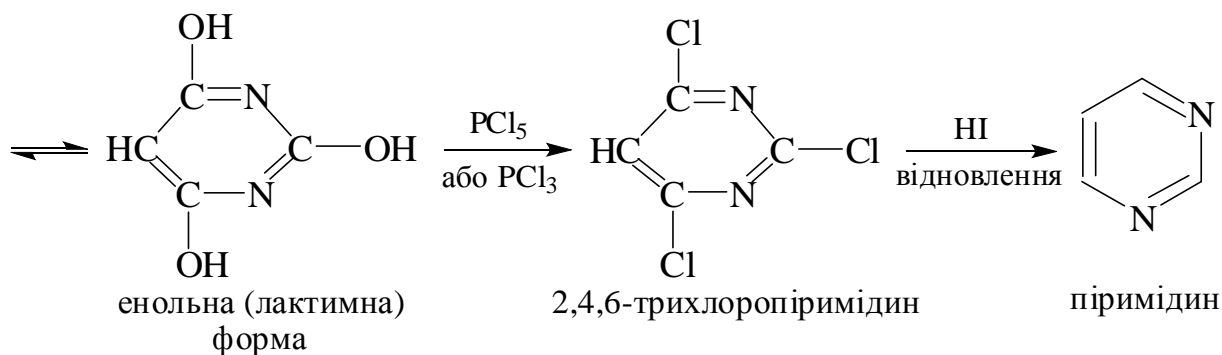


17.5.2. Піримідин

Похідні піримідину входять до складу нуклеїнових кислот, які беруть участь у процесах синтезу білка в організмі та відповідають за передавання спадкових ознак.

Синтез піримідину відбувається під час взаємодії малонового ефіру з сечовиною через стадію утворення барбітурової кислоти, яка завдяки енольній формі реагує з PCl_5 . Утворений трихлорпіримідин далі відновлюється НІ до кінцевого піримідину:

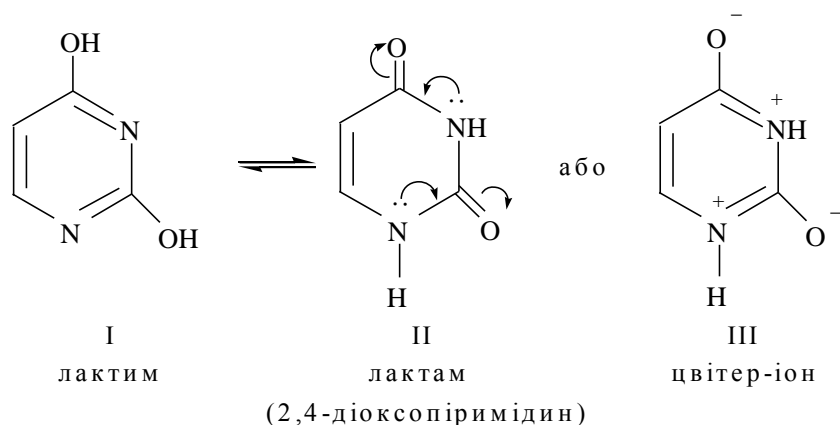




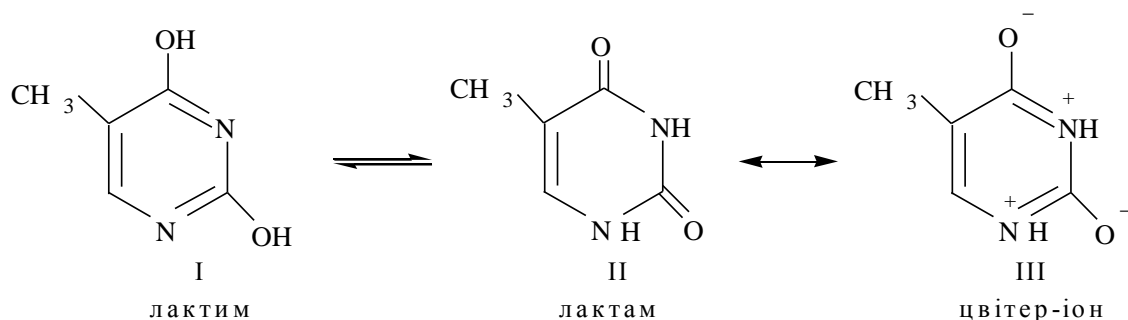
Піримідин, як і всі представники цієї групи, вважається ароматичною сполукою зі спряженою системою зв'язків, близькою до піридину. Внаслідок наявності в циклі двох електронегативних атомів Нітрогену, він відрізняється від піридину приблизно так само, як і піридин від бензолу. Піримідин важко вступає в реакції з електрофілами за атомом Нітрогену, а в реакції нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання практично не вступає. Лише за наявності в ядрі гідроксильних або алкоксидних груп піримідин реагує за механізмом електрофільного заміщення, головним чином, у положення 5. З іншого боку, піримідин легше, ніж піридин, вступає в реакції нуклеофільного заміщення в положення 2, 4, 6.

У складі нуклеїнових кислот піримідин міститься у вигляді гідроксиль амінопохідних, що називаються **піримідиновими основами**. Це насамперед урацил, тимін і цитозин. Дані сполуки виділені в результаті гідролізу нуклеїнових кислот.

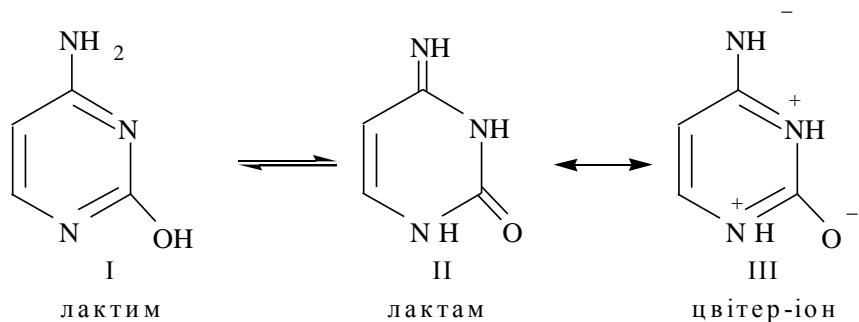
Урацил. Унаслідок лактимно-лактамної таутомерії молекула урацилу знаходиться у вигляді двох структур: лактимної та лактамної. Для лактамної форми характерне існування також форми III у вигляді цвітер-іона:



Структури **тиміну** (5-метилурацилу):

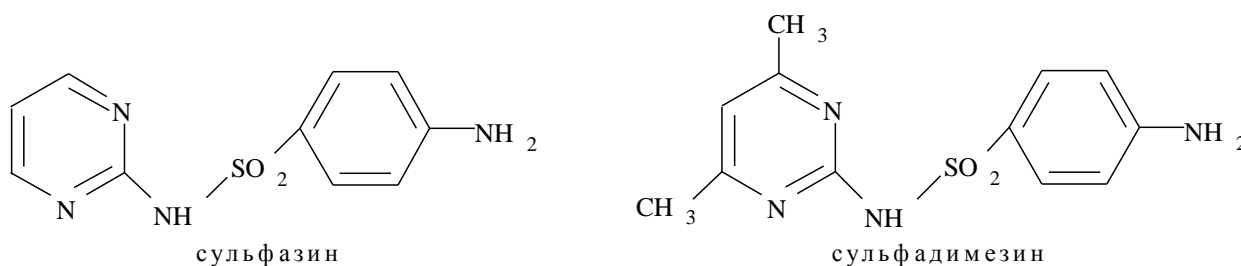


і цитозину (4-іміно-2-гідроксипіримідину):



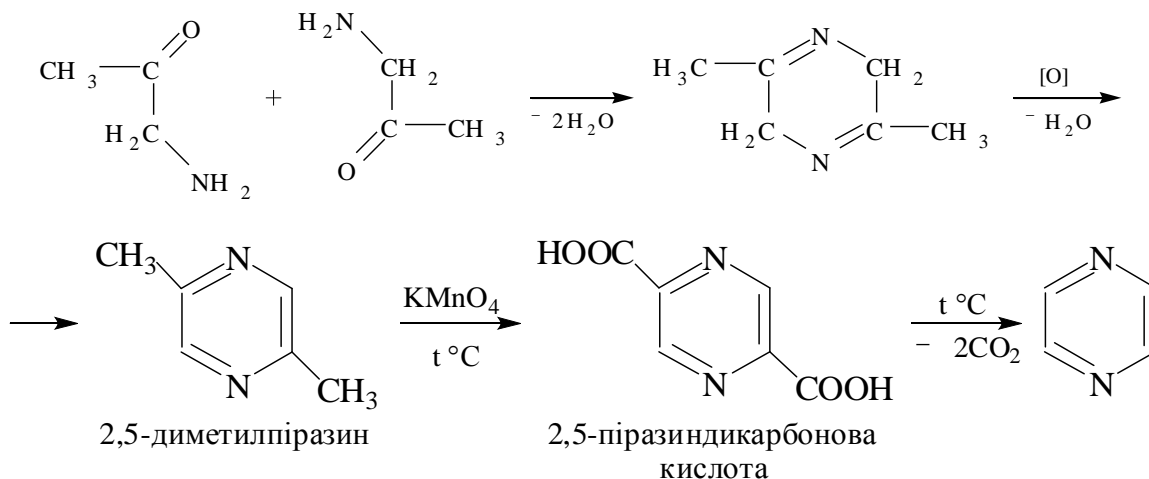
Загалом піримідинові основи знаходяться, головним чином, у формі лактаму (II), якому властиві частково риси ароматичності (структура III).

До піримідинових похідних належать також вискоєфективні сульфамідні препарати – сульфазин, сульфадимезин і т. ін., вітамін В₁, у зв'язку з чим були розроблені відповідні синтетичні методи їх одержання:

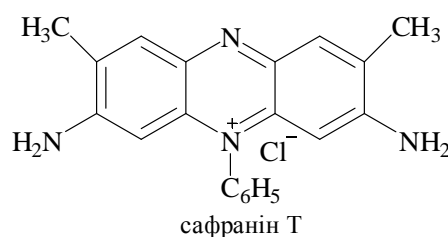


17.5.3. Піразин

Піразин синтезують методом конденсації α-амінокетонів із подальшим окисненням утвореного діалкілпохідного та декарбоксилюванням:



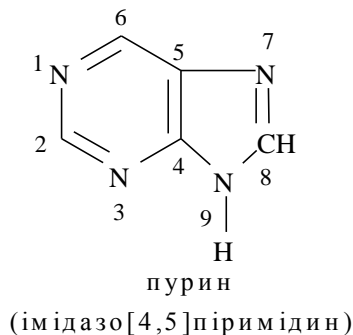
Піразин і його похідні застосовуються в органічному синтезі, для одержання барвників:



17.6. Конденсовані нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки

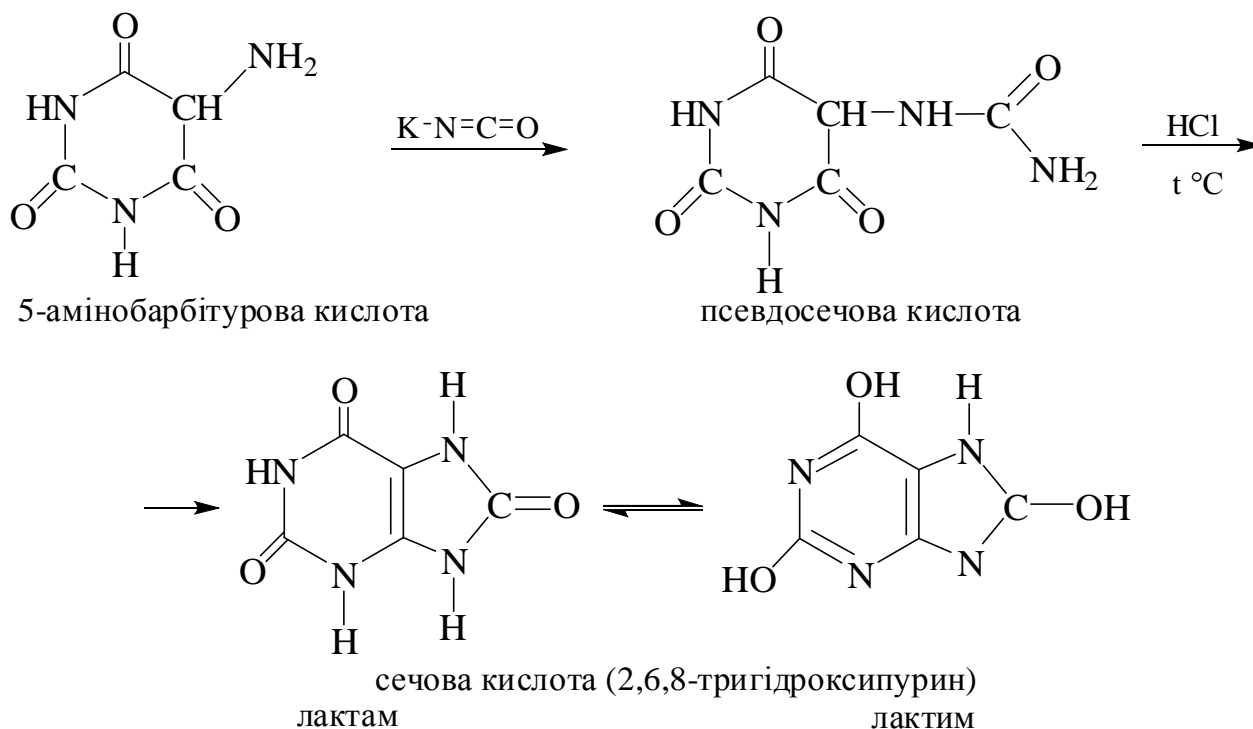
17.6.1. Пурин та його похідні

З представників даного виду сполук, у першу чергу, слід виділити пурин і його похідні (**пуринові основи**), які також входять до складу нуклеїнових кислот, алкалоїдів:



Існує декілька методів синтезу пурину та його похідних, серед яких необхідно виділити два основних.

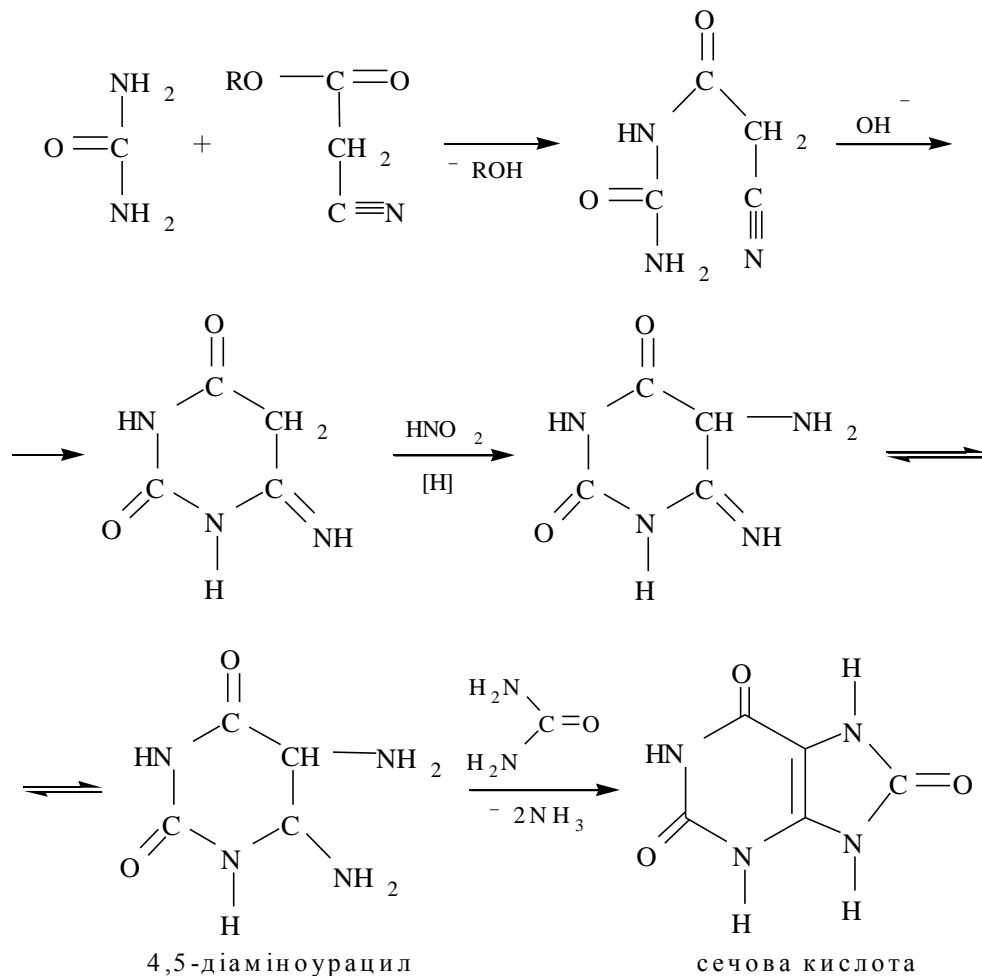
Синтез Фішера полягає у взаємодії амінобарбітурової кислоти (5-аміно-2,4,6-триоксопіримідину) з ізоціанатом калію або ізоціанатною кислотою HNCO з отриманням псевдосечової кислоти, яка під дією 20 %-ї HCl перетворюється в таутомерну сечову кислоту (тригідроксипурин):



Амінобарбітурову кислоту одержують з барбітурової за допомогою нітרוування метиленової CH_2 -групи кетонної форми та подальшого відновлення нітрозогрупи в амінну.

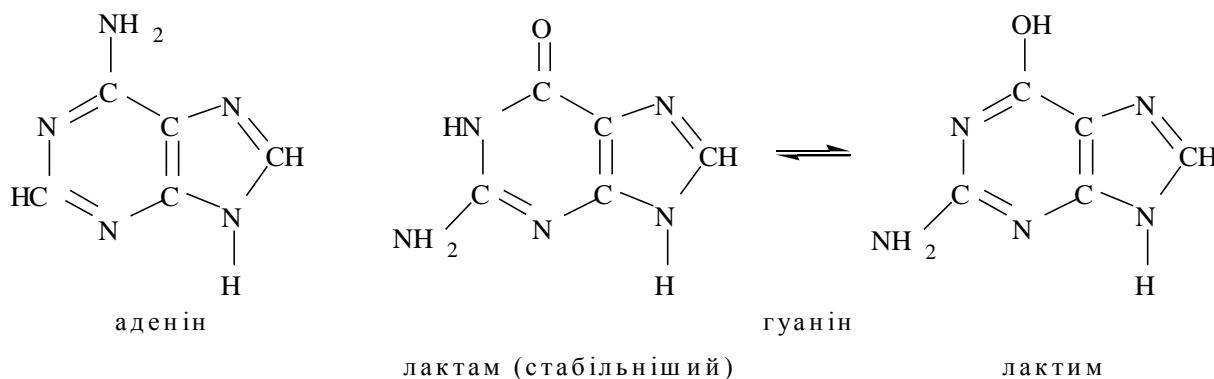
Синтез Траубе полягає в ацилюванні карбаміду ефіром ціаноцтової кислоти з подальшими циклізацією й утворенням імінопохідної в лужному середовищі. Під час нітרוування імінопохідної та відновленні синтезованої при цьому

нітрозопохідної одержуємо 4,5-діаміноурацил. Останній під час взаємодії з карбамідом (реакція переамінування) дає сечову кислоту (триоксопурин):

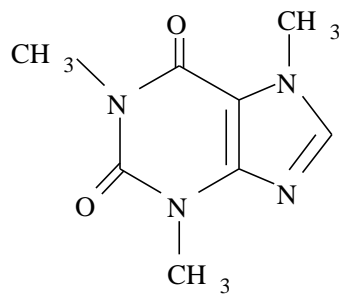


Змінюючи природу ацилювального агента або використовуючи замість діамінопохідних піримідину його відповідні дигідрокси похідні, цим методом можна синтезувати різноманітні сполуки пуринового ряду.

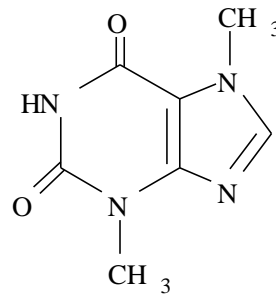
Пуринові основи, як і піримідинові, є одними з найнеобхідніших будівельних матеріалів для нуклеїнових кислот, з яких у живій клітині формуються білки. Найважливішими пуриновими основами є **аденін** (6-амінопурин) і **гуанін** (2-аміно-6-гідроксипурин):



Серед природних алкалоїдів слід назвати **кофеїн** (міститься в зернах кави, чаю) та **теобромін** (міститься в бобах какао):



кофеїн



теобромін

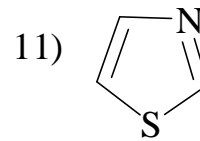
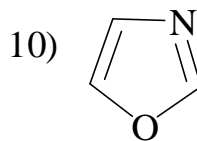
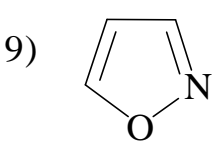
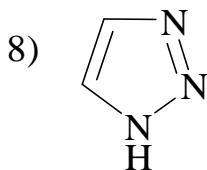
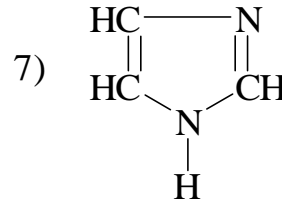
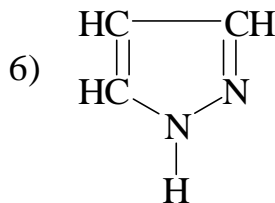
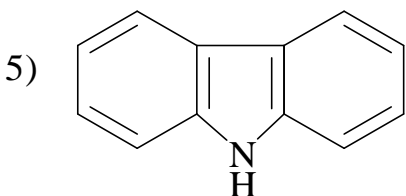
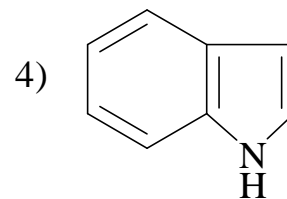
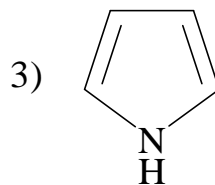
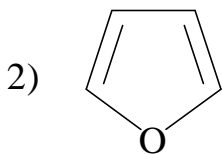
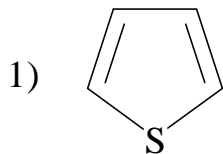
Передозування кофеїном призводить до кофеїнової інтоксикації. Мінімальна смертельна доза кофеїну становить 3200 мг із введенням прямо у кров. Пероральну токсодозу (LD_{50}) для кофеїну встановлено на рівні 13–19 г/кг.

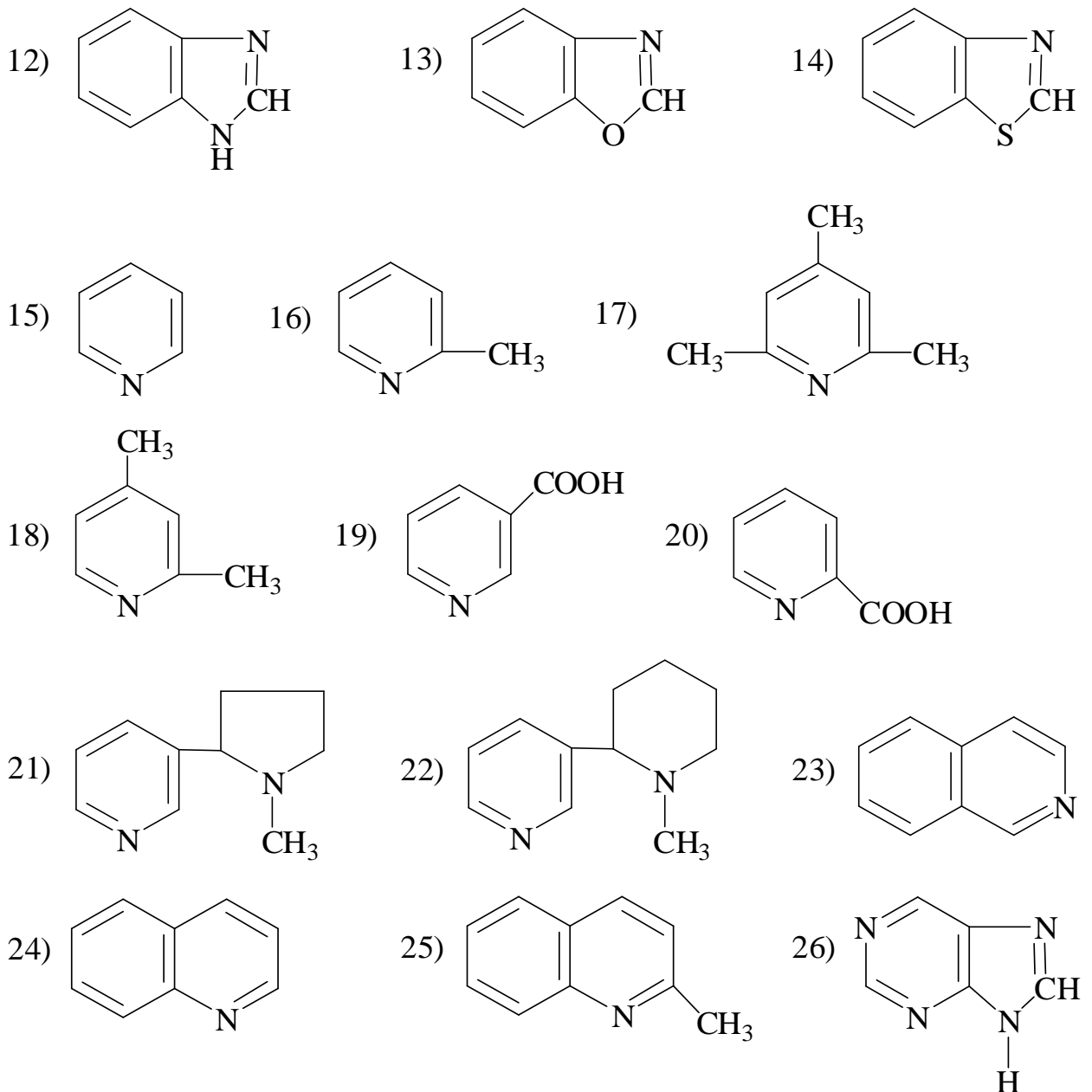
Контрольні завдання

1. Напишіть структурні формули сполук за їх назвами:

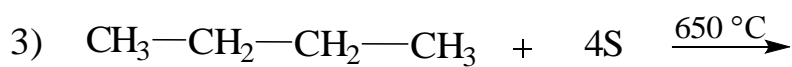
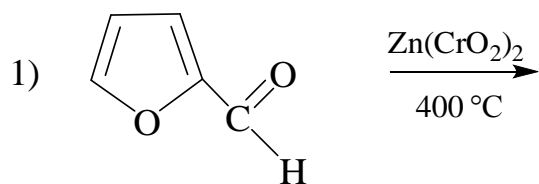
- 1) фуран;
- 2) пірол;
- 3) тiazол;
- 4) індол;
- 5) бензімідазол;
- 6) карбазол;
- 7) імідазол;
- 8) піразол;
- 9) нікотин;
- 10) пурин.

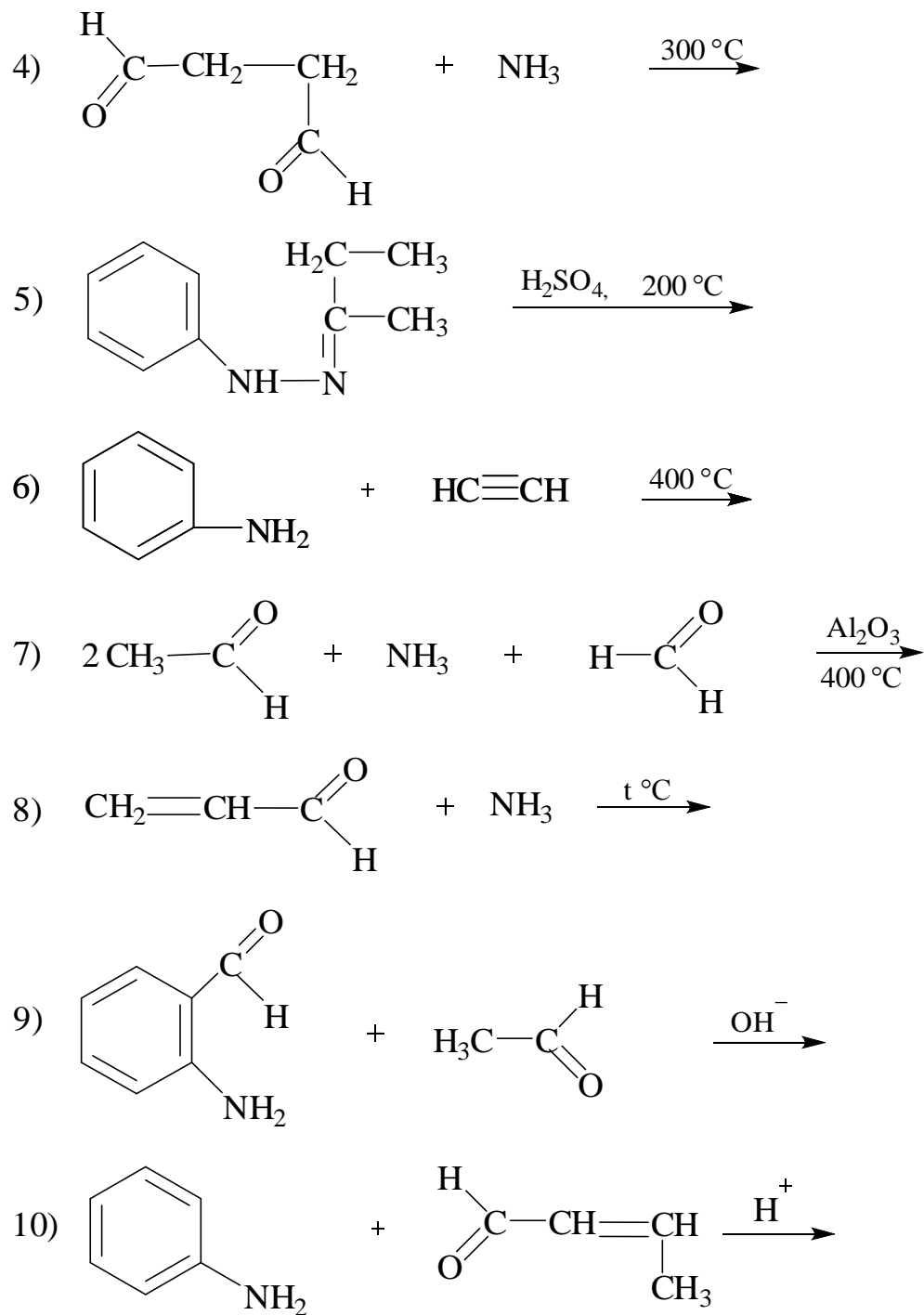
2. Назвіть наведені гетероциклічні сполуки:



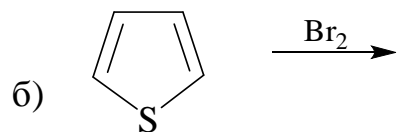
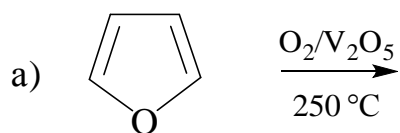


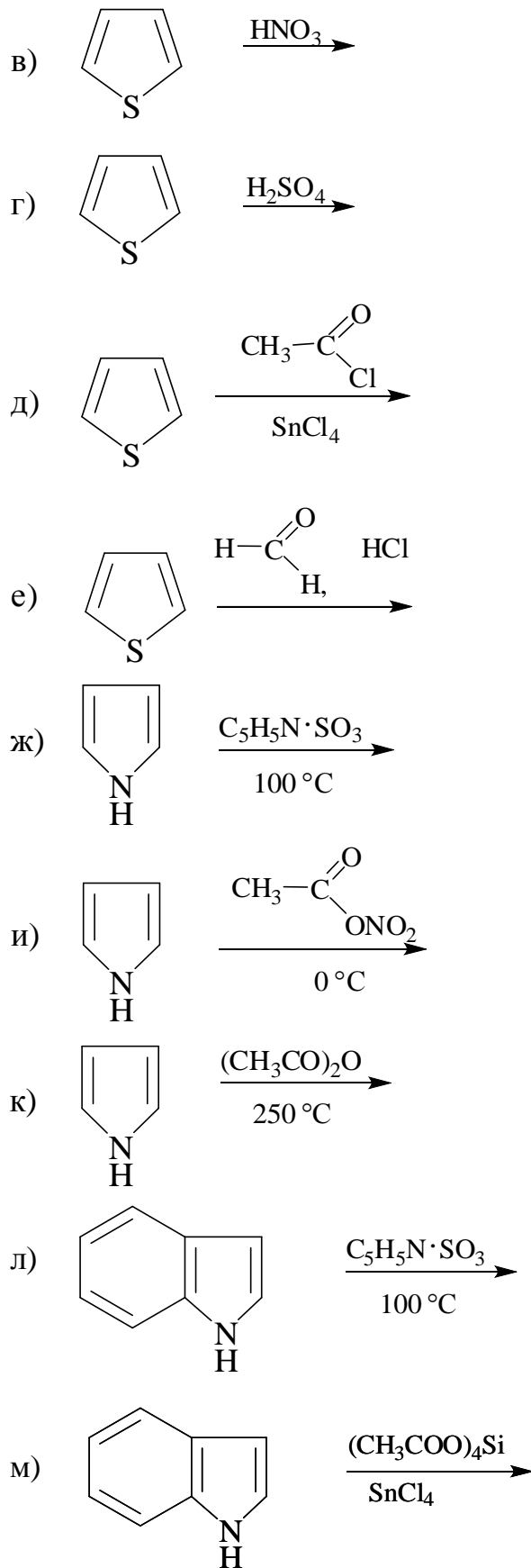
3. Напишіть, які сполуки утворюються в результаті перебігу наведених нижче реакцій:





4. Напишіть кінцеві продукти, що утворюються за наведеними нижче схемами реакцій:



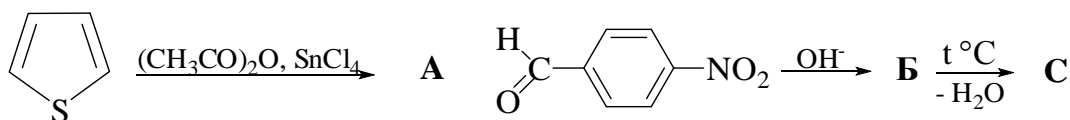


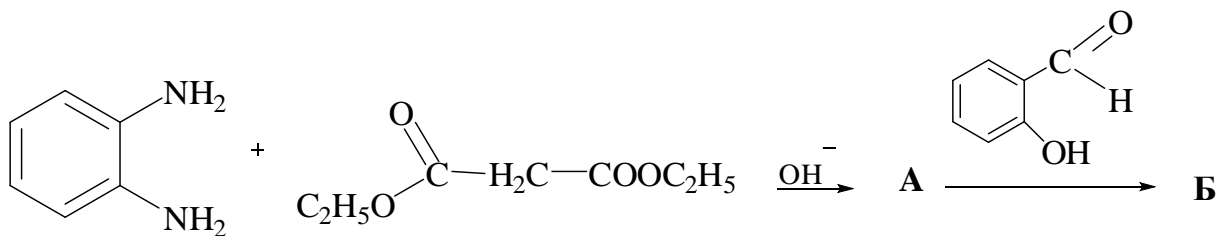
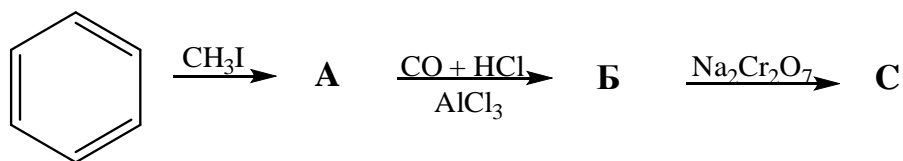
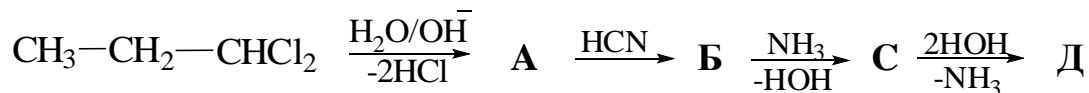
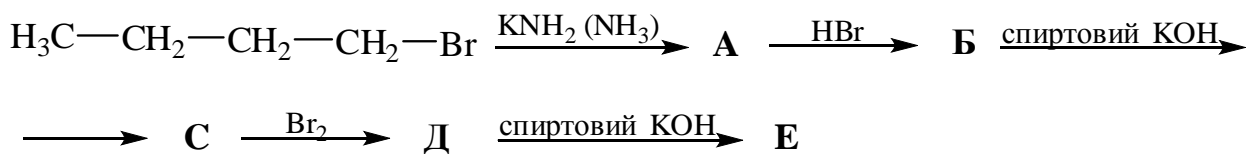
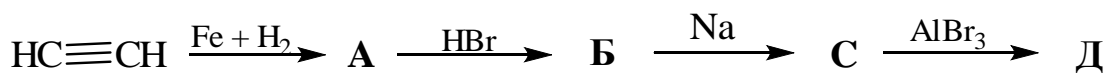
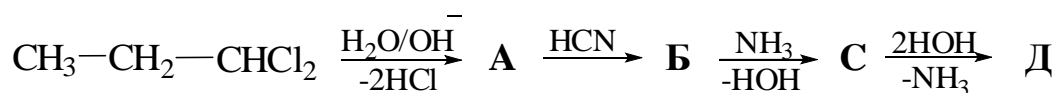
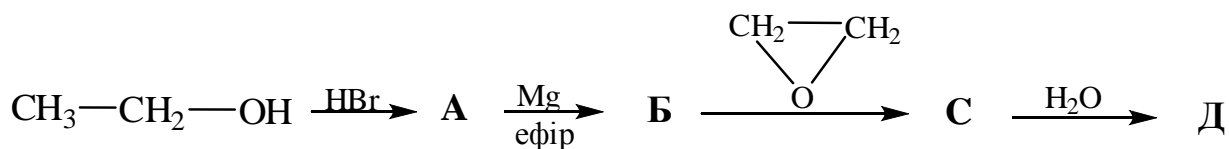
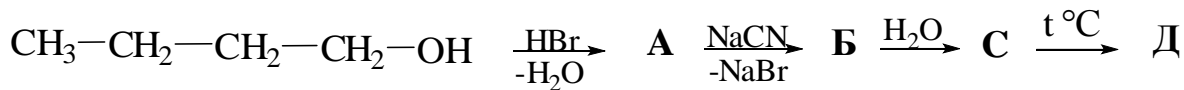
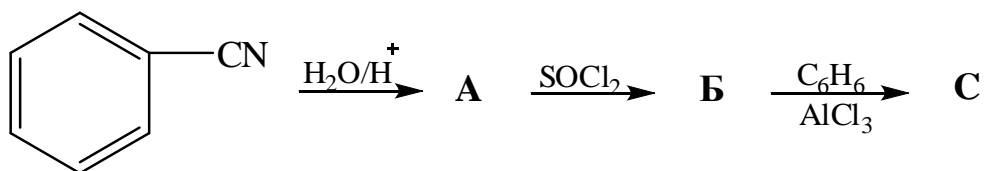
5. Використовуючи анілін, отримайте індол і хінолін.

Контрольні завдання з підвищеним рівнем складності

1. Використовуючи неорганічні сполуки, отримайте метан.
2. Використовуючи оцтову кислоту, отримайте етан.
3. Використовуючи пропан, отримайте 2,3,4,5-тетраметилгексан.
4. Використовуючи карбід кальцію, отримайте бутин-1.
5. Використовуючи 1-бромбутан, отримайте бутин-2.
6. Використовуючи ацетон і йодистий метил, отримайте 2-метил-3-бутин-2-ол.
7. Використовуючи карбід кальцію, отримайте бутадиєн-1,3.
8. Використовуючи етанол, отримайте 2-метилбутен-1.
9. Використовуючи етанол, отримайте пропанову кислоту.
10. Використовуючи етанол, отримайте пентанову кислоту.
11. Використовуючи диметилкетон, отримайте 2,2-диметилпропанову кислоту.
12. Використовуючи пропан, отримайте хлорангідрид пропанової кислоти.
13. Використовуючи пропен, отримайте 5-оксогексанову кислоту.
14. Використовуючи етанову кислоту, отримайте 3-гідрокси-3-метилмасляну кислоту.
15. Використовуючи етанол, отримайте змішаний ангідрид оцтової і пропанової кислот.
16. Використовуючи оцтову кислоту, отримайте малонову кислоту.
17. Використовуючи карбід кальцію, отримайте бурштиновий ангідрид.
18. Використовуючи пропан, отримайте пропанол-1.
19. Використовуючи етанол, отримайте 3-метилпентанол-3.
20. Використовуючи етанол, через бутен-1 отримайте 2-бромбутан.
21. Використовуючи ацетилен, отримайте 1,2-дибромбутан.
22. Використовуючи етанол, отримайте ацетон.
23. Використовуючи етан, отримайте етаналь.
24. Використовуючи бромистий етил, отримайте пропаналь.
25. Використовуючи ацетилен, отримайте бутанон-2.
26. Використовуючи етан, отримайте дивиніловий ефір.
27. Використовуючи ізобутиловий спирт, отримайте ізопропіламін.
28. Використовуючи етан, отримайте *втор*-бутилметиламін.
29. Використовуючи етан, отримайте пропіл амін.
30. Використовуючи прпіонову кислоту, отримайте α -аланін.
31. Використовуючи ізобутиловий спирт, отримайте валін.
32. Використовуючи бензол, отримайте фенілоцтову кислоту.
33. Використовуючи анілін і оцтовий ангідрид, отримайте *n*-дихлорбензол.
34. Використовуючи бензол і оцтовий ангідрид, отримайте *o*-нітроанілін.
35. Використовуючи анілін і оцтовий ангідрид, отримайте *n*-нітробензойну кислоту.

36. Здійсніть відповідні схеми перетворень:





Список використаної літератури

1. Новіков О. І. Основи хімії токсичних речовин (Органічна хімія): Курс лекцій / О. І. Новіков, С. Ю. Петрухін, Н. В. Адоніна. – Х.: ХІТВ, 2005. – 304 с.
2. Новіков О. І. Органічна хімія (Основи хімії токсичних речовин): Лабораторний практикум / О. І. Новіков, С. Ю. Петрухін. – Х.: ХІТВ, 2007. – 204 с.
3. Черних В. П. Органическая химия / В. П. Черних, Б. С. Зименковський, І. С. Грищенко. – Х.: Изд-во НФаУ, 2007. – 776 с.
4. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: В-во. Центр Європи, 2000. – 864 с.
5. Бобрівник Л. Д. Органічна хімія / Л. Д. Бобрівник, В. М. Руденко, Г. О. Лезенко. – К.: Ірпінь, 2002. – 544 с.
6. Кононський О. І. Органічна хімія: Практикум / О. І. Кононський – К.: Вища шк., 2002. – 247 с.
7. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. М. Миллс. – М.: Мир, 2004. – 728 с.

Навчальне видання

Автори:

Новіков Олександр Іванович

Петрухін Сергій Юрійович

Органічна хімія

Навчальний посібник

Редактор Н. Г. Немировська

Коректор С. А. Попова

Комп'ютерна обробка та верстання О. І. Новікова

Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. – 18,3. Тираж 50 прим. Зам. № ____

Видавець і виготовлювач

Факультет військової підготовки

імені Верховної Ради України Національного технічного університету

“Харківський політехнічний інститут”

61098, м. Харків-98, вул. Полтавський шлях, 192

тел. 372-61-67, додатковий 3-48