

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії та екології
Кафедра органічної та фармацевтичної хімії

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Луцьк – 2025

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(Протокол № 6 від 20 лютого 2025 р.)

Рецензент:

Піскач Л. В. – кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій
Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Органічна хімія. Конспект лекцій / *Укладачі:* Е. М. Кадикало, Л.М. Салієва.
Луцьк: ФОП Гетьманчук В.Г., 2025. 150 с.

Конспект лекцій містить теоретичний матеріал згідно вимогам освітньо-професійних програм «Біологія», «Лабораторна діагностика» і «Середня освіта. Природничі науки» й призначений для вивчення навчальної дисципліни «Органічна хімія». Структура навчально-методичного видання базується на програмі даної навчальної дисципліни.

Конспект лекцій включає в себе зміст лекційних занять основних тем навчальної дисципліни «Органічна хімія», той необхідний мінімум теоретичного матеріалу, який потрібний для вивчення органічної хімії. Теми ілюстровані схемами, таблицями, які дозволяють глибше зрозуміти і засвоїти матеріал.

Рекомендовано студентам спеціальностей 091 Біологія та біохімія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки) денної та заочної форм навчання.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ВСТУП ДО ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	8
Тема 1. Вступ до органічної хімії, будова та класифікація органічних сполук	8
1.1. Предмет і задачі органічної хімії	8
1.2. Роль вчених у створенні і розвитку органічної хімії	9
1.3. Основні положення теорії хімічної будови О.М. Бутлерова. Молекулярні і структурні формули.....	10
1.4. Електронна будова атома Карбону. Гібридизація <i>s</i> - і <i>p</i> -орбіталей. Валентні стани атому Карбону	14
1.5. Взаємний вплив атомів у молекулі (приклади). Розподіл електронної густини в органічних молекулах. Індукційний ефект. Мезомерний ефект. Види мезомерних ефектів, приклади..	17
1.6. Класифікація органічних сполук	21
1.7. Класифікація органічних реакцій	23
1.8. Основні типи хімічного зв'язку	27
РОЗДІЛ 2. АЛІФАТИЧНІ ТА АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ	31
Тема 2. Ациклічні сполуки аліфатичного ряду	31
2.1. Алкани	31
2.2. Алкени	40
2.3. Алкіни	46
2.4. Алкадієни	52
Тема 3. Циклоалкани	57
Тема 4. Ароматичні вуглеводні.....	61
4.1. Будова молекули бензену (А. Кекуле)	61
4.2. Ізомерія, номенклатура. Монозаміщені похідні бензену	65
4.3. Реакції електрофільного заміщення	67
4.3.1. Найважливіші реакції S _E	68

4.3.2. Замісники I та II роду	70
4.3.3. Правила орієнтації для реакцій електрофільного заміщення	72
РОЗДІЛ 3. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	74
Тема 5. Галогенопохідні алканів і ароматичних вуглеводнів	74
5.1. Номенклатура та методи одержання галогенопохідних вуглеводнів	74
5.2. Хімічні властивості алкілгалогенідів	77
5.3. Хімічні властивості арилгалогенідів	79
5.4. Побічні реакції відщеплення (механізми E1 і E2).....	82
РОЗДІЛ 4. ОКСИГЕНОВМІСНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	85
Тема 6. Спирти	85
6.1. Одноатомні спирти.....	85
6.2. Двохатомні спирти	92
6.3. Трьохатомні спирти.....	96
Тема 7. Феноли.....	98
7.1. Феноли та ароматичні спирти	98
7.2. Багатоатомні феноли.....	102
Тема 8. Альдегіди та кетони	103
8.1. Альдегіди та кетони аліфатичного ряду	103
8.2. Альдегіди та кетони ряду бензену	114
Тема 9. Карбонові кислоти	117
9.1. Карбонові кислоти аліфатичного ряду.....	118
9.2. Карбонові кислоти ряду бензену	120
9.3. Дикарбонові кислоти.....	122
9.4. Естери	127
9.4.1. Жири	129
РОЗДІЛ 5. НІТРОГЕНОВМІСНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	132
Тема 10. Нітросполуки.	132
10.1. Нітросполуки аліфатичного ряду	132

10.2. Нітросполуки ароматичного ряду.....	133
Тема 11. Аміни.....	134
11.1. Аміни аліфатичного ряду	134
11.2. Ароматичні аміни	139
Тема 12. Амінокислоти	146
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	150
ДОДАТКИ	151

ВСТУП

У даному навчально-методичному виданні розглядаються основні питання органічної хімії, тут описано класифікацію органічних реакцій, розглядаються основні класи органічних сполук, їх способи одержання, фізичні та хімічні властивості. Подаються класифікації та номенклатури органічних сполук.

Структура цього навчального посібника спрямована на знання основних класів органічних сполук, класифікації та назв органічних сполук згідно з вимогами міжнародної номенклатури; розуміння фізичних та хімічних властивостей основних класів органічних сполук.

Нагальна потреба у такому посібнику викликана обмеженістю у часі, який передбачається навчальним планом на вивчення органічної хімії, а також відсутністю єдиного підручника, у якому б стисло був поданий матеріал з органічної хімії, необхідний для подальшого навчання майбутнього біолога.

В основі викладу матеріалу найважливіших класів органічних сполук покладено класифікацію органічних сполук за функціональними групами, що дозволило запобігти дублюванню інформації і сприяло формуванню у студентів більш цілісних уявлень про реакційну здатність органічних сполук.

У розділі 1 розглядається предмет і задачі органічної хімії; основні положення теорії хімічної будови О.М. Бутлерова; електронна будова атома Карбону; гібридизація *s*- і *p*-орбіталей; а також класифікації органічних сполук і органічних реакцій.

Розділ 2 «Аліфатичні та ароматичні вуглеводні» присвячений вивченню основних понять та закономірностей, методів одержання і властивостей алканів, алкенів, алкінів і алкадієнів, як основних класів нециклічних вуглеводнів, а також класу циклічних вуглеводнів – циклоалканів. У цьому розділі також достатньо повно висвітлено будову молекули бензену, як першого представника ароматичних вуглеводнів, та суть реакцій електрофільного заміщення.

У розділах 3-5 «Галогенопохідні вуглеводнів», «Оксигеновмісні похідні вуглеводнів» і «Нітрогеновмісні похідні вуглеводнів» доступно та ілюстративно пояснено номенклатуру, основні методи одержання та хімічні властивості вказаних класів органічних сполук.

Конспект лекцій має на меті зорієнтувати студентів у процесі підготовки важливих тем курсу «Органічна хімія», сприяти використанню матеріалу в усіх областях застосування, а також забезпечити організацію самостійної роботи здобувачів освіти по засвоєнню теоретичного матеріалу навчальної дисципліни.

Тематичний конспект допомагає краще інших аналізувати задану тему, розкривати поставлені питання і вивчати їх з різних сторін.

Автори враховували потреби заочної освіти, ті труднощі, з якими зустрічаються студенти, які працюють над курсом органічної хімії самостійно та прагнули викласти матеріал в найбільш доступній формі.

Конспект лекцій відповідає робочій програмі/силабусу освітнього компоненту «Органічна хімія», що вивчається здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 091 Біологія та біохімія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки) денної та заочної форм навчання.

РОЗДІЛ 1

ВСТУП ДО ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Тема 1. Вступ до органічної хімії, будова та класифікація органічних сполук

1.1. Предмет і задачі органічної хімії

Органічна хімія – це наука, що вивчає сполуки Карбону. На сучасному етапі відомо більш 10 млн. органічних сполук.

До складу органічних речовин крім Карбону можуть входити і інші елементи найчастіше – це Гідроген, галогени, Оксиген, Нітроген, Сульфур та фосфор. Існують також органічні сполуки, що містять інші елементи, в тому числі метали.

На початку ХІХ ст. поняття «органічна хімія» використовувалося стосовно хімії сполук, із яких складаються рослинні та тваринні організми.

Виникнення теорії віталізму (від латинського *vitalis* – життєвий). У 1828 р. німецький хімік Ф. Велер вперше добув штучно (синтезував) органічну сполуку – сечовину (карбамід). З цього часу почався бурхливий розвиток органічного синтезу: добуто велику кількість сполук, які не зустрічаються у природі.

Предметом вивчення сучасної органічної хімії є всі органічні речовини – як природні, так і синтетичні.

Органічна хімія має велике наукове і практичне значення. Вона сприяє розвитку суміжних галузей науки – біології, медицини, біохімії, агрохімії тощо.

Сучасна хімічна промисловість виробляє важливі для народного господарства продукти – органічні речовини: пластмаси, волокна, каучук, гуму, смоли, бензин, мастила, спирти, розчинники, клеї, фарби тощо. Органічну сировину використовують численні галузі промисловості: нафтохімічна і нафтопереробна, фармацевтична, лісохімічна, харчова.

Велике значення має органічна хімія для сільського господарства. Органічні добрива, засоби боротьби з шкідниками рослин, засоби, що прискорюють або сповільнюють ріст рослин і розвиток плодів, – все це органічні речовини.

Сучасна органічна хімія – одна з найбільших областей природознавства. Виділення її в самостійний розділ хімічної науки спричинене великою кількістю та різноманіттям органічних сполук, суттєвою відмінністю їх реакційної здатності, а також виключною важливістю органічної хімії в житті людини та суспільства.

1.2. Роль вчених у створенні й розвитку органічної хімії

Є.Я. Берцеліус, шведський хімік (1808 р.) – вперше запропонував терміни «органічна хімія», «органічна речовина» для позначення хімії речовин, що утворюються лише в живих організмах за участю особливої «життєвої сили» (віталістичні погляди).

М. Фарадей, англійський учений (1825 р.) – виділив бензен із світильного газу.

Ф. Велер, німецький хімік (1828 р.) – вперше добув штучно (синтезував) органічну сполуку – сечовину.

М. Зінін, учений хімік (1832 р.) – синтезував анілін.

Е. Мітчерліх, німецький хімік (1819, 1821 рр.) – відкрив явища ізоморфізму і диморфізму, (1834 р.) – відкрив реакцію нітрування ароматичних сполук.

Г. Кольбе, німецький хімік (1845 р.) – синтезував оцтову кислоту.

М. Бертло, французький хімік (1854 р.) – одержав жири, гідратацією етилену добув етанол (1854 р.), добув бензен, фенол, нафтаген (1851 р.), синтезував мурашину кислоту (1862 р.), добув ароматичні вуглеводні на основі ацетилену (1866 р.).

Ю. Лібих, *Ф. Велер*, *Є.Я. Берцеліус* – створили першу теорію в органічній хімії – теорію радикалів, згідно якої органічні речовини складаються з радикалів.

Ш. Жерар, французький хімік (1853 р.) – створив теорію типів, яка лягла в основу класифікації органічних сполук за типами хімічних перетворень.

Ф. Кекуле, німецький хімік (1857 р.) – відкрив чотиривалентність атома Карбону.

Д.І. Менделєєв, учений хімік (1861 р.) – написав перший підручник з органічної хімії.

В.В. Марковніков, відомий хімік (1869 р.) – відкрив закономірність приєднання речовин до ненасичених вуглеводнів, (1880 р.) – досліджував склад нафти, (1883 р.) – відкрив циклопарафіни.

А. Купер, шотландський хімік (1858 р.) – відкрив здатність атома Карбону утворювати довгі ланцюги.

С.В. Лебедев, хімік (1928 р.) – добув синтетичний каучук.

О.М. Бутлеров (1861 р.) – теорія хімічної будови органічних сполук.

1.3. Основні положення теорії хімічної будови О.М. Бутлерова. Молекулярні і структурні формули

Для дальшого розвитку органічної хімії потрібна була нова, більш досконала теорія.

Створення такої теорії, що заклала наукові основи органічної хімії, належить видатному вченому хіміку О.М. Бутлерову.

Використавши відкриття німецького хіміка Ф. Кекуле про чотиривалентність атому Карбону та шотландського хіміка А. Купера про здатність атомів Карбону з'єднуватись у довгі ланцюги, Бутлеров створив теорію хімічної будови органічних сполук, основні принципи якої виклав у доповіді «Про теорію хімічної будови» на міжнародному з'їзді природознавців та лікарів у Шпейєрі 19 вересня 1861 р.

Суть теорії будови можна сформулювати у вигляді наступних положень:

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

2. Властивості речовин залежать не лише від того, які атоми та в якій кількості входять до складу її молекули, а й від того, в якій послідовності вони сполучені між собою, тобто від хімічної будови молекул.

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

безпосередньо зв'язані атоми. Взаємний вплив атомів, безпосередньо не зв'язаних, значно слабший.

4. Відмінність у будові за однакового складу та молекулярної маси зумовлює явище ізомерії.

5. Вивчаючи реакційну здатність речовини, можна встановити її будову, і навпаки, за будовою речовини можна судити про її властивості. Хімічну будову речовини можна виразити певною формулою.

Молекулярні й структурні формули

Теорія О.М. Бутлерова не тільки пояснювала будову молекул усіх відомих органічних сполук та їх властивості, а й дала можливість теоретично передбачувати існування невідомих і нових сполук, знаходити шляхи їх синтезу.

Подальшим розвитком теорії будови стало вчення про просторову будову молекул органічних сполук.

Розвиток теорії хімічної будови, стереохімічна гіпотеза Вант-Гофа та Ле-Беля.

Гіпотеза О.М. Бутлерова (1862 р.) про тетраедричну будову атому Карбону.

Розглянемо основні положення цієї теорії.

В основу теорії будови було покладено *валентність* елементів – важливу властивість атомів, яка характеризує їхню здатність до утворення хімічних зв'язків.

Згідно з теорією Бутлерова в молекулах речовин атоми сполучені один з одним у певній послідовності відповідно до їхньої валентності, тобто молекули мають точну хімічну будову.

О.М. Бутлеров припускав, що Карбон в органічних сполуках чотирьохвалентний, тобто може бути сполучений з чотирма іншими одновалентними атомами. При цьому атоми Карбону можуть сполучатися один з одним і з атомами різних елементів.

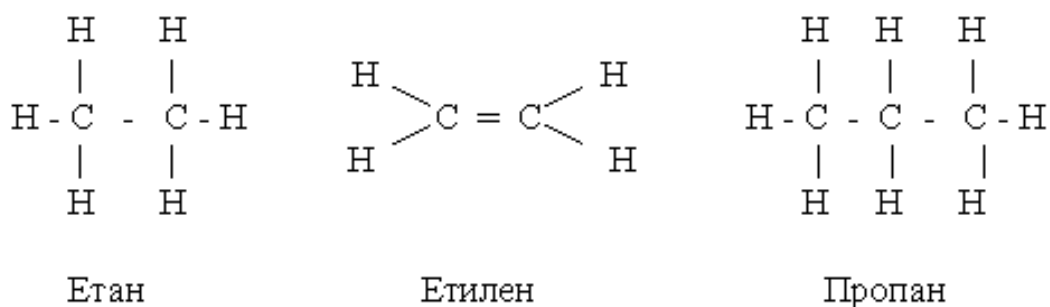
Дослідження будови атомів і природи хімічного зв'язку підтвердили ці припущення. Згідно з сучасними електронними уявленнями хімічний ковалентний зв'язок виникає за рахунок неспарених електронів атома. Так, атом Карбону при

утворенні органічної сполуки переходить з основного електронного стану в збуджений.

Чотири орбіталі атома Карбону, що містять неспарені електрони, дають змогу атому утворити чотири ковалентних зв'язки, тобто бути чотирьохвалентними у сполуках.

Хімічну будову молекул органічних речовин записують за допомогою *структурних формул*, у яких зазначають усі їх хімічні зв'язки між атомами, зв'язок зображають рисою. Згідно з електронною теорією одна риска в структурних формулах означає електронну пару, що сполучає атоми.

Так, структурні формули органічних сполук етану C_2H_6 , етилену C_2H_4 і пропану C_3H_8 мають такий вигляд:



Структурні формули сполук можна зображувати у спрощеній формі, вказуючи тільки зв'язки між атомами Карбону. Наприклад, формули етану, етилену і пропану можна записати так:



Такий запис широко використовується в органічній хімії.

Молекулярна (брutto-) формула показує, які атоми і в якій кількості входять у склад молекули. При складанні молекулярної формули передусім вказують число атомів Карбону і Гідрогену, а потім в алфавітному порядку (за *лат.* назвами елементів) число решти елементів, що входять до складу молекули.

На відміну від структурних формул, молекулярні формули не дають однозначної відповіді про будову речовини. Одній і тій самій молекулярній формулі можуть відповідати дві і більше сполук.

До створення теорії хімічної будови вважалося, що властивості сполук визначаються тільки їх складом. Це багато в чому правильне положення не могло

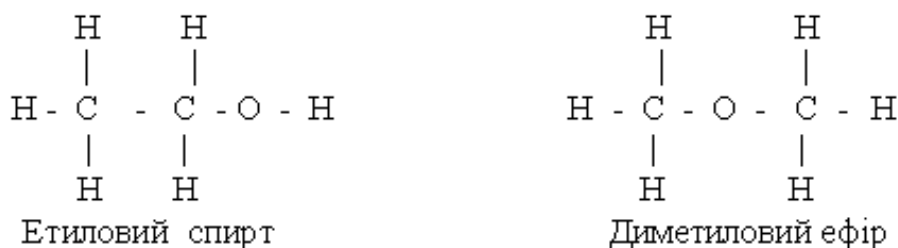
пояснити явища *ізомерії* – прояву різних властивостей речовинами, що мають однаковий склад. Такі речовини дістали назву *ізомерів*.

Наприклад, складу C_2H_6O відповідають дві органічні сполуки – етиловий спирт (етанол) і диметиловий ефір, які відрізняються за хімічними і фізичними властивостями. *Так*, етанол реагує з натрієм (при цьому виділяється водень), має температуру кипіння $78^\circ C$; диметиловий ефір з натрієм не реагує, кипить при температурі $-24^\circ C$.

О.М. Бутлеров показав, що властивості речовин залежать від хімічної будови молекул.

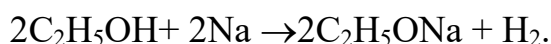
Отже, теорія О.М. Бутлерова пояснює явище ізомерії різним розміщенням атомів у молекулах.

У прикладі з речовинами складу C_2H_6O відмінність у їхніх властивостях зумовлено тим, що етиловий спирт і диметиловий ефір мають різну хімічну будову:



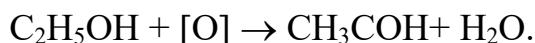
На підставі своєї теорії О.М. Бутлеров висловив припущення про існування деяких речовин. Так, він передбачив, що складу C_4H_{10} мусять відповідати дві речовини: нормальний бутан і ізобутан. Дійсно, ним був синтезований ізобутан, що підтвердило правильність теоретичних припущень.

Атоми в молекулах впливають один на одного, при цьому найбільш сильний взаємний вплив виявляється у сполучених безпосередньо атомів. *Наприклад*, до складу молекули етилового спирту входять шість атомів Гідрогену, проте лише один з них має досить високу рухливість і може бути заміщений на метал:



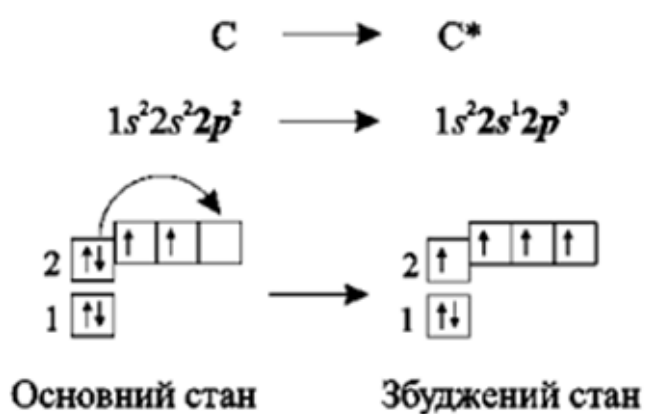
Рухливість одного атома Гідрогену пояснюється впливом сполученого з ним атома Оксигену. Цей атом Оксигену впливає і на найближчі атоми Карбону.

Наприклад, якщо окислювати дану речовину, то зміни відбуваються лише з атомом Карбону, який сполучений з Оксигеном:



1.4. Електронна будова атома Карбону. Гібридизація *s*- і *p*-орбіталей. Валентні стани атому Карбону

Розглянемо будову атому Карбону в основному та збудженому станах:



При збудженні основного стану атома Карбону відбувається перехід одного електрона з 2s-підрівня на 2p-підрівень (2p_z) з утворенням збудженого атома Карбону з чотирма неспареними електронами.

Відомо, що в більшості органічних сполук атом Карбону чотиривалентний і що в симетричній молекулі метану (CH₄) всі чотири зв'язки рівноцінні.

Для пояснення цього факту в органічній хімії було введено поняття про гібридизацію атомних орбіталей (Л. Полінг, Д. Слейтер, 1927-1934 рр.).

Гібридизація – це перекривання (перемішування) різних за природою атомних орбіталей (*s*, *p*) з утворенням гібридних атомних орбіталей:

- в гібридизації беруть участь атомні орбіталі, близькі за енергією та симетрією;

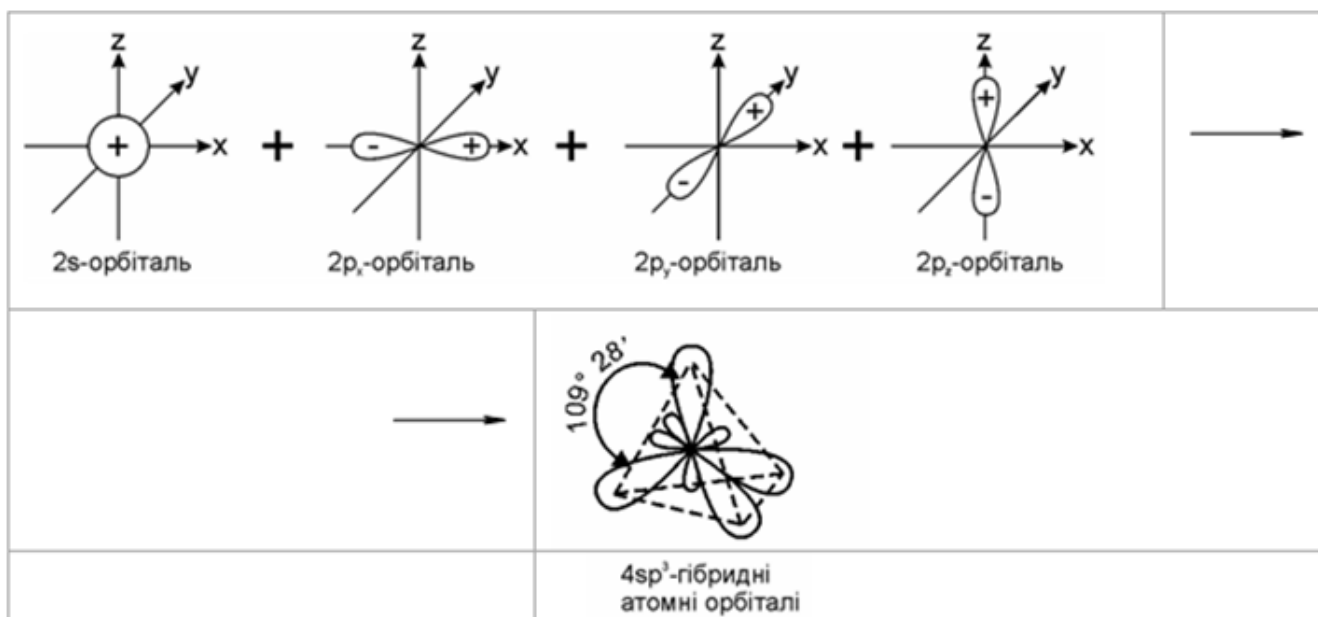
- гібридизовані атомні орбіталі беруть участь в утворенні лише σ-зв'язків, які завдяки ефективному перекриванню з іншими атомними орбіталями, утворюють міцні ковалентні зв'язки.

Атом Карбону в органічних сполуках може існувати в трьох валентних станах:

- перший валентний стан (sp^3 -гібридизація) характерний для алканів (насичених вуглеводнів);
- другий валентний стан (sp^2 -гібридизація) характерний для алкенів (ненасичених вуглеводнів);
- третій валентний стан (sp -гібридизація) характерний для алкінів (ненасичених вуглеводнів).

Графічно це можна показати так:

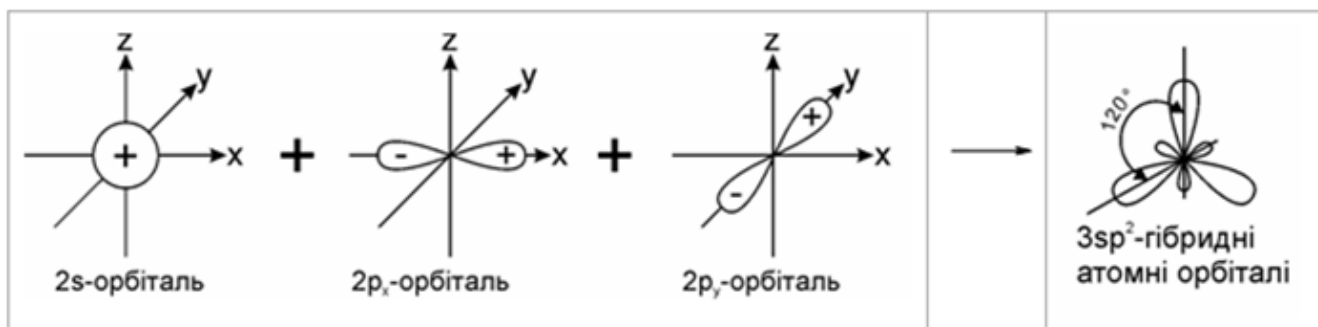
sp^3 -гібридизація



Атом Карбону в sp^3 -гібридному стані знаходиться в центрі правильного тетраедра з валентним кутом $109^{\circ}28'$.

Графічно утворення sp^2 -атомних гібридних орбіталей можна показати наступним чином:

sp^2 -гібридизація

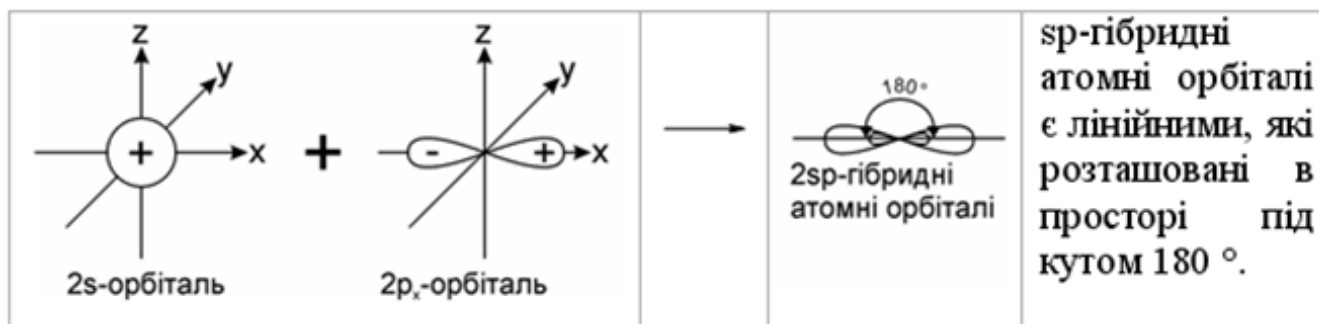


Утворені sp^2 -гібридні атомні орбіталі є тригональними (площинний трикутник) з валентним кутом 120° .

Негібридизована p -орбіталь розташована перпендикулярно до цієї площини. Така гібридизація характерна для сполук із подвійним зв'язком, наприклад етену. Подвійний зв'язок є сполученням, σ - та π -зв'язків.

Графічно утворення sp -атомних гібридних орбіталей можна показати наступним чином:

sp -гібридизація



Гібридизовані орбіталі розміщені лінійно під кутом 180°.

Дві негібридизовані p -орбіталі розташовані у взаємно перпендикулярних площинах і, перекриваючись бічними поверхнями, утворюють два π -зв'язки. Потрійний зв'язок являє собою сполучення одного σ - і двох π -зв'язків.

Така гібридизація характерна для сполук із потрійним зв'язком, наприклад етину.

Аналізуючи валентні стани атома Карбону в різних вуглеводнях, можна констатувати, що при переході в ряду sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридних орбіталей атома Карбону частка s -орбіталі (її внесок в загальну гібридну орбіталь) та електронегативність атома Карбону закономірно зростають, що суттєво впливає на хімічні властивості цих сполук в ряду алкани–алкени (*ethylenes*)–алкіни (*acetylene*), табл. 1.

Частка *s*-орбіталі та зміна електронегативності атома Карбону в різних гібридних (валентних) станах

Гібридний стан	sp^3	sp^2	sp
Внесок <i>s</i> -орбіталі в гібридні орбіталі, %	25	33	50
Електронегативність атома Карбону в наведених групах атомів, В	H ₃ C– 2,3–2,5	H ₂ C=CH– 2,9	HC≡C– 3,1–3,3

1.5. Взаємний вплив атомів у молекулі (приклади). Розподіл електронної густини в органічних молекулах. Індукційний ефект. Мезомерний ефект. Види мезомерних ефектів, приклади

Взаємний вплив атомів в органічних молекулах визначається розподілом електронної густини в молекулі та поляризованістю ковалентних зв'язків.

У молекулах органічних речовин під впливом наявних у них різних за своєю природою атомів або атомних груп відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв'язків двох ефектів:

- ✓ індукційного (по σ -зв'язку) та
- ✓ мезомерного (по π -зв'язку).

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ <p>н-бутан, $\mu=0$</p>	<p>В молекулі н-бутана у зв'язок С–Н практично не полярний, а симетричний розподіл електронної густини вказує на відсутність дипольного моменту.</p>
$\begin{array}{ccccccc} \delta^{++++} & \delta^{+++} & \delta^{++} & \delta^{+} & \delta^{-} & & \\ \text{H}_3\text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{Cl} \\ & 4 & 3 & 2 & 1 & & & & \\ & \text{1-хлорбутан, } \mu \neq 0 & & & & & & & \\ & \text{-I-ефект} & & & & & & & \end{array}$	<p>У випадку заміщення атома Гідрогену на більш електронегативний атом Хлору електронна густина зв'язку С→Сl зміщується до Хлору, тому Хлор має частковий електронегативний заряд (δ^-), а сусідній атом Карбону (δ^+). Це, в свою чергу, викликає перерозподіл електронної густини у ланцюгу С₁→С₂→С₃→С₄; при цьому частковий позитивний заряд на атомах Карбону зменшується у такій послідовності:</p> $\delta^+ > \delta^{++} > \delta^{+++} > \delta^{++++}$

Індукційний ефект – це зміщення електронної густини σ -зв'язку в напрямку більш електронегативного атома (\pm I-ефект).

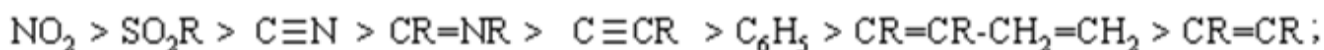
Практично дія індуктивного ефекту «затухає» на третьому атомі Карбону. Відносно *n*-бутил-радикалу атом Хлору, який притягує до себе електронну пару, проявляє –I-ефект.

Такий же –I-ефект будуть мати наступні замісники (акцептори електронів):

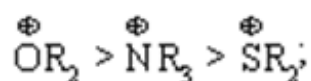
– всі атоми галогенів: $F > Cl > Br > I$

(галогени наведено в послідовності зменшення їх –I-ефекту);

– всі ненасичені замісники, –I-ефект яких зменшується по мірі зменшення ступеню ненасиченості:



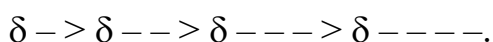
– групи атомів з повним позитивним зарядом на атомі, сполученому з атомом Карбону:



– групи атомів з семіполярним зв'язком $-C-NO_2$, а також з подвійними зв'язками $CR=O > CR=NR$.

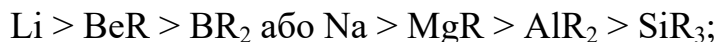
$\begin{array}{ccccccc} \delta- & \delta- & \delta- & \delta- & \delta+ \\ H_3C & \leftarrow CH_2 & \leftarrow CH_2 & \leftarrow CH_2 & \leftarrow Li \\ \text{бутиллітій, } \mu \neq 0 \\ \text{+I-ефект} \end{array}$	<p>У випадку заміщення атома Гідрогена на більш електропозитивний атом Літію електронна густина зв'язку $C \leftarrow Li$ зміщується до атома Карбону, тому Літій має частковий позитивний заряд ($\delta+$), а сусідній атом Карбону ($\delta-$).</p>
---	---

При цьому перерозподіл електронної густини у ланцюгу $C1 \rightarrow C2 \rightarrow C3 \rightarrow C4$ (із її збільшенням) принципово не відрізняється від раніше розглянутого прикладу із 1-хлорбутаном; частковий позитивний заряд на атомах Карбону збільшується у такій послідовності:

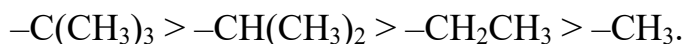


Таким чином, відносно *n*-бутил-радикалу атом Літію, який віддає електронну пару, проявляє +I-ефект. Такий же +I-ефект будуть мати наступні замісники (донори електронів):

– елементи з меншою електронегативністю, ніж атом Карбону:



– алкільні групи в наступній послідовності зменшення їх +I-ефекту:



Мезомерний ефект (ефект спряження) – це зміщення електронної густини по π -зв'язку в напрямку більш електронегативного атома або групи атомів, (\pm M-ефект).

У залежності від того, які електрони (електронні орбіталі) приймають участь в спряженні, розрізняють: π - π -спряження (перекривання двох π -орбіталей); p - π -спряження (перекривання p - і π -орбіталі) та σ - π -спряження (перекривання σ -орбіталі зв'язку C–H і π -орбіталі) (табл. 1.12).

У випадку π - π - та p - π -перекривання маємо ефект спряження (кон'югації), а у випадку σ - π -спряження – ефект надспряження (гіперкон'югації).

При передачі впливу по мезомерному ефекту (на відміну від індукційного) найбільш характерним є те, що перерозподіл електронної густини проходить практично по всьому ланцюгу спряження.

Зміщення електронної густини у випадку мезомерного ефекту позначається зігнутою (дугоподібною) стрілкою.

Мезомерний ефект називають позитивним (+M-ефект), якщо атоми або групи атомів віддають електронну густину π -зв'язку (тобто являються донорами електронів).

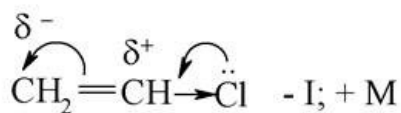
При цьому +M-ефект виявляють:

– атоми або групи атомів, які мають на атомі, який безпосередньо сполучений з подвійним зв'язком, одну або декілька неподілених електронних пар: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (порядок наведено в послідовності зменшення +M-ефекту), а також $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ групи;

– атоми або атомні групи, які мають негативні заряди: –O–.



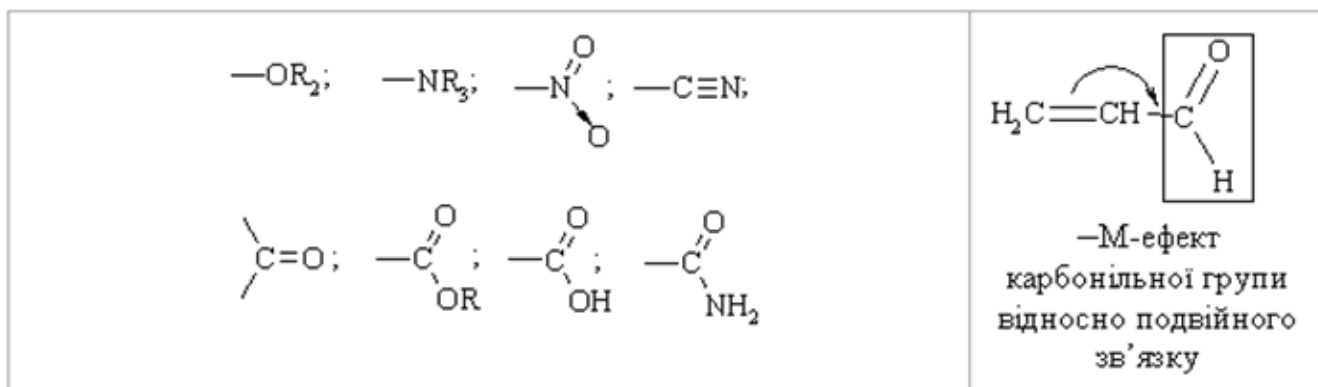
акріловий альдегід
(π, π -спряження)



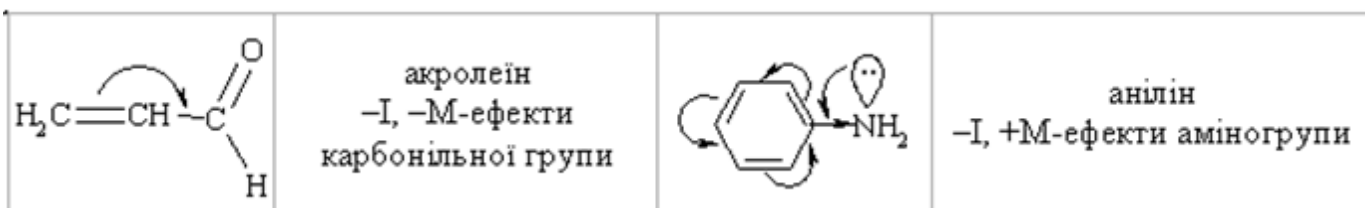
хлоретан
(p, π -спряження)

Мезомерний ефект називають негативним (–M-ефект), якщо атоми або групи атомів приймають електронну густину від π -зв'язку (тобто являються акцепторами електронів).

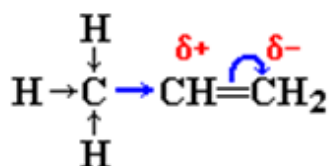
При цьому –M-ефект виявляють замісники, які приймають («стягують») на себе електронну густину:



У багатьох випадках маємо сумісний вплив мезомерного та індукційного ефектів, які можуть співпадати або ні:



Мезомерний ефект – розподіл електронної густини в молекулі пропену:



1.6. Класифікація органічних сполук

Сучасна класифікація органічних сполук базується на теорії хімічної будови. В основу класифікації покладено особливості будови карбонового ланцюга вуглеводнів. Залежно від будови карбонового ланцюга всі органічні сполуки поділяються наступним чином:



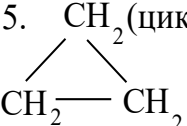
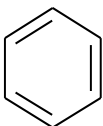
Приклади:

1. **Насичені** (алкани): CH_4 (метан); C_2H_6 (етан).

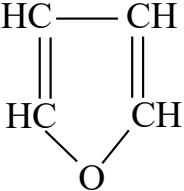
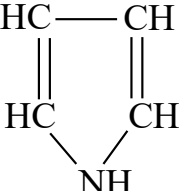
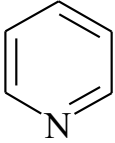
2. **Ненасичені:**

- етиленові (алкени): $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (етен, етилен); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (пропен, пропілен);
- ацетиленові (алкіни): $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (етин, ацетилен); $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (бут-1-ин);
- дієнові (алкадієни): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бута-1,3-дієн).

3. **Карбоциклічні:**

- аліциклічні: 5. CH_2 (циклопропан) 
- ароматичні: 6. C_6H_6 або  (бензен)

4. **Гетероциклічні:**

7.  (фуран);  (пірол);  (піридин)

Для кожного із наведених класів органічних сполук прийнято окрему класифікацію залежно від наявності тих або інших функціональних груп, які визначають їх хімічні властивості.

Органічні сполуки залежно від складу і будови поділяють на *класи*.

Класи органічних сполук одержують при заміні атомів Гідрогену в молекулах вуглеводнів на інші атоми або групи атомів, так звані *функціональні групи*. Функціональні групи визначають типові хімічні властивості сполук цих класів.

Найважливіші класи органічних сполук та їх функціональні групи наведено в табл. 2:

Таблиця 2

Функціональна група	Клас сполук	Приклад
1. Галогени –Hal (–F, –Cl, –Br, –I)	Галогенопохідні	C ₂ H ₅ Cl (хлоретан); C ₆ H ₅ Br (бромбензен)
2. Гідроксильна –OH (гідроксил)	Спирти, феноли	C ₂ H ₅ OH (етанол); C ₃ H ₇ OH (пропанол-2); C ₆ H ₅ OH (фенол)
3. Етерна –OR	Етери (прості ефіри)	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ (діетиловий етер); C ₆ H ₅ OCH ₃ (метилфеніловий етер)
4. Естерна –COOR	Естери (складні ефіри)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (етилетаноат, етиловий естер оцтової кислоти)
5. Карбонільна >C=O (карбоніл) – альдегідна –COH – кетогрупа –COR'	Альдегіди Кетони	CH ₃ COH (оцтовий альдегід) CH ₃ COCH ₃ (диметилкетон, ацетон)
6. Карбоксильна –COOH (карбоксил)	Карбонові кислоти	CH ₃ COOH (оцтова кислота); HOOC–COOH (щавлева кислота)
7. Нітрогрупа –NO ₂	Нітропохідні	CH ₃ NO ₂ (нітрометан)
8. Тіогрупа >C=S (тіоніл) – тіоальдегідна –CSH – тіокетогрупа –CSR'	Тіоальдегіди Тіокетони	CH ₃ CSH (тіооцтовий альдегід) CH ₃ CSCH ₃ (диметилтіокетон)

Продовження табл. 2

9. Аміногрупа: – (первинна) –NH ₂ – (вторинна) >NH – (третинна) >N–	Первинні аміни Вторинні аміни Третинні аміни	CH ₃ CH ₂ –NH ₂ (етиламін) (CH ₃) ₂ NH (диметиламін) (CH ₃) ₃ N (триметиламін)
---	--	---

10. Нітрозогрупа –N=O	Нітрозосполуки	CH ₃ N=O (нітрозометан); C ₆ H ₅ N=O (нітробензен)
11. Тіольна група –SH (<i>меркапто-</i>)	Тіоспирти, тіофеноли	C ₂ H ₅ SH (етилмеркаптан, етантиол); C ₂ H ₄ (SH) ₂ (1,2-етандитіол)
12. Нітрильна –C≡N (<i>ціанідна</i>)	Нітрили	CH ₃ –C≡N (ацетонітил)
13. Азогрупа –N=N–	Азосполуки	C ₆ H ₅ –N=N–C ₆ H ₅ (азобензен)
14. Іміногрупа –CH=NH	Іміносполуки	CH ₂ =NH (метанімін)
15. Сульфогрупа –SO ₂ OH (<i>сульфонова група</i>)	Сульфоокислоти	C ₆ H ₅ –SO ₃ H (бензенсульфоокислота)

Поряд з речовинами, які мають одну функціональну групу, існують сполуки, молекули яких містять кілька однакових або різних функціональних груп.

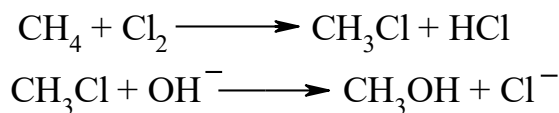
Такі сполуки називаються *сполуками зі змішаними функціями*.

1.7. Класифікація органічних реакцій

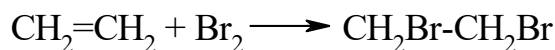
Реакції органічних речовин класифікують за напрямленістю реакцій та за їх механізмом.

1. Класифікація реакцій за (направленістю) напрямком протікання

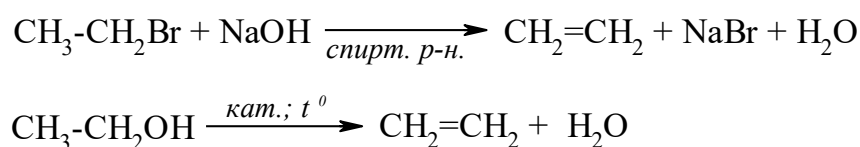
1. Реакції заміщення (*S-реакції*) – це елементарні або багатостадійні реакції, в яких один атом або група атомів у молекулі заміщуються іншим атомом або групою атомів:



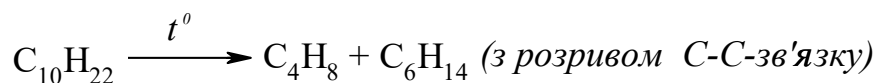
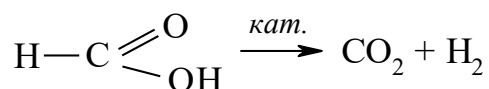
2. Реакція приєднання (*A-реакції*) – це реакції, в результаті яких з двох або трьох реагуючих молекул утворюється один продукт реакції:



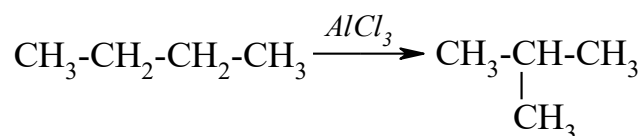
3. Реакції відщеплення (*елімінування; E-реакції*) – це реакції, в результаті яких утворюються нові речовини, що містять кратні зв'язки. Вони є зворотні реакціям приєднання:



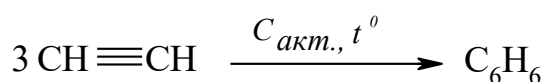
4. Реакції розкладу (крекінг) – ці реакції приводять до утворення нових речовин більш простої будови в результаті розкладу вихідної сполуки:



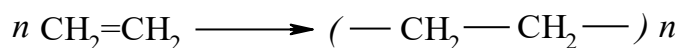
5. Реакції ізомеризації – це реакції перегрупування, в яких речовини перетворюються на свої ізомери, що мають однаковий склад але різну будову:



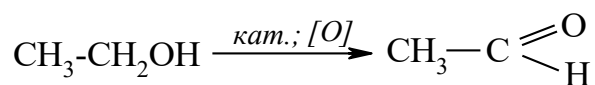
6. Реакції циклізації – це реакції утворення з аліциклічних речовин циклічних:



7. Реакції полімеризації – в результаті приєднання один до одного простих речовин (мономерів) утворюється нова речовина іншої будови з більшою молекулярною масою (полімер):



8. Реакції окиснення – окиснення вихідної речовини киснем повітря в присутності *кат.* або окиснювачем з утворенням нової речовини:



II. Класифікація реакцій за механізмами (за типом розриву ковалентного зв'язку або за характером реагуючих часток)

Однак органічні реакції зручніше класифікувати за їх механізмами. Під *механізмом* хімічної реакції розуміють шлях, який приводить до розриву старого хімічного зв'язку і утворення нового хімічного зв'язку.

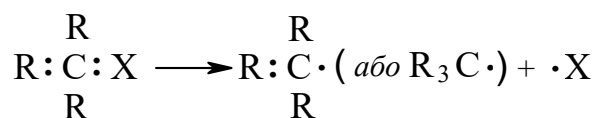
Класифікація реакцій за механізмом реакції:

Можливі два головних типи розриву ковалентних зв'язків: гомолітичний і гетеролітичний.

Розглянемо їх на прикладі ковалентно побудованої сполуки R_3C-X (де R – вуглеводневі радикали, або інші частини органічної молекули; X – атоми Hal, H, OH, NO₂...). Реакції *розриву* хімічного зв'язку супроводяться в основному *поглинанням теплоти і збільшенням об'єму* системи, а реакції *утворення* нових зв'язків – *виділенням теплоти і зменшенням об'єму*.

1. Гомолітичні (радикальні) реакції – реакції, що супроводжуються гомолітичним розривом хімічних зв'язків з утворенням *вільних радикалів* (частинок або атомів, які мають по одному неспареному електрону, та не мають заряду).

При гомолітичному розриві зв'язку C–X у молекулах R_3C-X відбувається «симетричне» роз'єднання пари електронів ковалентного зв'язку так, що один електрон залишається біля атома Карбону, а другий переходить до частинки X:



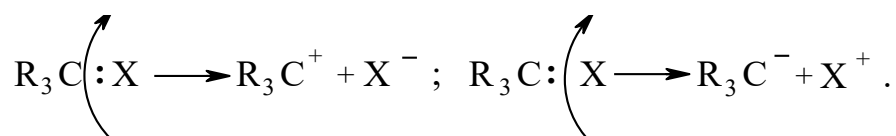
Вільні радикали мають високу реакційну здатність, велику спорідненість до електрона і виявляють електрофільні властивості.

Гомолітичними (радикальними) реакціями можуть бути реакції заміщення (S_R) і реакції приєднання (A_R).

2. Гетеролітичні (іонні) реакції – реакції, що супроводжуються гетеролітичним розривом хімічних зв'язків з утворенням заряджених частинок (*катіонів та аніонів*).

Гетеролітичний розрив зв'язку відбувається «несиметрично». При цьому в молекулі R_3C-X розрив σ -зв'язку C–X може відбуватися з переходом пари електронів до атома Карбону або до частинки X.

Якщо пара електронів перейшла до X, то утворюється *карбокатион* R_3C^+ , а якщо до атома Карбону, то утворюється *карбоаніон* R_3C^- :

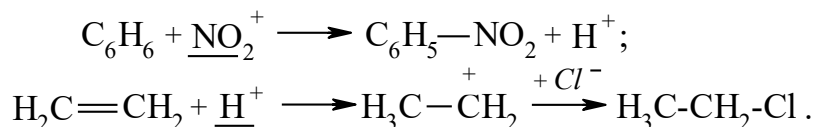


Карбокатиони є найсильнішими електрофілами.

Електрофіли або електрофільні реагенти (від лат. *electrophil* – той, що любить електрони) – це частинки, які мають повний або частковий позитивний заряд (вакантну зв'язуючу орбіталь або дефіцит електронів) і тому є акцептором електронів.

Електрофіли: R_3C^+ ; H^+ ; Hal^+ ; NO_2^+ ; SO_3H^+ та інші.

Електрофіли вступають у реакції заміщення і приєднання (S_E , A_E -реакції):



Карбоаніони – це органічні аніони, які мають парне число електронів або вільну пару електронів на тривалентному атомі Карбону.

Карбоаніони є одними з найсильніших нуклеофілів.

Нуклеофіли або *нуклеофільні реагенти* (від лат. *nucleophilic* – той, що любить ядро) – аніони або молекули з вільними парами електронів, які мають спорідненість до електрофілів або до позитивно зарядженого центра субстрату і намагаються з ним сполучатися.

Нуклеофілами є основи Льюїса: R_3C^- ; H_3CO^- ; $C_2H_5O^-$; $C_6H_5O^-$; HO^- ; CN^- ; NH_2^- ; Hal^- ; нейтральні молекули з вільними парами електронів: $:NH_3$; $:NH_2-Alk$; H_2O ; C_2H_5OH тощо.

Нуклеофіли вступають в реакції заміщення (S_N -реакції):



III. Класифікація реакцій за стадією, яка визначає швидкість реакції

Швидкість всієї реакції визначається найбільш повільною стадією. В залежності від того, скільки частинок приймає участь в цій стадії, розрізняють:

1. мономолекулярні реакції (в найбільш повільній стадії приймає участь одна частинка);
2. бімолекулярні реакції (дві частинки);
3. реакції вищої молекулярності або полімолекулярні (три і більше частинок).

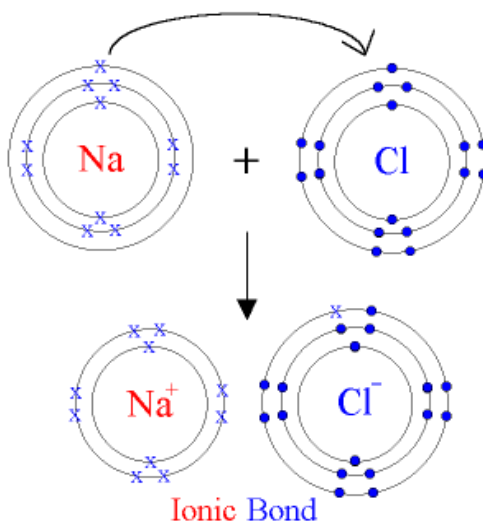
1.8. Основні типи хімічного зв'язку

Хімічний зв'язок – об'єднання двох атомів в результаті їх ядерно-електронної взаємодії.

Типи хімічних зв'язків:

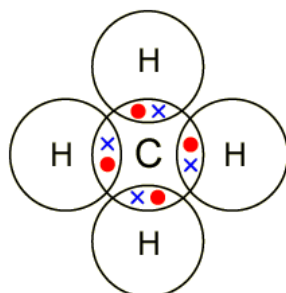
- ✓ іонний,
- ✓ ковалентний,
- ✓ водневий,
- ✓ металічний,
- ✓ ван-дер-Ваальсівський

Іонний зв'язок – зв'язок, який утворюється внаслідок електростатичної взаємодії між двома іонами при переході електронів від одного атома до іншого.

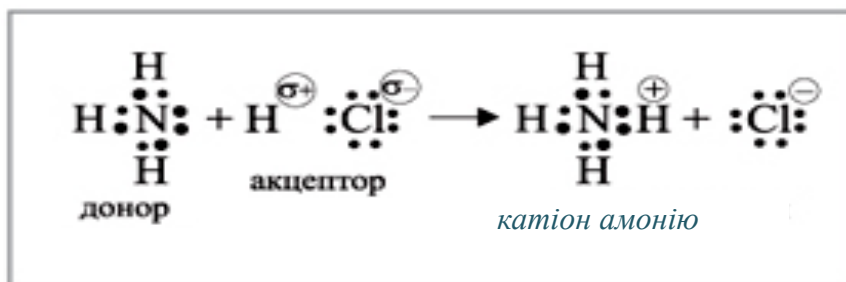


Ковалентний зв'язок – зв'язок, який утворюється між атомами

- внаслідок узагальнення їх зовнішніх валентних електронів;
- шляхом перекривання АО, що супроводжується зменшенням енергії молекули, і локалізований у просторі між атомами – учасниками зв'язку.

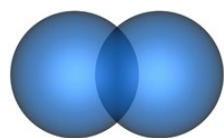


Донорно-акцепторний зв'язок – різновид ковалентного зв'язку, який утворюється внаслідок взаємодії пари електронів атома-донора та вільної орбіталі атома акцептора.



σ-Зв'язок здійснюється при перекриванні АО вздовж лінії, що сполучає центри атомів: результат осьового перекривання $2sp^2$ -АО сусідніх атомів Карбону при утворенні C–C зв'язку, і результат осьового перекривання $2sp^2$ -АО атома Карбону та 1s-АО атома Гідрогену при утворенні C–H зв'язку.

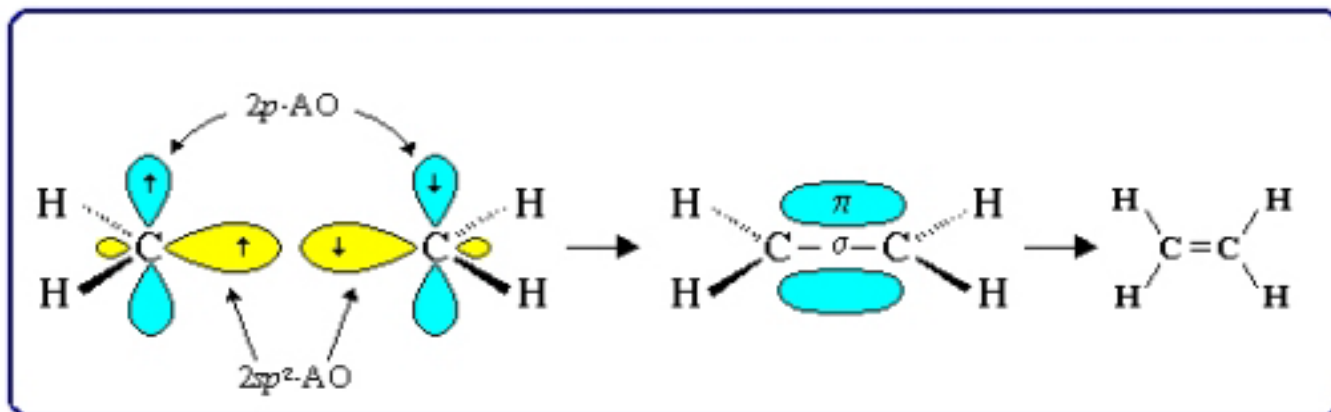
π-Зв'язок виникає при перекриванні АО по обидва боки від лінії, що сполучає центри атомів (результат бокового перекривання 2p-АО сусідніх атомів Карбону).

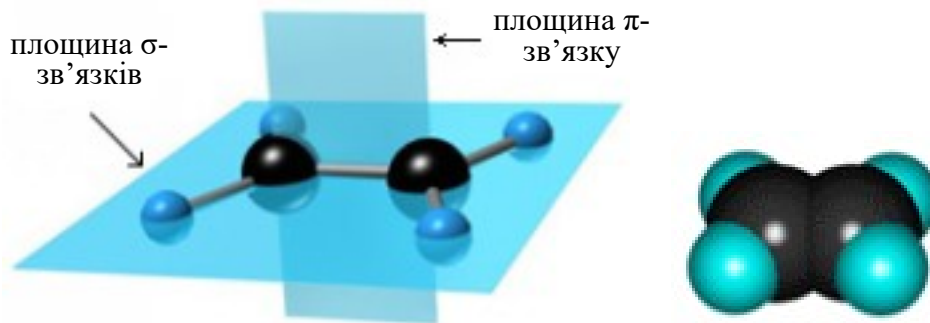


σ-зв'язок між s-АО

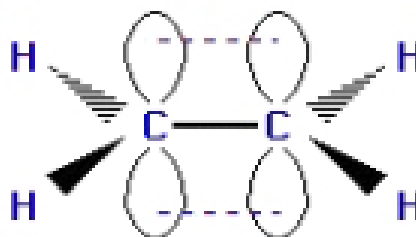


π- зв'язок між p-АО

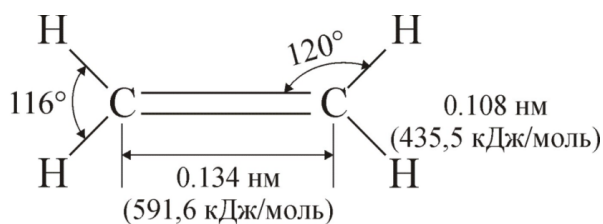




Масштабна модель молекули етену



Атомно-орбітальна модель молекули етену



Характерні особливості σ - та π -зв'язків

1. σ -Зв'язок міцніший, ніж π -зв'язок, що обумовлено більш ефективним осьовим перекриванням АО при утворенні σ -МО, а також розміщенням σ -електронів між ядрами:

$$E_{C-C} \text{ (для етану)} = 331,2 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{C=C} \text{ (для етену)} = 591,6 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta E = 260,4 \text{ кДж/моль}.$$

2. По σ -зв'язках можливим є *внутрішньомолекулярне обертання* атомів без розриву зв'язку. **Вільне обертання по подвійному ($\sigma+\pi$) зв'язку неможливе без розриву π - зв'язку!**

3. Електрони на π -МО, знаходячись поза між'ядерним простором, є більш рухливими, ніж σ -електрони. Тому π -зв'язок значно легше поляризується, ніж σ -зв'язок.

Характеристики ковалентного зв'язку:

- ✓ довжина,
- ✓ енергія,
- ✓ просторова напрямленість,
- ✓ полярність,
- ✓ поляризованість.

Довжина зв'язку – відстань між ядрами атомів, що його утворили.

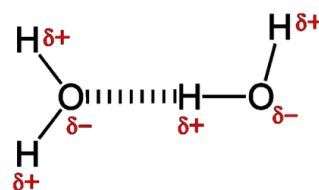
Енергія зв'язку – енергія, необхідна для гомолітичного розриву зв'язку на радикали або атоми.

Просторова напрямленість зв'язку – розташування зв'язків у просторі між атомами у молекулі згідно з електронними конфігураціями АО, які їх утворюють.

Полярність зв'язку – зміщення електронної густини зв'язку до одного з атомів, що обумовлено різницею електронегативностей.

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

Водневий зв'язок – зв'язок, який утворюється між атомом гідрогену та сильноелектронегативним атомом внаслідок їх електростатичної взаємодії і частково донорно-акцепторної взаємодії.



РОЗДІЛ 2

АЛІФАТИЧНІ ТА АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Тема 2. Ациклічні сполуки аліфатичного ряду

Вуглеводні – найпростіші органічні сполуки, що складаються з двох елементів – Карбону і Гідрогену.

Найпростішими є вуглеводні з відкритим, незамкненим карбон-карбоним ланцюгом, їх називають ациклічними. За характером зв'язків між атомами Карбону ациклічні вуглеводні поділяють на насичені і ненасичені.

2.1. Алкани

Насиченими називають такі вуглеводні, атоми Карбону в молекулах яких сполучені між собою простими (одинарними) σ -зв'язками. Всі інші одиниці валентності атомів Карбону у цих сполуках зайняті (насичені) атомами Гідрогену. Атоми Карбону в молекулах насичених вуглеводнів перебувають у першому валентному стані, тобто в стані sp^3 -гібридизації.

Насичені вуглеводні називають ще *алканами* або *парафінами*. Парафінами ці органічні сполуки називають тому, що довгий час їх вважали малореакційноздатними (від лат. *parum* – мало, і *affinis* – має спорідненість).

2.1.1. Гомологічний ряд, номенклатура, ізомерія

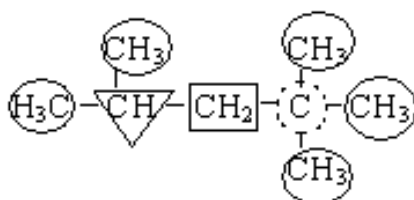
Насичені вуглеводні утворюють ряд сполук з загальною формулою C_nH_{2n+2} ($n=1,2,3,4\dots$). Найпростішою сполукою цього ряду є метан CH_4 . Тому ряд цих сполук називають ще рядом метанових вуглеводнів. Сполуки ряду метану мають подібні будову і властивості.

Такий ряд сполук, представники якого мають близькі хімічні властивості і характеризуються закономірною зміною фізичних властивостей, мають однотипну структуру і відрізняються один від одного на одну або кілька $-CH_2-$ груп, називається гомологічним рядом. Група $-CH_2$ називається *гомологічною різницею*, а окремі члени цього ряду – *гомологами*.

Гомологічний ряд алканів та відповідних одновалентних радикалів

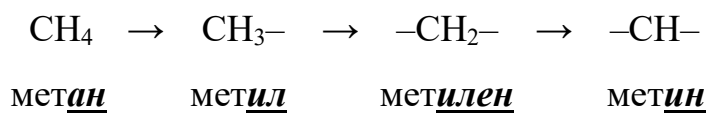
<i>Назва алкану</i>	<i>Формула</i> C_nH_{2n+2}	<i>Назва радикалу</i> <i>(алкїлу)</i>	<i>Формула</i> C_nH_{2n+1}
метан	CH ₄	метил	CH ₃ –
етан	C ₂ H ₆	етил	C ₂ H ₅ –
пропан	C ₃ H ₈	пропіл	C ₃ H ₇ –
бутан	C ₄ H ₁₀	бутил	C ₄ H ₉ –
пентан	C ₅ H ₁₂	пентил	C ₅ H ₁₁ –
гексан	C ₆ H ₁₄	гексил	C ₆ H ₁₃ –
гептан	C ₇ H ₁₆	гептил	C ₇ H ₁₅ –
октан	C ₈ H ₁₈	октил	C ₈ H ₁₇ –
нонан	C ₉ H ₂₀	ноніл	C ₉ H ₁₉ –
декан	C ₁₀ H ₂₂	децил	C ₁₀ H ₂₁ –

Атоми Карбону в молекулах органічних сполук поділяють на первинні, вторинні, третинні і четвертинні. Атом Карбону, який безпосередньо сполучений тільки з одним сусіднім карбоновим атомом, називається первинним; атом Карбону, сполучений з двома сусідніми атомами Карбону, – вторинний. Якщо атом Карбону безпосередньо сполучений з трьома або чотирма атомами Карбону, то такі атоми Карбону називаються відповідно третинними або четвертинними.



Якщо від молекули алкану відняти один атом Гідрогену, то утвориться частинка, яка називається одновалентним радикалом.

Одновалентні радикали мають один неспарений електрон. Якщо від молекули алкану відняти два атоми Гідрогену, то утвориться двовалентний радикал; при відніманні трьох атомів Гідрогену – утвориться тривалентний радикал.



2.1.2. Номенклатура алканів

Хімічна номенклатура – це правила складання формул і назв речовин.

Для органічних речовин є прийнятими

- історична (тривіальна);
- раціональна (радикальна);
- систематична (міжнародна) номенклатури.

Згідно правил систематичної номенклатури назву вуглеводню дають таким чином:

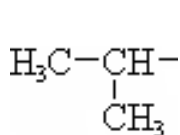
1. Вибирають основний – найдовший і найскладніший (який має найбільше число відгалужень – бічних радикалів) карбоновий ланцюг.

2. Нумерують атоми Карбону основного ланцюга. Нумерацію здійснюють послідовно з того кінця, який дає радикалу найменший номер.

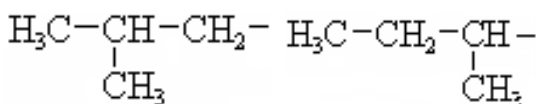
3. Називають вуглеводневі радикали, які утворюють бічні ланцюги (в алфавітному порядку). Перед назвою радикала ставлять цифру – номер атома Карбону головного ланцюга, біля якого знаходиться даний радикал.

4. Називають вуглеводень основного пронумерованого Карбонового ланцюга (алкану).

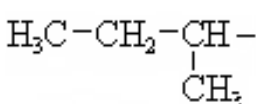
Для кількох розгалужених радикалів зберігають такі назви:



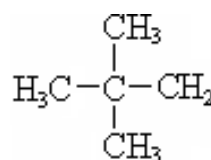
ізопропіл-



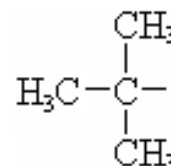
ізобутил-



втор.бутил-



трет.бутил-



неопентил-

Аналогічно: *ізопентил*; *трет.пентил*; *ізогексил*.

За раціональною номенклатурою насичені вуглеводні розглядають як похідні метану, в молекулі якого один або кілька атомів Гідрогену заміщені на радикал.

Назву утворюють таким чином:

- називають за ступенем складності всі радикали, які знаходяться біля атома Карбону з найбільшою кількістю замісників;

- додають основу назви вуглеводню за цією номенклатурою – слово «метан».

2.1.3. Ізомерія алканів

1. Структурна ізомерія:

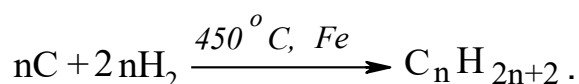
- карбонового ланцюга; тобто ізомерія пов'язана з розгалуженням карбонового ланцюга.

2. Поворотна ізомерія (конформаційна): затінена (заслонена) та загальмована конформації.

2.1.4. Методи одержання алканів

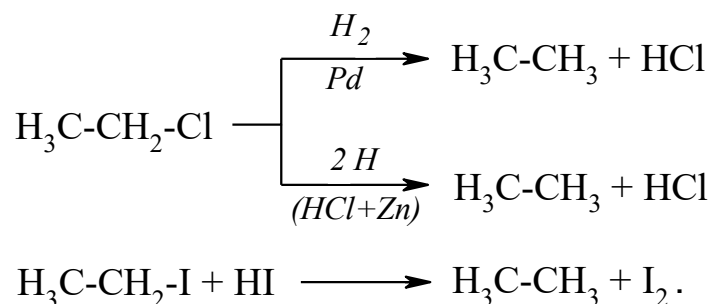
Для добування насичених вуглеводнів використовують природні джерела (газ, нафту, вугілля, віск, торф, деревину тощо).

Багато вуглеводнів можна одержати гідруванням вугілля. Для цього його змішують і нагрівають з важкими маслами і *kat* (Fe):

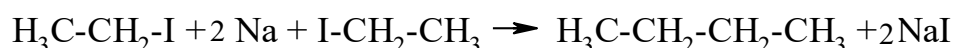


З синтетичних методів добування алканів найбільше значення мають такі:

1. Відновлення галогенопохідних насичених вуглеводнів воднем при наявності *kat*, атомами Гідрогену в момент виділення або йодоводнем:

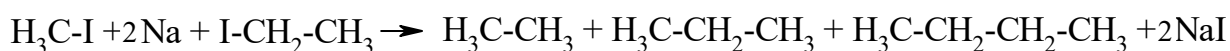


2. Взаємодія галогенопохідних алканів з металічним натрієм (реакція Вюрца):

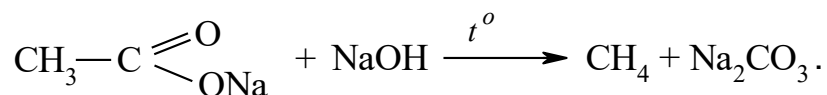


Шоригін довів, що при дії на галогенопохідні насичених вуглеводнів металічного Na як проміжні продукти утворюються натрійорганічні сполуки, які потім взаємодіють з галогеналкілами.

Якщо в реакцію з метал. Na вводити галогенопохідні різних вуглеводнів, то в результаті реакції утворюється суміш насичених вуглеводнів:

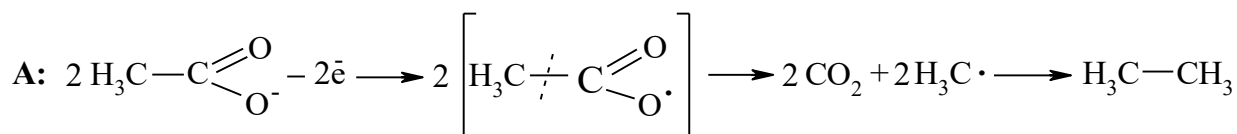


3. Сплавлення солей карбонових кислот з лугами (синтез Дюма):



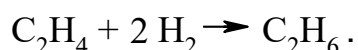
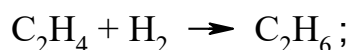
4. Електроліз водних розчинів Na (або K) солей карбонових солей (реакція Кольбе):

На аноді відбувається утворення вуглеводнів, а на катоді утворюється водень і гідроксид відповідного лужного металу :

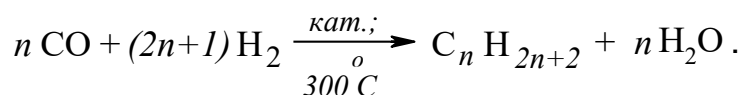


К: H_2 ; KOH (NaOH).

5. Гідрування ненасичених вуглеводнів (етиленових або ацетиленових) в присутності *кат*:



6. Синтез алканів (до C_{11}) з карбон (II) оксиду і водню. Як каталізатор використовують залізо-кобальтову суміш або кобальт-торій-магнієву:



2.1.5. Фізичні властивості

Фізичні властивості алканів визначаються їхнім складом і будовою.

Вуглеводні $\text{C}_1\text{--C}_4$ за звичайних умов – газоподібні;

$\text{C}_5\text{--C}_{16}$ – рідини;

вище C_{16} – тверді речовини.

Температура кипіння і плавлення послідовно збільшуються зі збільшенням маси молекули алканів.

Густина насичених вуглеводнів < від густини води і зростає із збільшенням молекул. маси алкану.

Газоподібні і тверді вуглеводні – не мають запаху. Рідкі вуглеводні мають характерний запах бензину і гасу.

Алкани – сполуки неполярні і важко поляризуються. Вони практично не розчиняються у воді, але добре розчинні у більшості неполярних органічних розчинників. Рідкі вуглеводні – добрі розчинники.

2.1.6. Хімічні властивості алканів

Хімічні властивості насичених вуглеводнів зумовлені наявністю в їхніх молекулах атомів С і Н, та зв'язків С—Н та С—С. Всі зв'язки ковалентні, міцні, (σ -зв'язки), що утворюються за рахунок перекривання sp^3 -гібризованих орбіталей атома Карбону і s -орбіталей атомів Гідрогену:

– у CH_4 : чотири sp^3-s (С-Н) ковалентні зв'язки утворені за рахунок перекривання чотирьох sp^3 -гібризованих орбіталей атома Карбону і s -орбіталей чотирьох атомів Гідрогену;

– у C_2H_6 : $1sp^3-sp^3$ (С-С) і $6sp^3-s$ (С-Н) ковалентні зв'язки.

Висока енергія зв'язків С—С (350 кДж/моль) і С—Н (~420 кДж/моль) зумовлює низьку реакційну здатність алканів при кімнатній температурі.

Так, алкани не знебарвлюють бромної води, розчину $KMnO_4$, не взаємодіють з кислотами і лугами, не реагують з окислювачами, з активними металами; не мають здатності приєднувати водень, галогени та інші реагенти.

Хімічні реакції алканів можуть відбуватись за рахунок розриву зв'язків С—С або С—Н.

Залежно від будови алкану і умов реакції зв'язок С—Н (як малополярний) може розриватися як гомолітично, так і гетеролітично. Але гомолітичне розщеплення потребує менше енергії, тому переважає. Тому для насичених вуглеводнів більш характерними є реакції, які відбуваються за радикальним механізмом, та із розщепленням С—Н-зв'язків, оскільки вони більше доступні для реагентів.

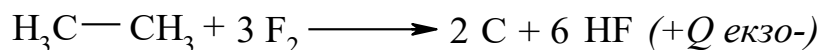
Реакції заміщення

1. Взаємодія з галогенами:

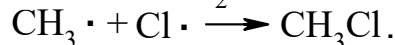
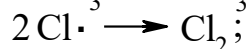
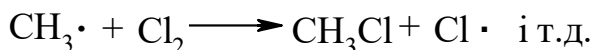
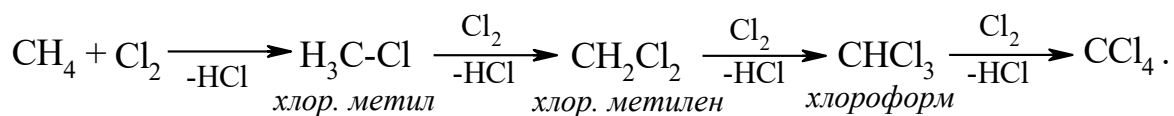
Радикально-ланцюговий характер, S_R;

Швидкість галогенування алканів зменшується в ряду: F>Cl>Br>I.

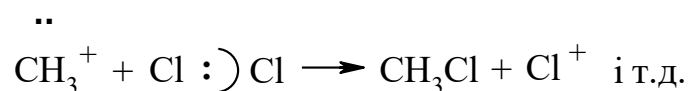
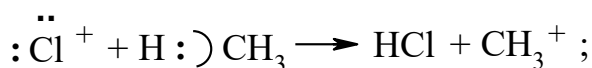
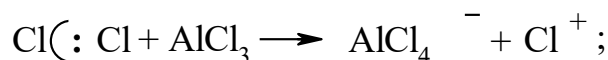
Реакція з F супроводжується вибухом і руйнуванням молекул вуглеводнів:



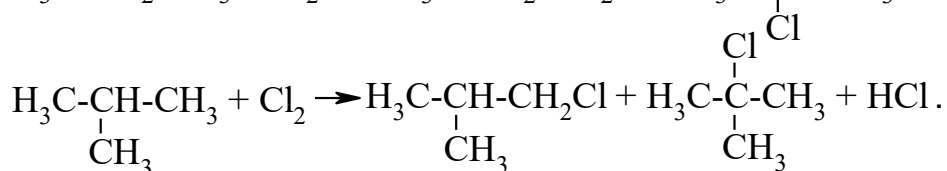
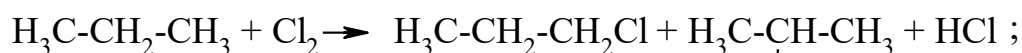
Активно алкани взаємодіють з хлором: при звичайній температурі при дії УФ-світла:



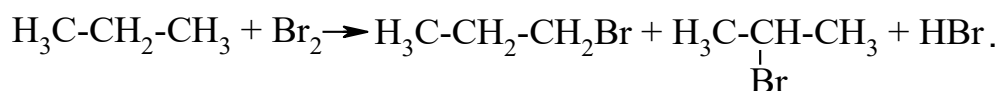
Якщо хлорування алканів ведуть при наявності каталізаторів (AlCl₃), то реакція йде за ланцюговим іонним електрофільним механізмом (S_E):



При хлоруванні гомологів метану, в молекулах яких крім первинних є вторинні, третинні атоми С може утворюватись кілька ізомерних продуктів заміщення:



Бромування: легко – на світлі, при нагріванні; швидкість менша ніж хлорування; механізм – ланцюговий, радикальний:



Бромування – селективне (вибіркове) порівняно з хлоруванням (т.б. заміщення більший % більш заміщених атомів С): пов'язано з повільнішим проходженням реакції.

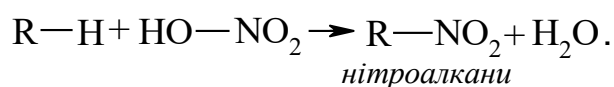
Йодування алканів – реакція ендотермічна. Тому йод практично не реагує з алканами навіть при температурі 300°C.

2. Взаємодія з азотною кислотою:

При звичайній температурі – не взаємодіють з концентрованою.

При нагріванні – концентрована HNO_3 діє як окиснювач.

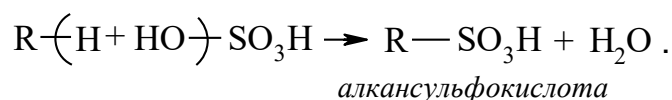
Реакція нітрування: при дії розбавленої HNO_3 при нагріванні (140°C) – реакція Коновалова (1888р.):



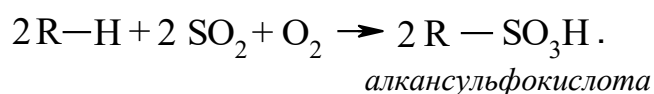
Реакція – радикальний процес. Швидкість реакції невелика, найкращий вихід при нітруванні алканів біля третинного атома Карбону.

3. Сульфування алканів:

За звичайних умов алкани стійкі до дії концентрованої сульфатної кислоти. При високих температурах вона діє як окиснювач. При слабкому нагріванні сульфує алкани:

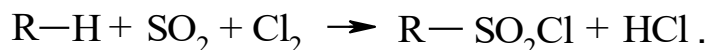


Сульфо кислоти можуть бути одержані і реакцією сульфоокиснення алканів:



4. Сульфо хлорування алканів:

Сульфохлорування алканів здійснюють сумішшю хлору і сульфур (IV) оксиду. В результаті утворюються алкансульфохлориди – хлорангідриди сульфокислот насичених вуглеводнів:

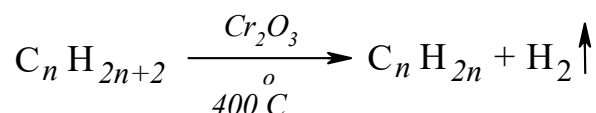


Умови: на світлі або при наявності каталізаторів, які утворюють в реакційній суміші вільні радикали. Механізм S_R.

Реакції відщеплення Гідрогену

Каталітична дегідратація алканів:

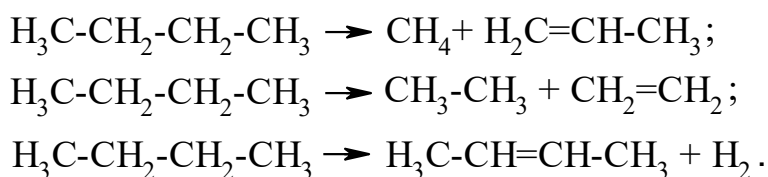
При пропусканні насичених вуглеводнів над хром (III) оксидом при температурі 300–400°C від їх молекул відщеплюються атоми Гідрогену і утворюються ненасичені вуглеводні:



Реакції розщеплення

1. Крекінг алканів:

При температурах >400°C-розрив С–С зв'язків. Реакції крекінгу при температурах <650°C.



продукти утворюються приблизно у співвідношенні 3:2:1.

2. Піроліз алканів:

При температурах >650°C. При піролізі відбуваються більш глибокі зміни в їх молекулах, аж до утворення вуглецю (сажі чи коксу).

3. Окиснення алканів:

Як при високих, так і при невисоких температурах.

Енергійне окиснення киснем повітря при високих температурах приводить до повного руйнування молекул і утворення вуглекислого газу і води – *процес горіння*.

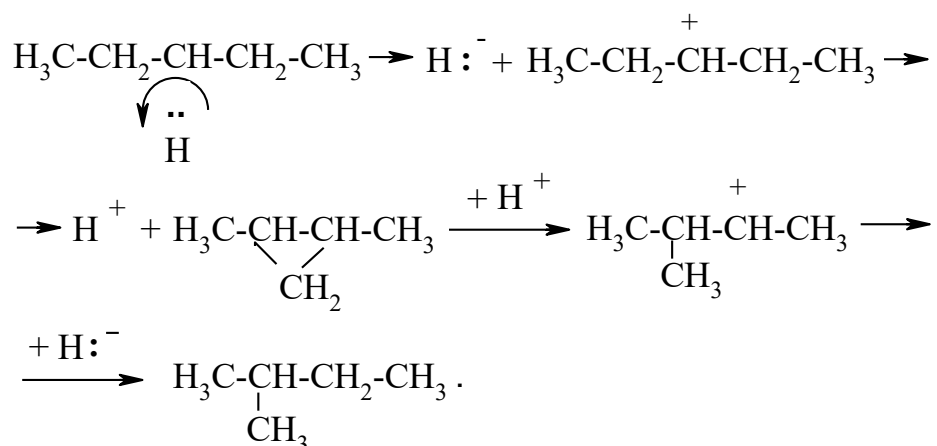
При звичайних температурах кисень повітря та окиснювачі: калій хромат, калій дихромат, калій перманганат не окиснюють алканів.

При невисокій температурі (~150°C) і наявності каталізаторів (солі Mn) – алкани можуть окиснюватись з утворенням різних кисневмісних сполук: спиртів, кетонів, кислот, оксикислот, кетонокислот.

4. Ізомеризація алканів:

Насичені вуглеводні нормальної будови при температурі 100°C і наявності каталізатора (алюміній хлориду) ізомеризуються в алкани з розгалуженою будовою. Наприклад, пентан → ізопентан.

Каталізатор відщеплює гідрид-аніон з утворенням вторинного карбокатиону, який потім перегруповується в катіон ізопентану, а останній, приєднуючи іон Гідрогену перетворюється на ізопентан:



2.2. Алкени

2.2.1. Гомологічний ряд, номенклатура етиленових вуглеводнів

Вуглеводні, молекули яких мають на два атоми Гідрогену менше, ніж алкани, і характеризуються наявністю в молекулах подвійного C=C зв'язку (етиленовий зв'язок), називаються *алкенами*, *етиленовими вуглеводнями* або *олефінами*. Алкени утворюють гомологічний ряд, сполуки якого мають загальну формулу C_nH_{2n} . Найпростішим представником алкенів є етен (етилен) C_2H_4 .

2.2.2. Номенклатура

1. Міжнародна – від назв насичених вуглеводнів з тією самою кількістю атомів Карбону шляхом заміни суфікса **-ан** на **-ен**. При цьому вказується номер атома С, після якого розміщений подвійний зв'язок. Основний карбоновий ланцюг – найдовший, і обов'язково той, в який входить подвійний зв'язок.

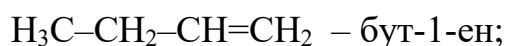
2. Тривіальна (історична) номенклатура – від назв відповідних насичених вуглеводнів, замінюючи в них суфікс **-ан** на **-илен** (**-ілен**).

3. Раціональна. Найпростіші розглядають, як похідні етилену, утворені заміщенням атомів Гідрогену в його молекулі алкільними радикалами.

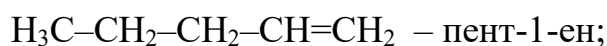
2.2.3. Ізомерія гомологів етилену і його похідних

1. Структурна

– зумовлена положенням подвійного зв'язку:



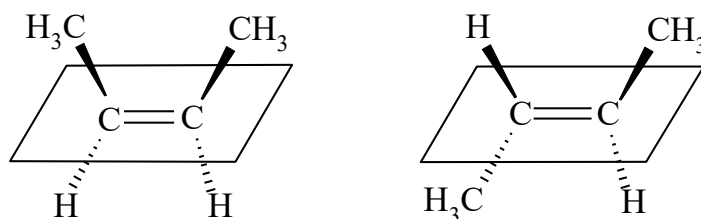
– зумовлена розгалуженням карбонового ланцюга:



2. Геометрична (*цис*-, *транс*- ізомерія)

Це такий вид просторової ізомерії, коли ліганди (групи атомів) по-різному розміщені в просторі відносно площини подвійного зв'язку.

Наприклад: *цис*-бут-2-ен і *транс*-бут-2-ен.



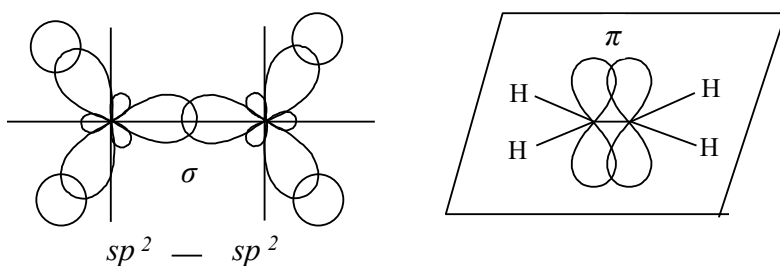
Геометричні ізомери відрізняються за фізичними, хімічними і навіть фізіологічними властивостями.

2.2.4. Електронна будова етиленових вуглеводнів

Подвійний С=С зв'язок є комбінацією σ і π -зв'язків. Атоми Карбону, сполучені подвійним зв'язком, знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані.

Схема утворення π - та σ -зв'язків у молекулі етилену:

C=C 0,134 нм



C-H 0,108 нм

Подвійний зв'язок C=C є жорстким, навколо нього немає вільного обертання. π -Зв'язок менш міцний у порівнянні з σ -зв'язком, тому більш реакційноздатний. Тому для етиленових вуглеводнів характерні реакції приєднання, реакційним центром є π -зв'язок.

2.2.5. Фізичні властивості етиленових вуглеводнів

Фізичні властивості алкенів визначаються їхнім складом і будовою.

Вуглеводні C₂-C₄ – гази;

від C₅H₁₀ – рідини;

а C₁₈H₃₆ і вищі алкени – тверді речовини.

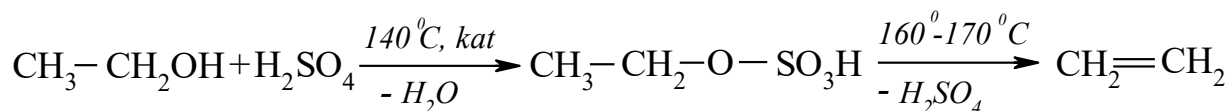
Зі збільшенням *M* алкенів підвищується їх Тпл. і Ткип. Алкени нормальної будови мають вищу Ткип. ніж їх розгалужені ізомери. Переміщення подвійного зв'язку в центр молекули викликає підвищення Ткип. і Тпл. алкену.

2.2.6. Методи одержання алкенів

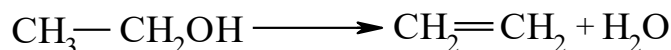
Найбільш відомі синтетичні методи:

1. Дегідратація спиртів.

Рідкофазний спосіб з використанням каталізаторів: H₂SO₄ або H₃PO₄, Al₂O₃, ZnCl₂ і інші.

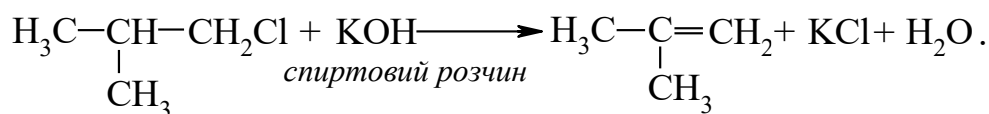


Парофазна дегідратація: пропускання пари спирту над Al₂O₃ при 400°C:



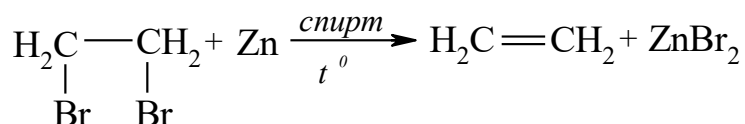
У випадку спиртів з розгалуженим карбоновим ланцюгом діє правило Зайцева.

2. Дегідрогалогенування галогеналканів.

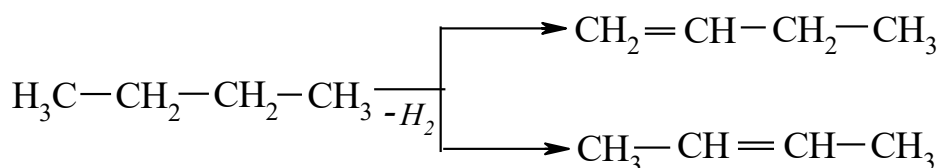


Діє правило Зайцева: Гідроген відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома Карбону.

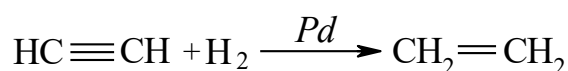
3. Дегалогенування дигалогенопохідних алканів (віцинальних): при нагріванні з подрібненим Zn у спирті:



4. Дегідрування алканів. У присутності алюмохромокалієвого кат. ($\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) при 560–620°C:



5. Часткове гідрування алкінів (селективне гідрування в присутності кат.)



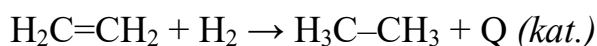
6. Каталітичний крекінг алканів.

2.2.7. Хімічні властивості етиленових вуглеводнів

Реакції приєднання (А реакції)

Можуть відбуватися за іонним електрофільним (A_E) і радикальним (A_R) механізмами. Реакції приєднання нуклеофільних реагентів малохарактерні.

1. Гідрування. Кат.: Ni, Pt, Pd; екзотермічна реакція.

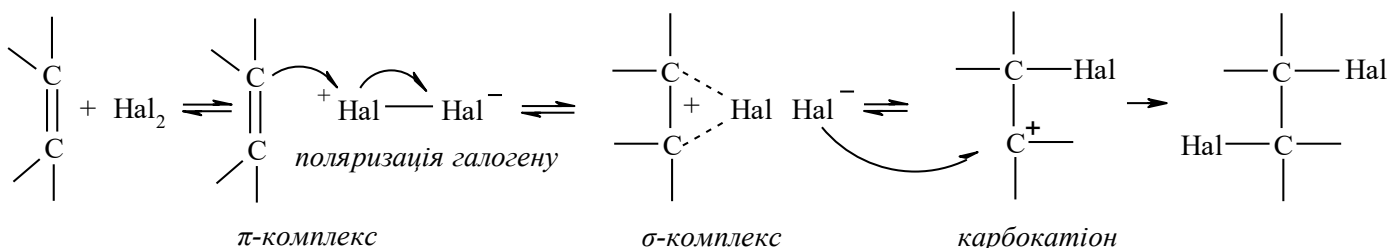


2. Галогенування. Утворюються віцинальні дигалогеналкани:



Механізм: A_E -реакції, описуються двостадійним механізмом:

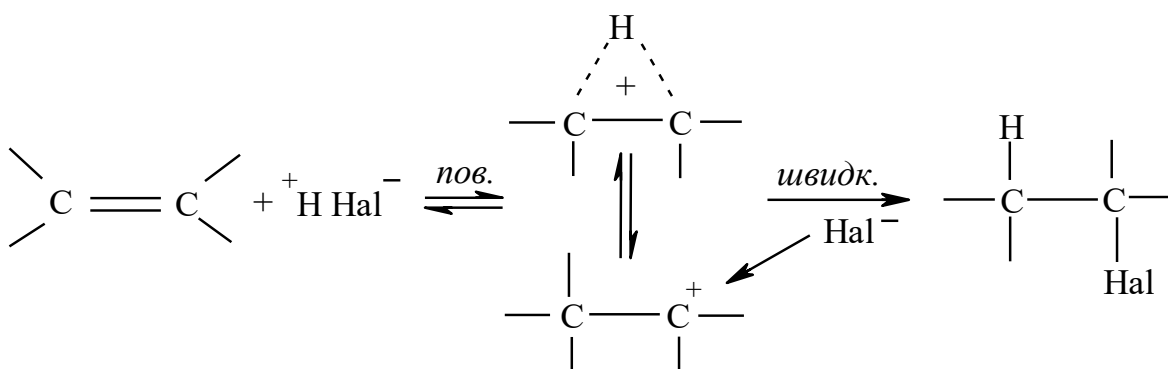
- поляризація молекули галогену і утворення π -комплексу між катіоном Hal і π -зв'язком алкєну;
- перетворення π -комплексу на σ -комплекс, а потім на карбокатион;
- відбувається *транс*-приєднання до карбокатиону аніона галогену:



3. Гідрогалогенування.

A_E -реакція. Двостадійний механізм:

- електрофіл H^+ (X^+) взаємодіє з π -електронами етиленового зв'язку і утворює π -комплекс;
- π -комплекс: відбувається приєднання до одного з атомів Карбону електрофілу, утворюється σ -комплекс (карбокатион);
- швидко приєднується аніон Hal^- і утворюється галогеноалкан:



У випадку несиметричних алкенів приєднання галогеноводнів відбувається за правилом Марковнікова: при іонному (гетеролітичному) приєднанні полярних молекул до несиметричних алкенів позитивна частинка реагенту

приєднується по місцю подвійного зв'язку до більш гідрогенізованого атома Карбону, а негативна частинка – до менш гідрогенізованого. Та якщо реакція йде за радикальним механізмом (в присутності пероксидів чи кисню, повітря або інших джерел вільних радикалів), то приєднання відбуваються проти правила Марковнікова, спостерігається пероксидний ефект Караша.

Приєднання HF, HCl, HI **завжди** відбувається за правилом Марковнікова, тому що пероксиди не розкладають ці галогеноводні.

4. Гідратація.

При наявності H₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂.

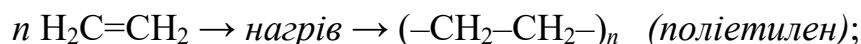


За правилом Марковнікова.

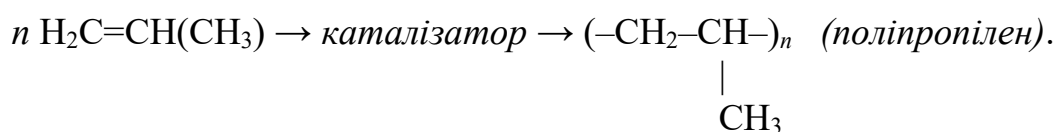
5. Алкілування: приєднання алканів до етиленового зв'язку при наявності кат. (H₂SO₄, AlCl₃, BF₃). За A_E-механізмом.

6. Полімеризація.

а) радикальна:



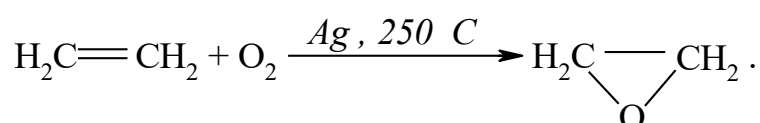
б) іонна (аніонна):



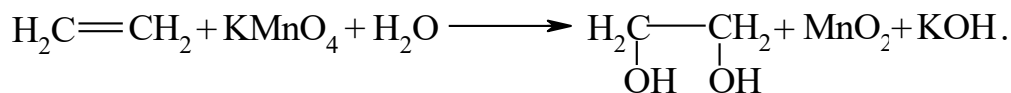
7. Реакції окиснення.

1. Окиснення без розриву C=C зв'язків:

а) Каталітичне окиснення киснем повітря з утворенням епоксисполук (оксирани, α-оксиди):



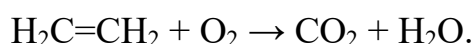
б) Реакція Вагнера: м'яке окиснення KMnO₄ при кімнатній температурі:



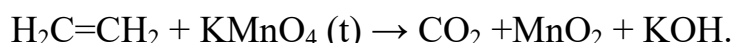
в) Реакція Прилежасва: взаємодія з пероксидом водню в мурашиній кислоті; з надкислотами.

2. Окиснення з розривом C=C зв'язків:

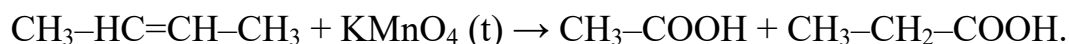
а) горіння:



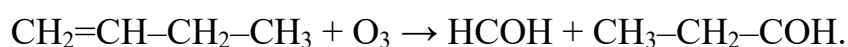
б) взаємодія р-ну KMnO₄ при нагріванні:



в) більш енергійні окиснювачі (кислий р-н KMnO₄, хромова суміш) – з утворенням карбонових кислот:



3. Озонування: утворення циклічних пероксидних сполук – озонідів, які при подальшому гідролізі приводять до карбонільних сполук:



2.3. Алкіни

2.3.1. Гомологічний ряд ацетиленових вуглеводнів

Ненасичені вуглеводні, молекули яких містять між карбоновими атомами потрійний зв'язок $-\text{C}\equiv\text{C}-$, називаються *ацетиленовими вуглеводнями*, або *алкінами*. Загальна формула – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Першим представником є етин (ацетилен).

2.3.2. Номенклатура, ізомерія алкінів

Номенклатура

1. *Систематична*: назви алкінів утворюють від назв відповідних насичених вуглеводнів з тією самою кількістю карбонових атомів шляхом заміни в їх назві суфіксу *-ан* на суфікс *-ин* (*-ін*).

Основним є найдовший карбоновий ланцюг, у який обов'язково входить потрійний зв'язок. Положення потрійного зв'язку в ланцюгу позначають цифрою, що вказує номер атома Карбону, після якого розміщений цей зв'язок, *н-д*, бут-1-ин, бут-2-ин.

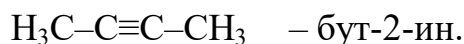
2. Раціональна: всі алкіни розглядаються як похідні ацетилену, один або два атоми Гідрогену якого заміщені на відповідні алкільні радикали.

H-d: метилацетилен, дітилацетилен.

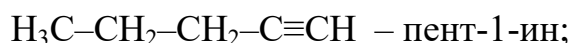
Ізомерія

Структурна.

– зумовлена положенням потрійного зв'язку:



– зумовлена розгалуженням карбонового ланцюга:

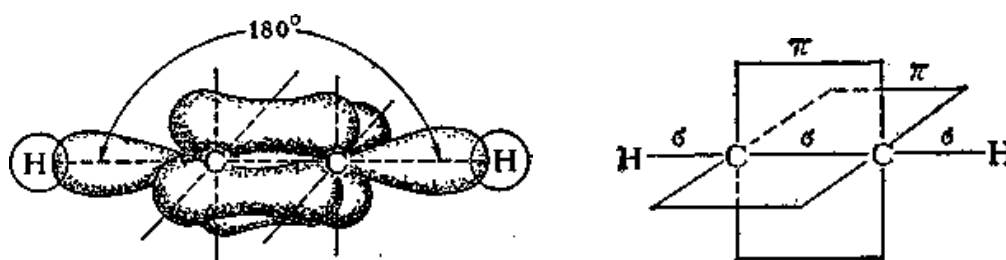


2.3.3. Електронна будова і геометрія ацетиленових вуглеводнів

Молекула ацетилену має таку будову: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.

У молекулі наявний потрійний зв'язок $-\text{C}\equiv\text{C}-$, який складається з одного σ - і двох π -зв'язків.

Три σ -зв'язки (2 $\text{C}-\text{H}$ і 1 $\text{C}-\text{C}$) лежать на одній лінії, ці σ -зв'язки утворені sp -гібридизованими орбіталями; два π -зв'язки ($\text{C}=\text{C}$) орієнтовані в просторі у взаємно перпендикулярних площинах, вони утворені перекриванням двох негібридизованих p -орбіталей.



Довжина $\text{C}\equiv\text{C}$ – зв'язку 0,120 нм, $\text{C}-\text{H}$ – зв'язку 0,106 нм.

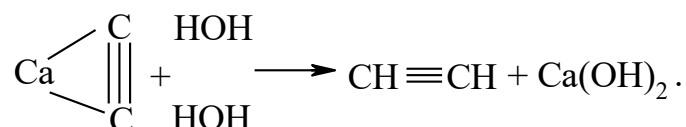
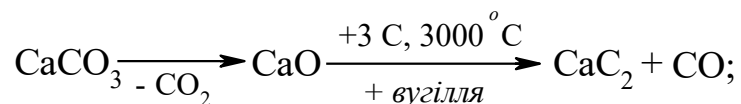
Електронегативність атома Карбону в sp -гібридизованому стані порівняно з Карбоном sp^2 -гібридизації вища. Тому карбонові атоми сильніше утримуються і ацетиленові вуглеводні (хоча більш ненасичені) виявляють меншу реакційну здатність до приєднання електрофільних реагентів.

Разом з тим вони виявляють більшу схильність до реакцій приєднання нуклеофільних реагентів ($\text{R}-\text{OH}$, $\text{Alk}-\text{NH}_2$, HCN).

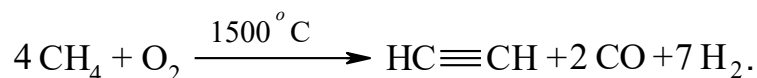
Алкини вступають у реакції приєднання за радикальним, електрофільним і нуклеофільним механізмами, а також у реакції заміщення атомів Гідрогену, розміщених біля атома Карбону з потрійним зв'язком.

2.3.4. Методи одержання ацетилену та гомологів

1. Карбідний метод (промисловий, вперше у 1862 р. Велером):

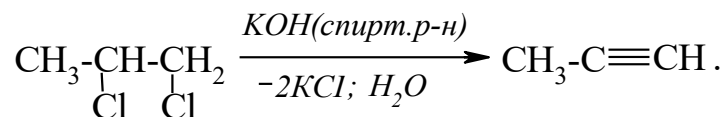


2. Метод окиснювального піролізу (промисловий, дешевший від 1-го).

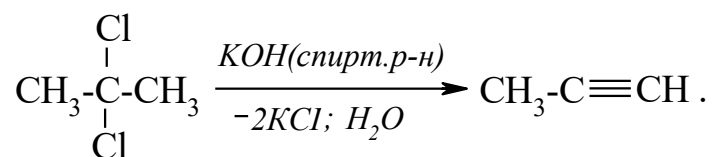


Гомологи ацетилену добувають методами:

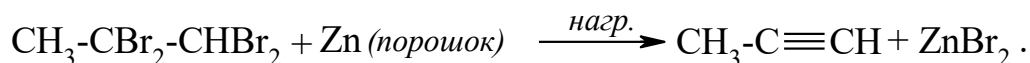
1. Дегідрогалогенуванням віцинальних дигалогеналканів:



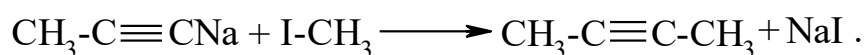
2. Дегідрогалогенуванням гемінальних дигалогеналканів:



3. Дегалогенування тетрагалогенопохідних алканів:



4. Алкілуванням металічних похідних ацетилену (ацетиленідів лужних металів):



2.3.5. Фізичні властивості ацетиленових вуглеводнів

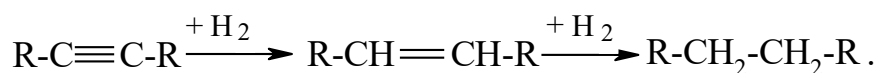
- $C_2H_2-C_4H_6$ – за звичайних умов – газоподібні речовини;
- з C_5H_8 – рідини;
- з $C_{16}H_{30}$ і вище – тверді речовини.

Закономірності $T_{кип.}$, $T_{пл.}$, густини аналогічні змінам в рядах метану і етилену. Але алкіни мають вищі $T_{кип.}$ і густину, ніж подібні до них алкани і алкени з такою ж кількістю атомів Карбону у молекулі.

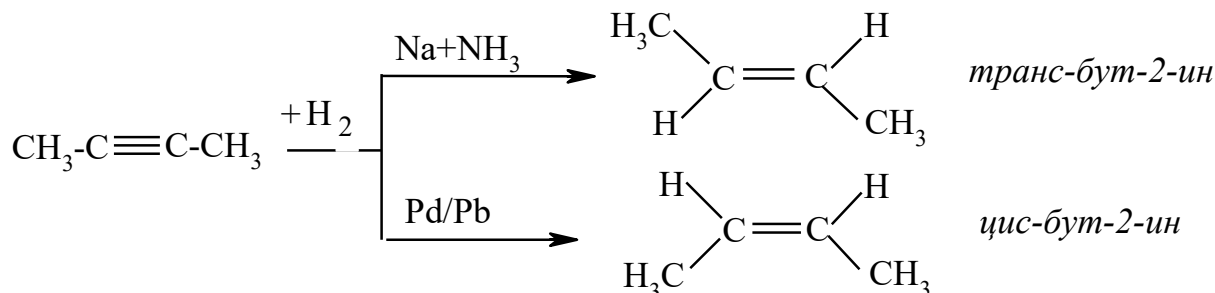
2.3.6. Хімічні властивості

Реакції приєднання: протікають у дві стадії.

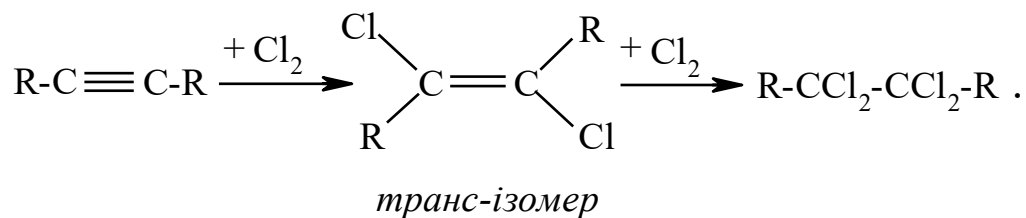
1. *Гідрування:* при наявності кат.: Pt, Pd, Ni.



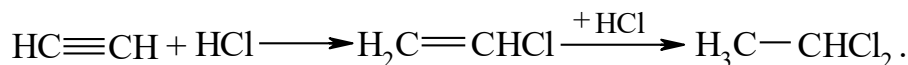
Часткове відновлення відбувається стереонапрявлено залежно від природи відновлюючого реагента і умов проведення реакції:



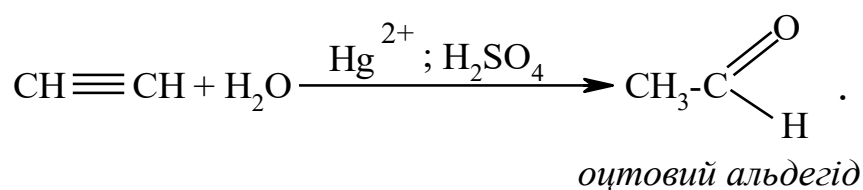
2. *Галогенування:* повільніше ніж алкени.



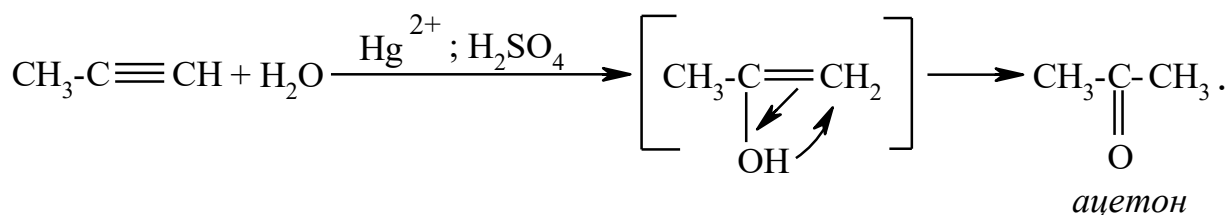
3. *Гідрогалогенування:* повільніше ніж алкени. Друга молекула галогеноводню приєднується за правилом Марковнікова:



4. Гідратація (приєднання води): реакція Кучерова (1881 р.): кат: р-н H_2SO_4 і солі ртуті (II).



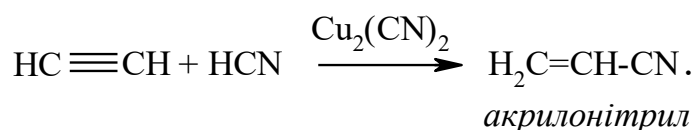
Гомологи гідратуються до кетонів.



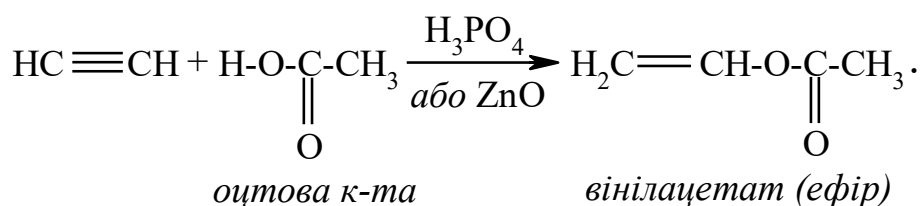
Реакції 1–4 – за механізмом електрофільного приєднання.

Реакції 5–7 – за механізмом нуклеофільного приєднання:

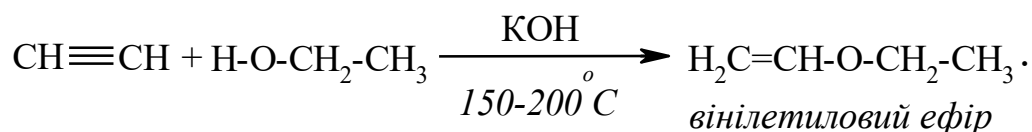
5. Приєднання синильної кислоти:



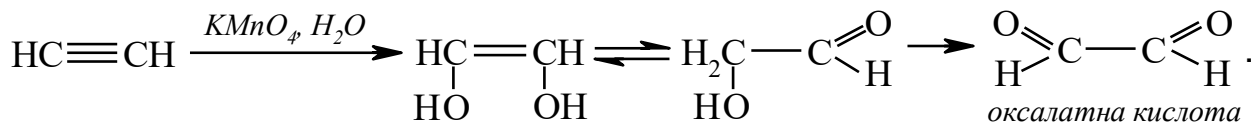
6. Приєднання карбонових кислот: реакція Фаворського-Шостаковського – утворення естерів:



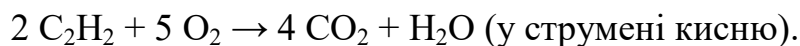
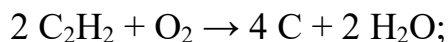
7. Приєднання спиртів: реакція Фаворського-Шостаковського – утворення етерів:



8. Окиснення. Важче ніж алкени.



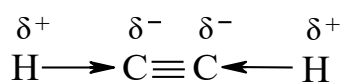
– горіння: часткове і повне:



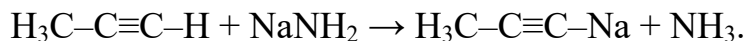
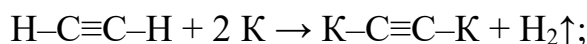
Реакції заміщення.

Атоми Гідрогену у ацетилену і алкінах–1 здатні заміщатися на метали з утворенням ацетиленідів.

У результаті підвищення полярності зв'язку між атомами Карбону з потрійним зв'язком і Гідрогену, атоми Гідрогену набувають деякої рухливості і кислотного характеру:

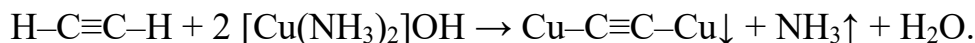
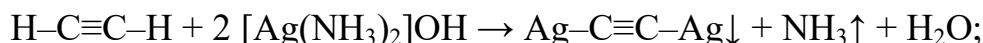


1. З лужними металами: K, Na, NaNH₂



Ацетиленіди лужних і лужноземельних металів – стійкі речовини, не вибухають.

2. З розчинами купрум (II) гідроксиду та аргентум гідроксиду:

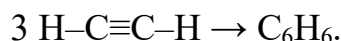


Ацетиленіди d-металів (Ag, Cu) – нестійкі речовини, вибухають від струсу.

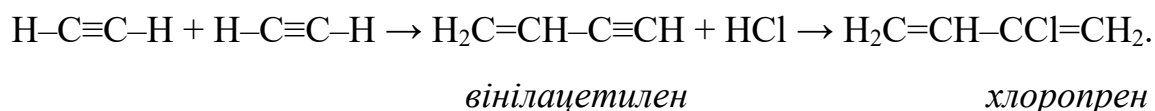
Полімеризація ацетилену

Для ацетилену характерна циклічна та лінійна полімеризація.

1. *Циклічна:* при пропусканні ацетилену над нагрітим до 400°C активованим вугіллям одержують бензен:

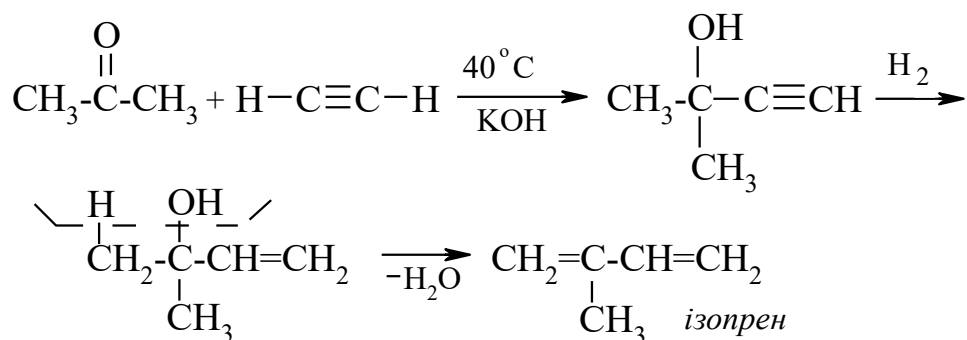


2. *Лінійна*: відбувається димеризація ацетилену при наявності купрум (I) хлориду і амоній хлориду, розчинених у HCl:



Реакції конденсації:

Реакція Фаворського-Назарова – взаємодія з карбонільними сполуками (альдегідами та кетонами) з одержанням дієнів:



2.4. Алкадієни

Ненасичені вуглеводні з двома подвійними етиленовими зв'язками називаються *алкадієнами*, або *дієновими вуглеводнями*. Алкадієни ізомерні відповідним алкінам і мають таку ж загальну формулу – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

2.4.1. Номенклатура

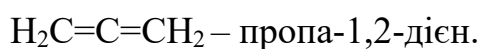
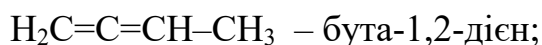
1. *Систематична*: називають як етиленові, але суфікс *-ен* в їх назві змінюють на суфікс *-дієн*. Положення подвійних зв'язків позначають цифрами, які вказують, після яких атомів Карбону розміщені ці зв'язки. Нумерують карбоновий ланцюг так, щоб цифри, які вказують положення подвійних зв'язків, мали в номенклатурі найменше значення.

2. *Історична*: дивініл (бута-1,3-дієн); ізопрен (2-метилбута-1,3-дієн); ален (пропа-1,2-дієн).

Залежно від взаємного розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на три групи:

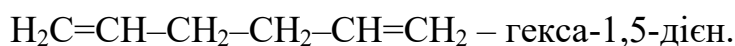
1. Кумулени, або алени, в молекулах яких два подвійних зв'язки розміщені біля одного атома Карбону.

Наприклад:



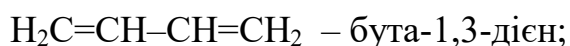
2. Дієни з ізольованими подвійними зв'язками. В молекулах подвійні зв'язки віддалені однією або кількома групами $-\text{CH}_2-$.

Наприклад:



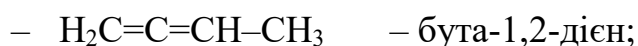
3. Спряжені (кон'юговані) дієни. Містять послідовне чергування зв'язку $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}-\text{C}$ (π - і σ -зв'язків), т.б. це сполуки, в яких подвійні зв'язки розділені одним простим.

Наприклад:

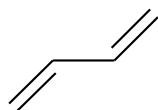


2.4.2. Ізомерія

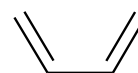
1. *Структурна*: зумовлена положенням подвійних зв'язків:



2. *Конформаційна*: існування *S-транс*- і *S-цис*-конформерів бута-1,3-дієну (за рахунок обертання навколо простого $\text{C}-\text{C}$ зв'язку), які взаємно переходять один в другий. *S-транс*-форма стабільніша:



S-транс



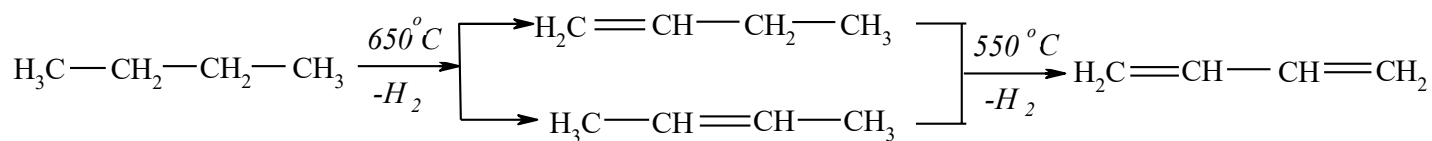
S-цис

2.4.3. Методи одержання

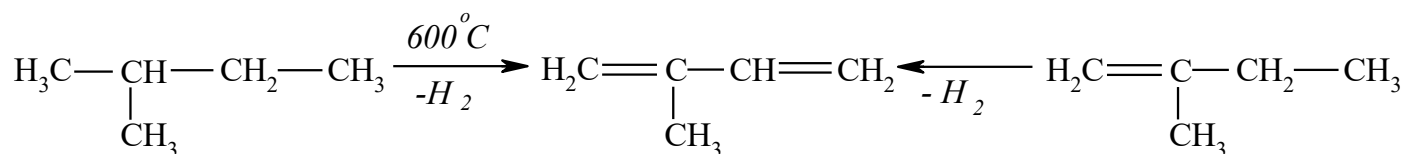
Методи одержання найважливіших представників: алка-1,3-дієнів.

1. Основний промисловий спосіб: з продуктів крекінгу нафти

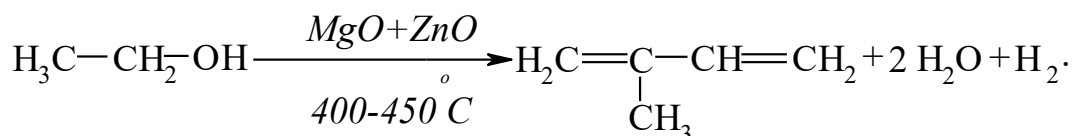
– каталітична дегідрогенізація *n*-бутану чи *n*-бутилену над хромо-алюмінієвим кат. ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$):



– дегідрування пентан-пентанової крекінг-нафтової фракції:

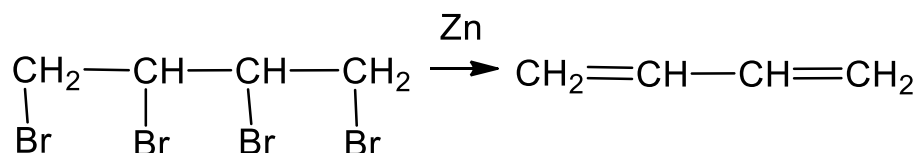


2. З етилового спирту за С. В. Лебедєвим:

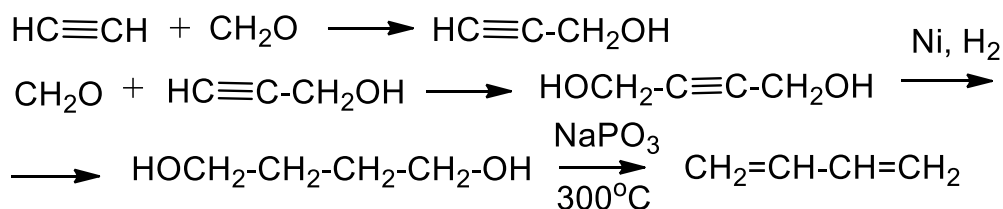


Однак зараз цей метод не застосовується.

3. Лабораторний метод синтезу бутадієну: дія цинкового пилю на 1,2,3,4-тетрабромобутан:



4. Метод В. Пенне полягає у взаємодії ацетилену $\text{HC}\equiv\text{CH}$ з формальдегідом CH_2O ; каталізатор – купрум(I) ацетиленід:



Зараз цей процес використовують в основному для синтезу бутан-1,4-діолу (передостання стадія).

2.4.4. Фізичні властивості

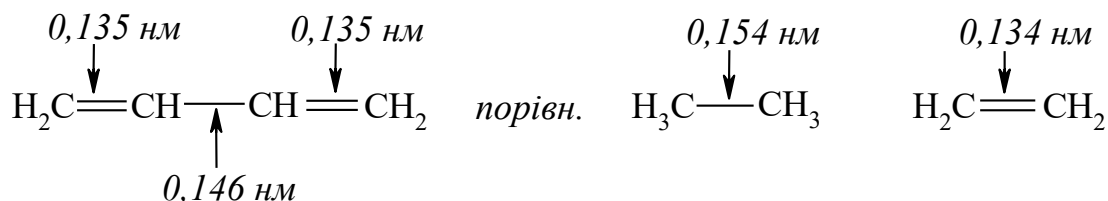
Загальні закономірності характерні для гомологічних рядів вуглеводнів відслідковуються і для дієнових вуглеводнів.

Наприклад: бута-1,3-дієн (дивініл) – безбарвний газ з характерним неприємним запахом; 2-метилбута-1,3-дієн (ізопрен) – безбарвна рідина з $T_{\text{кип.}}=34^{\circ}\text{C}$.

2.4.5. Будова молекули

Електронна будова спряжених дієнів.

Карбоновий ланцюг молекули бута-1,3-дієну переважно має вигіднішу *транс*-конфігурацію. У даній молекулі спостерігається тенденція до вирівнювання віддалей між атомами Карбону:



Це підтверджує більшу π -електронну густину на кінцевих атомах Карбону в молекулі бута-1,3-дієну, т. б. більшу їх ненасиченість порівняно з середніми атомами Карбону. Тому кінцеві атоми Карбону в молекулі мають підвищену реакційну здатність у реакціях приєднання (A_E і A_R).

Усі чотири атоми Карбону в молекулі бутадієну знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані і лінійно сполучені трьома σ -зв'язками, які напрямлені в просторі під кутом 120° .

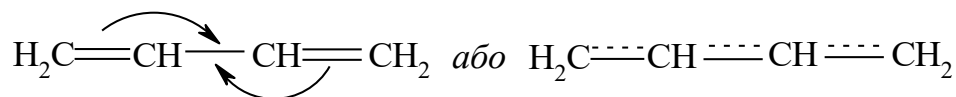
Ще є шість σ -зв'язків між атомами С–Н, отже всього 9 зв'язків σ , утворених 12-ма електронами атомів Карбону. Ще 4-електрони (p) негібридизовані, електронні хмари яких перпендикулярні до площини молекули і утворюють єдину спільну π -МО, яка охоплює всі чотири атоми Карбону. Т.б. електронні хмари двох π -зв'язків у молекулі взаємодіють між собою, така взаємодія називається π, π -спряженням.

У спряжених системах внаслідок взаємодії π -зв'язків і утворення єдиної π -електронної МО передача взаємного впливу може відбуватися через спряжені

π -зв'язки. Така передача взаємного впливу через π -зв'язки називається мезомерним ефектом (М-ефектом), або ефектом спряження.

М-ефекти викликають зміщення π -електронів подвійних зв'язків і поляризацію цих зв'язків. М-ефекти можуть бути позитивними і негативними (+М, -М).

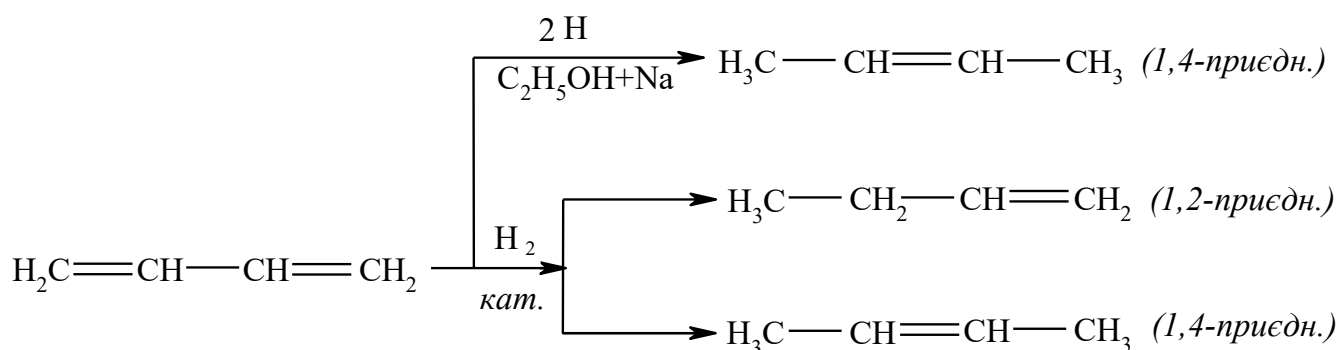
Спостерігається тенденція до вирівнювання π -електронної густини і зв'язків:



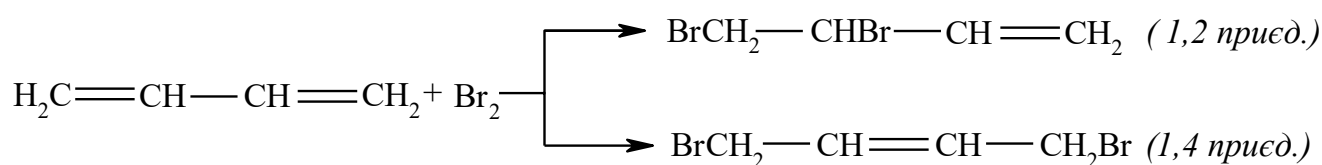
2.4.6. Хімічні властивості

Реакції приєднання: протікають легко.

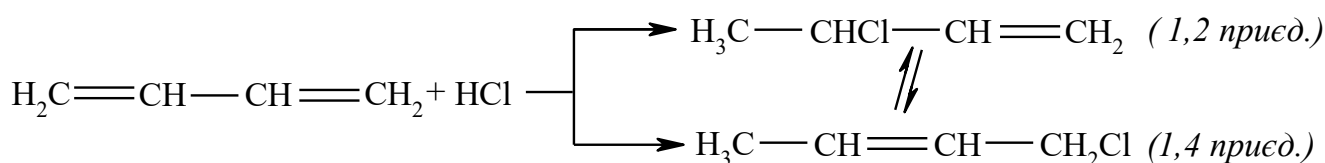
1. Гідрування.



2. Галогенування.



3. Гідрогалогенування.

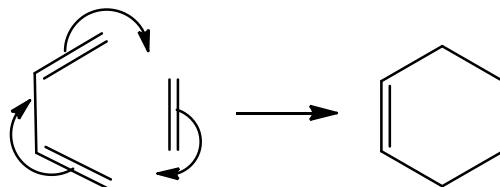


ізомери здатні до алільного перегрупування

4. Дієновий синтез (реакція Дільса-Альдера).

Це реакція приєднання (1,4-приєднання) до спряжених дієнів речовин, які мають подвійний або потрійний зв'язок, в результаті чого утворюються ненасичені шестичленні циклічні сполуки.

У загальному вигляді:



це так зване узгоджене (синхронне) циклоприєднання.

Реакція йде легше, якщо подвійний зв'язок алкєну (дієнофілу) активований електронегативною групою (C=O, C≡N).

Реакція прискорюється додаванням кислот Льюїса, наприклад, AlCl₃ або NbCl₅.

Тема 3. Циклоалкани

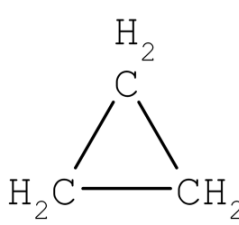
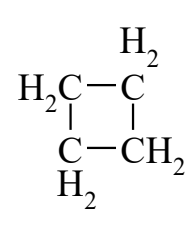
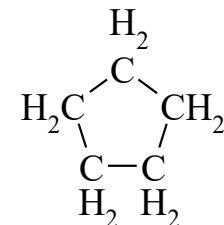
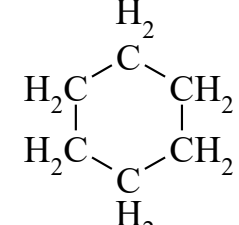


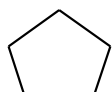
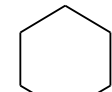
Циклоалкани – насичені вуглеводні циклічної будови. Циклоалкани мають декілька загальних назв. Подібно до алканів їх називають *циклопарафінами*. Ще їх називають *поліметилени*, оскільки загальна формула гомологічного ряду циклоалканів C_nH_{2n} або (CH₂)_n. Також їх називають *нафтени*: перші відомі представники цього класу сполук – циклопентан, циклогексан – були виділені із нафти.

Номенклатура

Згідно із замісничовою номенклатурою ІЮПАК назви циклоалканів утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню і додавання до неї префікса «цикло». Так само як алкани, циклоалкани утворюють гомологічний ряд: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан тощо.

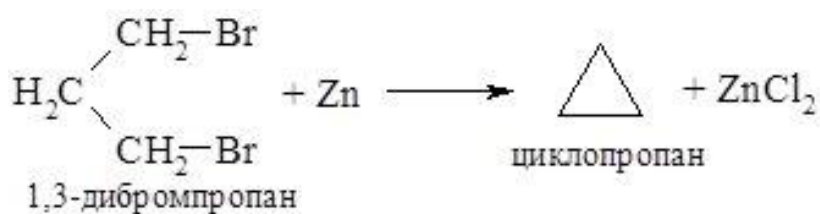
Цікаво, що до 1883 р. в органічній хімії навіть панувала думка, що існують лише циклічні сполуки із п'яти та шести атомів карбону.

Для зображення циклоалканів поряд з традиційними формулами широко використовують спрощений спосіб написання їх формул, за яким карбоновий скелет молекули зображують у вигляді відповідних правильних багатокутників:

Циклопропан C ₃ H ₆	Циклобутан C ₄ H ₈	Циклопентан C ₅ H ₁₀	Циклогексан C ₆ H ₁₂
			
			

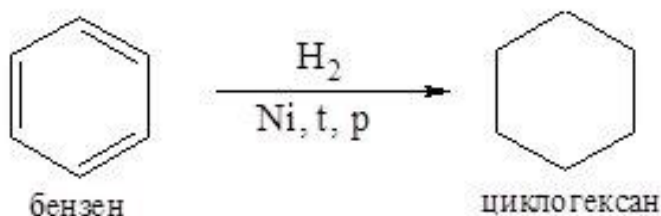
Способи добування

1. Циклізація дигалогенопохідних вуглеводнів. Цей метод здебільшого використовують для синтезу три- та чотиричленних циклів. Для цього на відповідні дигалогенопохідні вуглеводнів діють цинковим пилом:



Цю реакцію можна розглядати як внутрішньо молекулярний варіант реакції Вюрца.

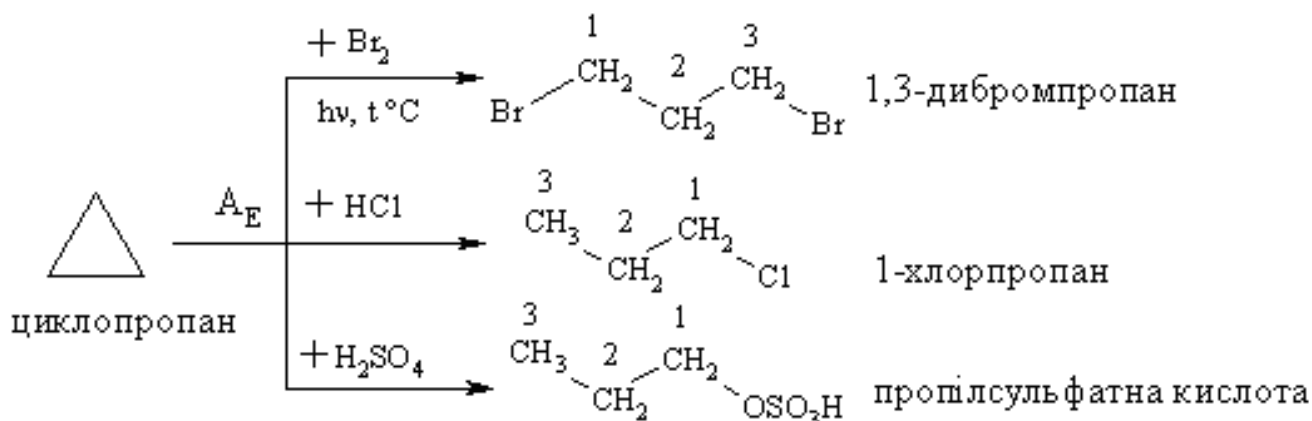
2. Синтез циклогексану. Циклогексан добувають гідруванням бензену над нікелем Ренея при підвищеній температурі та тиску, а також із гексану при високій температурі над каталізатором (Pt).



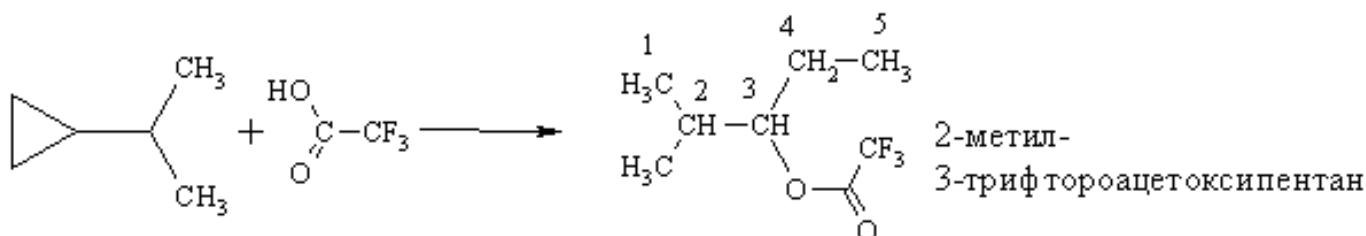
Найпростіші циклоалкани – циклопропан та циклобутани за звичайних умов – газоподібні речовини; циклоалкани з розміром циклу C₅ – C₁₁ – рідини, а вищі гомологи – тверді речовини.

Хімічні властивості

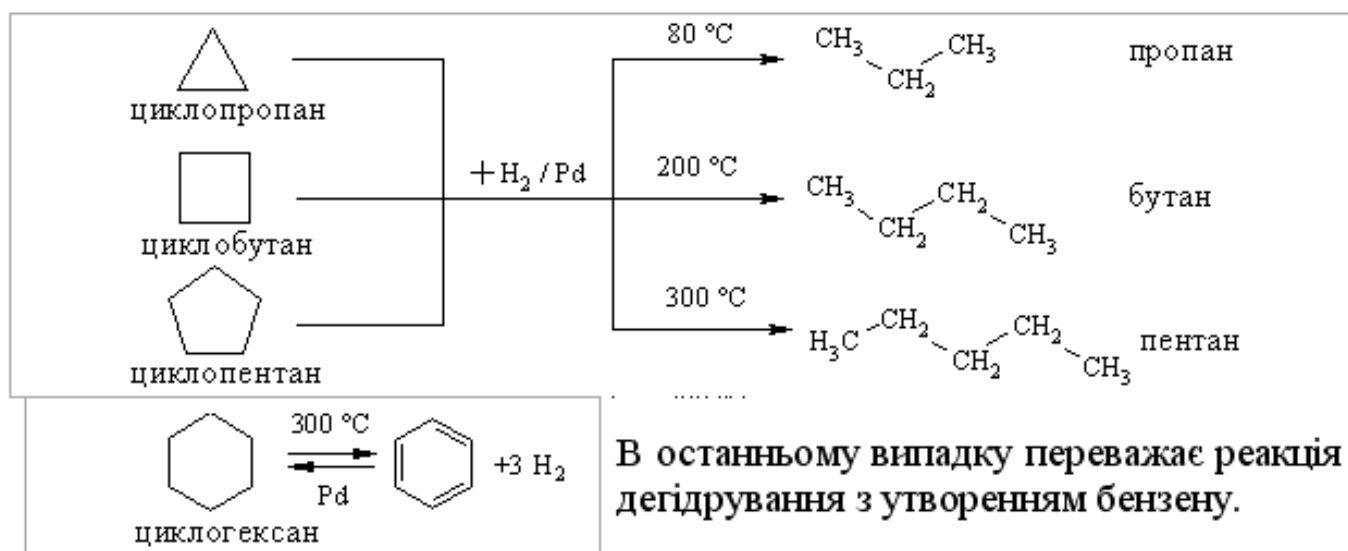
Реакції приєднання при розриві C–C зв'язку:



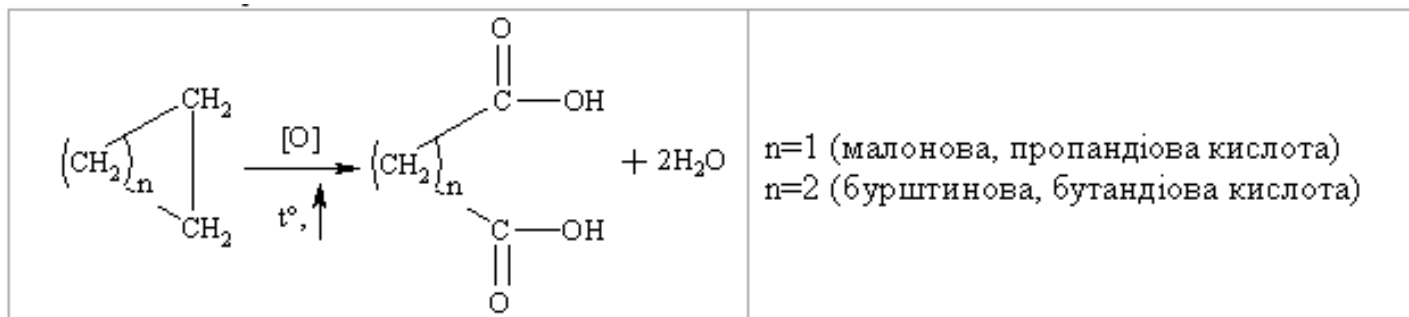
За механізмом наведені перетворення є реакціями електрофільного приєднання (A_E). При наявності у циклі замісників приєднання галогеноводнів та оксигеновмісних кислот відбувається за правилом Марковникова:



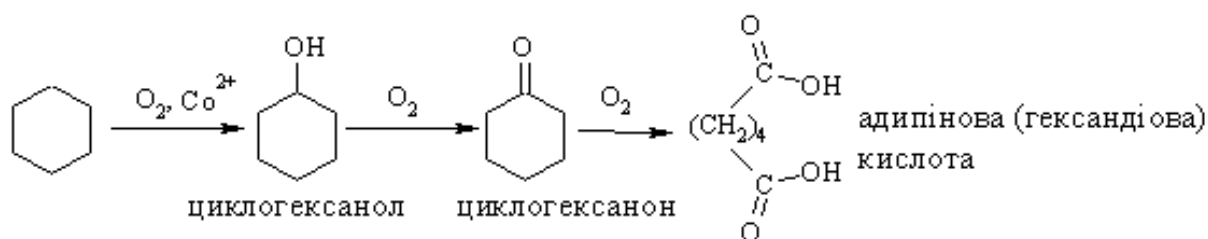
Реакція гідрування (гідрогеноліз). Наведені реакції відбуваються як у звичайних умовах, так і при підвищенні температури, що вказує на зростання відносної стійкості циклічних сполук:



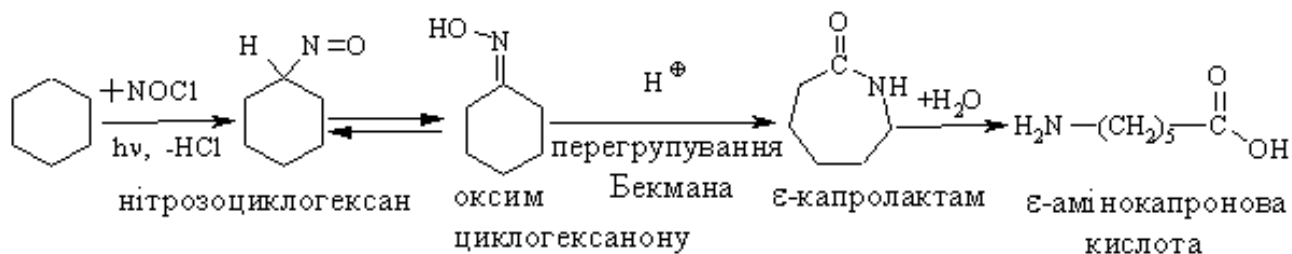
Реакції окиснення. Окиснення, як і у випадку парафінів, проходить у «жорстких» умовах з утворенням циклічних кетонів, спиртів, а також дикарбонових кислот при розриві циклу та збереженні загальної кількості атомів карбону у вуглеводневому ланцюзі:



Промислове значення має добування адипінової кислоти окисненням циклогексану в присутності каталізатора (нафтенату кобальту або мангану):

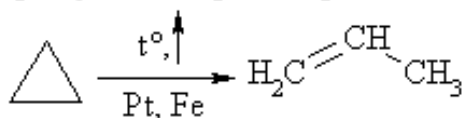


а також добування ϵ -амінокапронової кислоти:

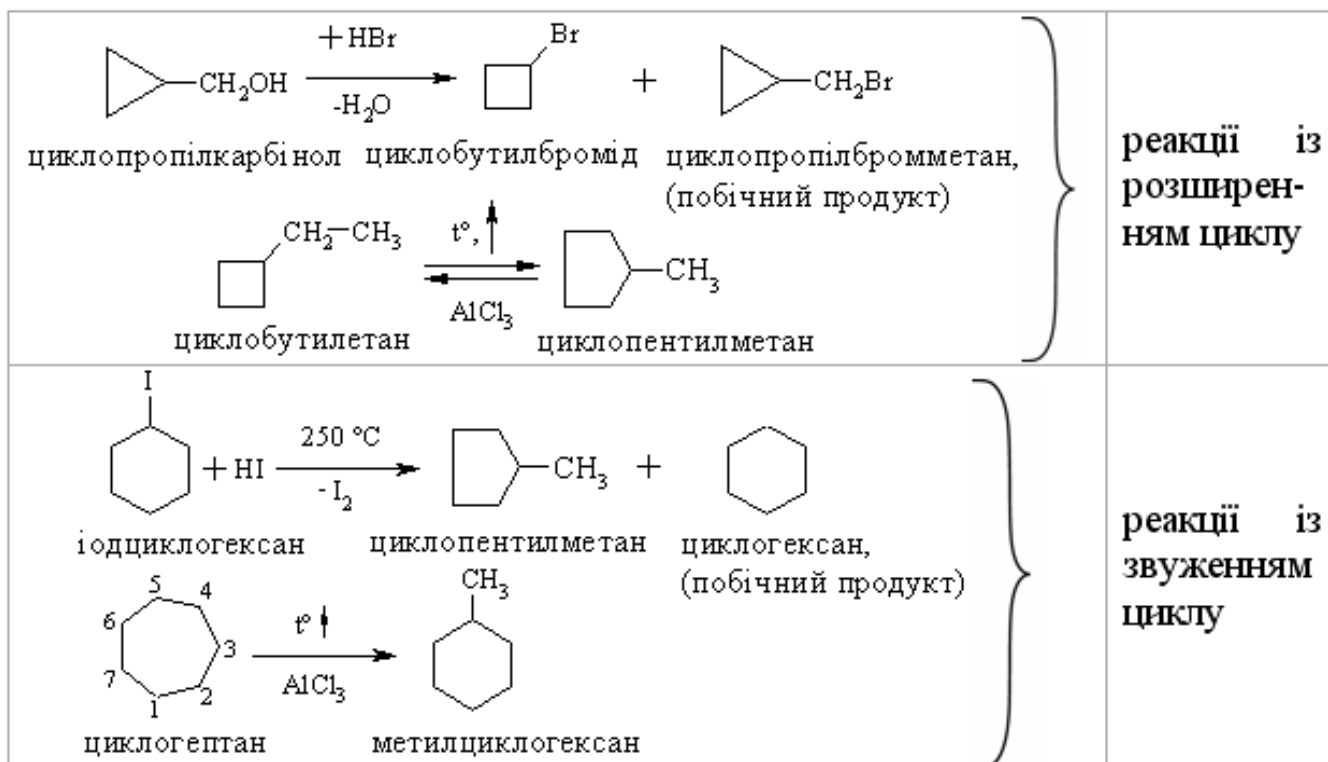


Ізомеризація циклів.

Циклопропан ізомеризується при нагріванні із розкриттям циклу:

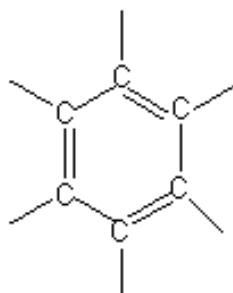


Інші циклоалкани можуть ізомеризуватися з розширенням або звужуванням циклу: якщо функціональна група розміщена у боковому ланцюзі, цикл розширюється, а якщо вона безпосередньо зв'язана із ланцюгом – звужується:



Тема 4. Ароматичні вуглеводні

Ароматичними називаються сполуки, молекули яких містять циклічне угруповання з атомів Карбону, яке називається бензеновим ядром (від назви першого члена гомологічного ряду цих речовин *бензену*).

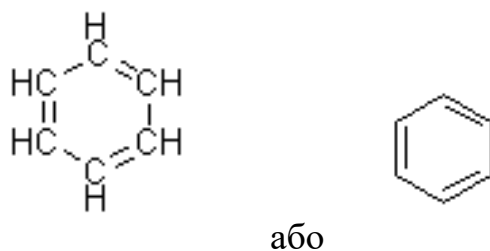


Найпростішою ароматичною сполукою є бензен. Крім бензену до ароматичних сполук належать численні його гомологи і похідні, а також сполуки, молекули яких містять кілька бензенових ядер (дифеніл, трифеніл, нафтаген, антрацен та ін.).

4.1. Будова молекули бензену (А. Кекуле)

Бензен. Вперше виділений у 1825 р. М. Фарадеєм з рідини, яка утворювалась із світильного газу. Тоді ж виникла проблема відносно будови бензену, яка була вирішена тільки після встановлення основних положень теорії будови органічних сполук. Властивості бензену, які були незрозумілими на основі

існуючих на той час уявлень, одержали пояснення в 1865 р., коли А. Кекуле запропонував структуру бензену зображати формулою у вигляді шестичленного циклу з трьома подвійними зв'язками:

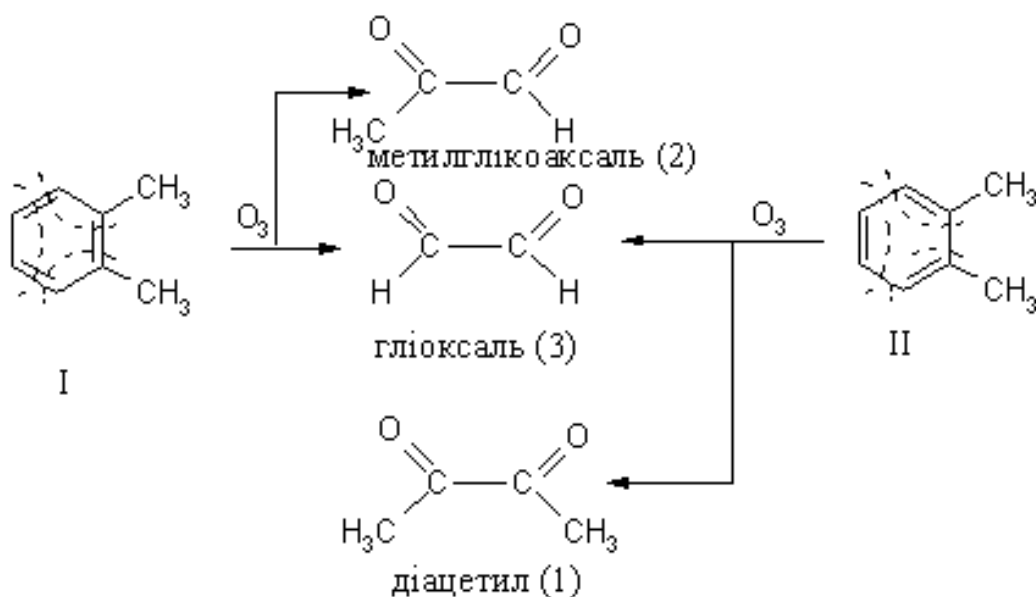


Але ця формула не пояснювала, чому не існує двох ізомерів 1,2-диметилбензену з різним положенням метильних груп:



Для пояснення відсутності фіксованих ненасичених зв'язків у молекулі бензену Кекуле (1872 р.) висунув ідею осциляції, або переходу подвійних зв'язків: подвійні карбон-карбонові зв'язки не закріплені, а безперервно переміщуються (осилюють) у кільці молекули.

Це пояснювало рівноцінність всіх атомів Карбону. Наявність осциляції подвійних зв'язків підтверджено результатами озонування:



Реально утворюються всі три продукти у співвідношенні 3:2:1. Т.б. не існує різних структур I і II, а результати озонування свідчать про рівноцінність всіх шести атомів Карбону в бензеновому ядрі.

Були запропоновані й інші структури бензену. За теорією Тіле (1899 р.): кожний атом Карбону має часткову вільну валентність і у бензеновому ядрі вони «замикаються» біля одинарного зв'язку один з одним, що вирівнює різницю між простими і подвійними зв'язками:



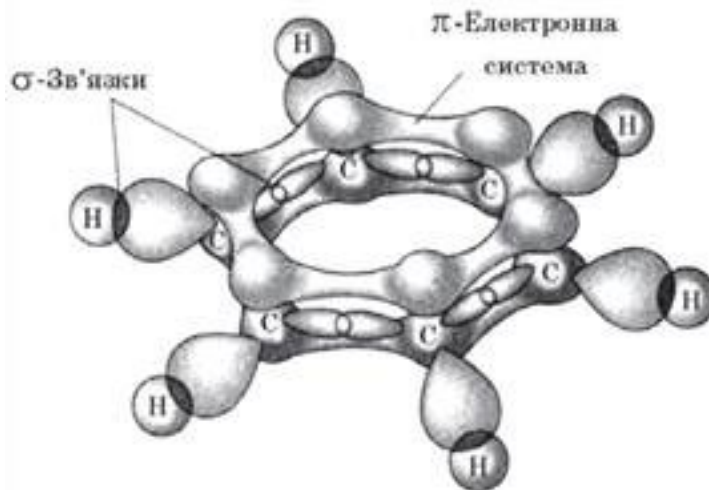
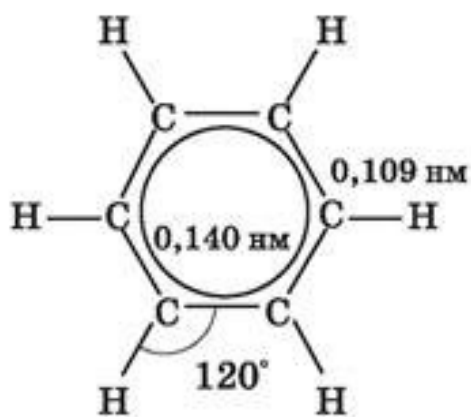
Взаємозв'язок будови бензену та його хімічних властивостей.

Незважаючи на існування трьох “подвійних зв'язків”, на відміну від алкенів, бензен важко вступає в реакції приєднання, а краще в реакції заміщення.

- не приєднує галогенів, крім хлору;
- не приєднує галогеноводнів, води, H_2SO_4 ;
- стійкий до дії окисників, не знебарвлює розчину KMnO_4 .

Фізичними методами встановлено, що молекула бензену:

- являє собою плоский правильний шестичленний цикл, у якому всі шість атомів Карбону і шість атомів Гідрогену розміщені в одній площині кути CSC і HCC рівні 120° ;
- всі довжини зв'язків $\text{C}-\text{C}$ однакові $=0,140$ нм; ($\text{C}-\text{C}$ в алканах $=0,154$ нм, $\text{C}=\text{C}$ в алкенах $=0,134$ нм);
- молекула симетрична: має вісь шостого порядку (а не третього з формули Кекуле);
- неполярна сполука, дипольний момент $\mu=0$;
- атоми Карбону знаходяться у стані sp^2 -гібридизації;
- шість залишкових p -електронів розміщені перпендикулярно до площини кільця і паралельно між собою й утворюють суцільну електронну хмару (π -хмару). Така замкнена (делокалізована) π -електронна система (π -електронний секстет) утворює у бензеновому циклі *ароматичний зв'язок*.



12 σ -зв'язків – за рахунок
перекривання sp^2 -гібризованих
орбіталей

6 р-електронів (негібризованих
р-орбіталей) утворюють стабільний секстет
 π -електронів (ароматичний зв'язок)

Ароматичність. Правило ароматичності Е. Хюккеля

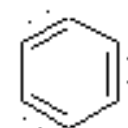
Своєрідна електронна будова бензену надає йому і сполукам, які містять бензенове ядро специфічні хімічні властивості:

- схильність до реакцій заміщення;
- сам бензен і бензенове ядро в молекулах його гомологів стійкі до дії окиснювачів: у гомологів окиснюються алкільні радикали;
- атоми і групи атомів, сполучені з ядром, набувають особливих властивостей: ОН-група фенолів набуває кислотних властивостей; NH_2 -група амінів знижує свої основні властивості;
- утворення ароматичних ядер відбувається досить легко, з виділенням теплоти (екзотермічно).

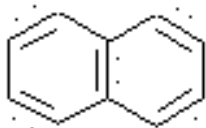
Такі властивості називаються *ароматичними*.

Правило Хюккеля (1931 р.): ароматичні властивості має будь-яка плоска циклічна сполука із системою спряжених подвійних зв'язків, якщо її цикл містить $(4n+2)$ π -електронів (де $n = 0,1,2,3\dots$ – натур.числа).

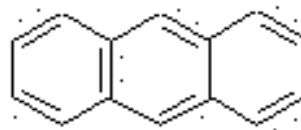
1) Ароматичні бензоїні системи:



6π-ел.
n=1
бензен



10π-ел.
n=2
нафтален

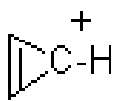


14π-ел.
n=3
антрацен

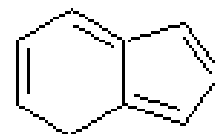
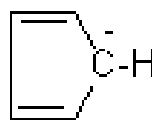
2) Ароматичні небензоїдні системи:



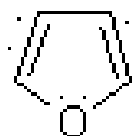
n=0
2π-ел.
катион циклопропенілію



n=1
6π-ел.
аніон ц. пентадієнілію



n=2
10π-ел.
азулен



фуран

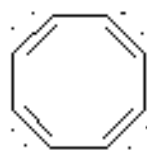


n=1
6π-ел.
тіофен



пірол

3) Неароматичні сполуки:



8π-ел.
ц. октатетран

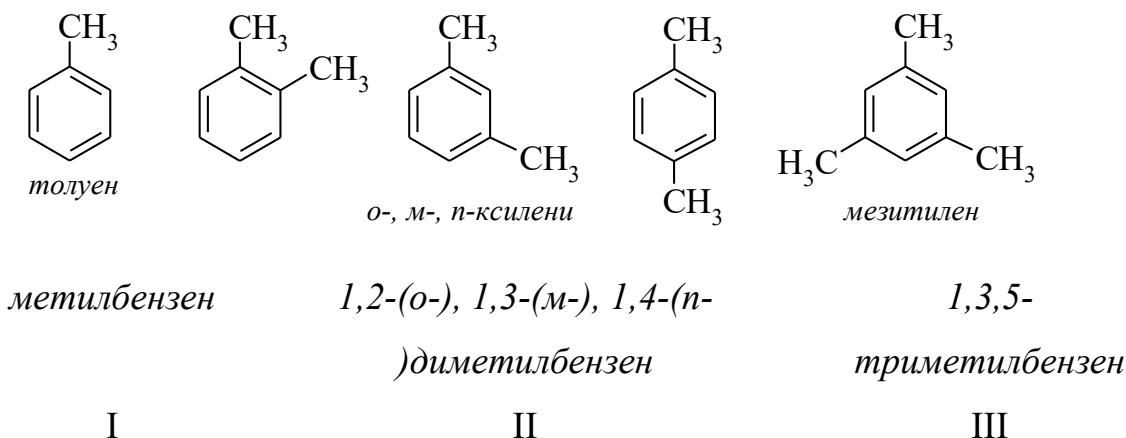


4π-ел.
ц. бутадієн

4.2. Ізомерія, номенклатура. Монозаміщені похідні бензену

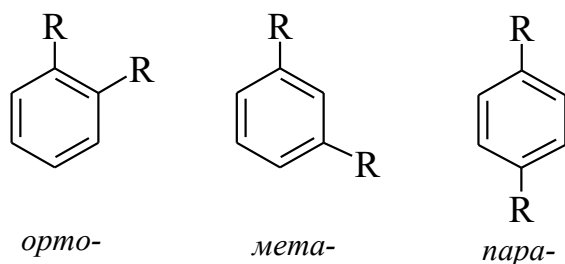
Згідно з правилами IUPAC і УНКоХіТерН для похідних бензену слід застосовувати назву родоначальника ряду *бензен*; і тривіальні із суфіксом *-ен*: толуен (I), ксилен (II), мезитилен (III), стирен, кумен, цимен.

1) Гомологи бензену:



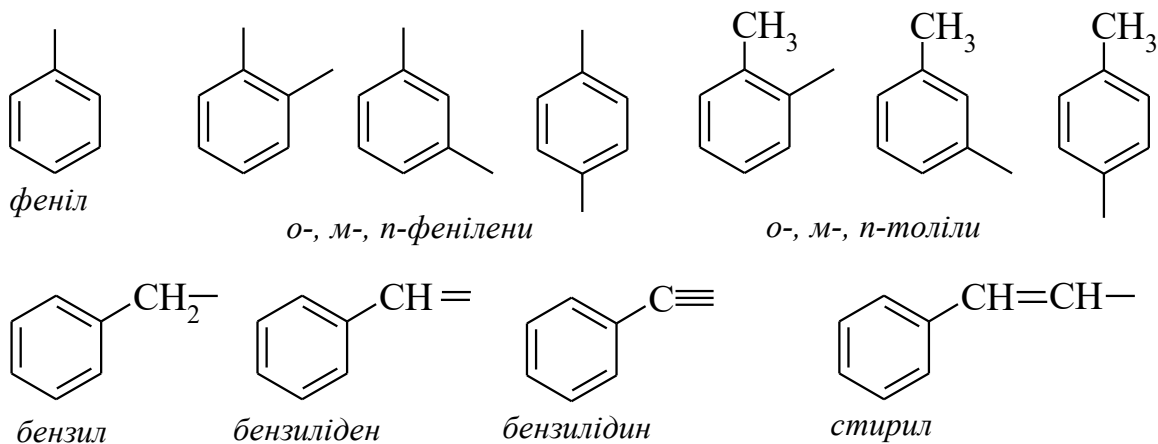
Ізомерія аренів є обмеженою: це ізомерія положення замісників або самих замісників. Крім звичайної нумерації замісників атомів С ядра **тільки для заміщених бензенів (!)** застосовують позначки префіксами *орто-* (1,2-заміщення), *мета-* (1,3-), *пара-* (1,4-).

2) Три типи ізомерів для двозаміщеного бензену:



3) Ароматичні радикали (арили).

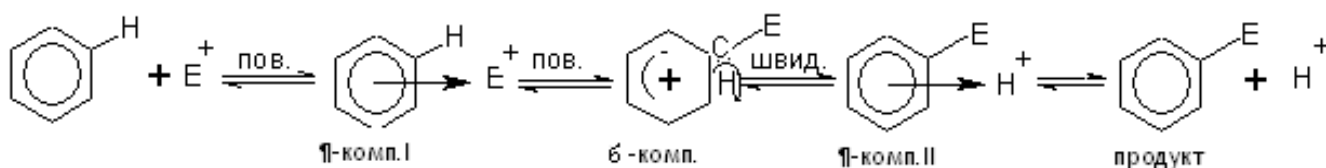
Загальна назва одновалентних залишків аренів – арили, як і зазвичай при утворенні назв радикалів суфікс аренів **-ен** змінюється на **-ил(-іл)**:



4.3. Реакції електрофільного заміщення

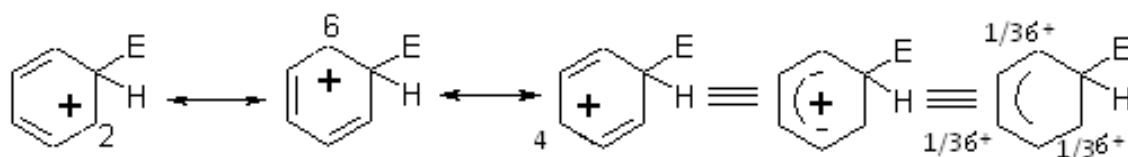
Реакції електрофільного заміщення. Механізм реакцій S_E

Будова та стійкість π - та σ -комплексів



σ -комплекс – спряжений циклогексадієновий карбокатион без ароматичного характеру, в якому п'ять атомів карбону знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані, а один в sp^3 -гібридизованому стані. Обидва замісники (E і H) розташовані в площині перпендикулярній до площини ядра.

Розподіл електронної густини в σ -комплексі можна подати трьома резонансними структурами:



σ -комплекс – реальна проміжна сполука, а не проміжний стан молекули або активований комплекс. σ -Комплекс може бути виділений у вигляді солі при низьких температурах.

У реакціях S_E для аренів енергетично вигідним є відщеплення протону (H^+) і відновлення ароматичної структури. Стадія утворення σ -комплексу і визначає швидкість реакцій в цілому (лімітуюча стадія).

Електрофіл – електроноакцепторна частинка, що взаємодіє з парою електронів нуклеофілу за рахунок своєї вакантної чи повністю незаповненої орбіталі або внаслідок високої спорідненості до електрона.

Нуклеофіл – електронодонорна частинка, яка для утворення зв'язку надає пару електронів електрофілу.

4.3.1. Найважливіші реакції S_E

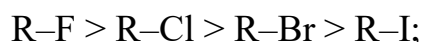
Утворення електрофільних частинок

1) Реакція алкілювання аренів проходить при дії на них алкілгалогенідів, спиртів, алкенів у присутності каталітичної к-сті кислот Льюїса, електрофільною частинкою є – **карбокатион R-C⁺**:

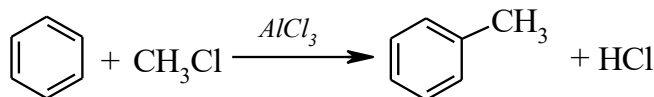
а) $\text{CH}_3\text{-Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl}\dots\text{AlCl}_3$ (поляризований комплекс, де $\delta^+ > \delta^-$) (у випадку первинних галогеноалканів);

$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_4^- + (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (карбокатион) (у випадку вторинних і третинних галогеноалканів).

Швидкість алкілювання залежить від природи галогену та алкільного радикала (стійкості карбокатиону):



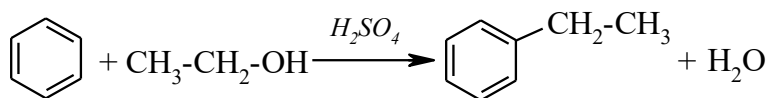
Приклад реакції:



б) $\text{R-OH} + \text{H}^+ (\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4) \leftrightarrow \text{R-O}^+\text{-H} \leftrightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$

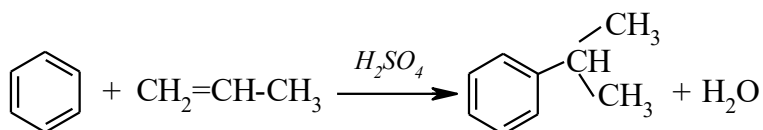


Приклад реакції:

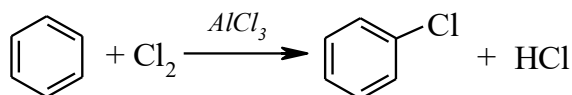
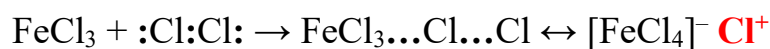


в) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^+\text{-CH}_3$ (найстійкіший)

Приклад реакції:



2) Реакція галогенування відбувається в присутності кислот Льюїса внаслідок чого поляризується зв'язок Cl–Cl з утворенням електрофільного реагенту Cl⁺ у вигляді іонної пари, електрофільною частинкою є – **катіон галогену Hal⁺**:



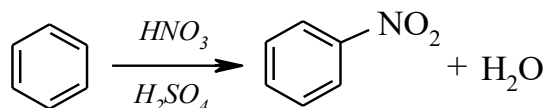
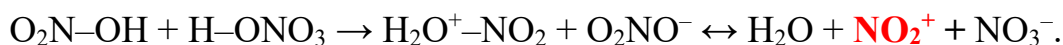
Приклад реакції:

3) Реакція нітрування проходить при наявності:

а) нітруючої суміші, електрофільною частинкою є – **нітроній катіон NO₂⁺**:

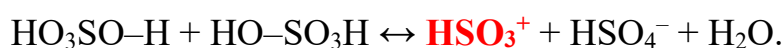


б) концентрованої HNO₃:

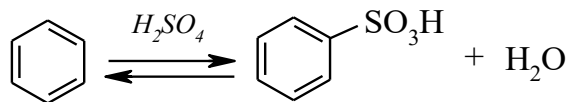


Приклад реакції:

4) Реакція сульфування відбувається при дії конц. H₂SO₄, електрофільною частинкою є – **сульфоній катіон HO₃S⁺**:



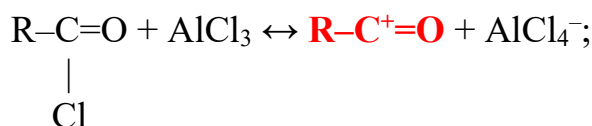
Швидкість реакції зменшується зі зменшенням концентрації кислоти.



Приклад реакції:

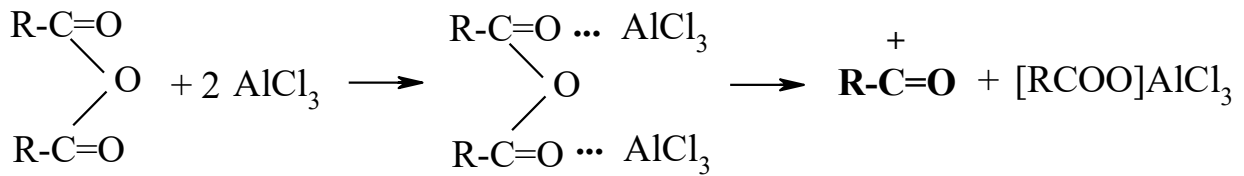
5) Реакція ацилювання, електрофільною частинкою є – **ацилійкатіон R–C⁺=O**:

а) При дії на галогенангідриди карбонових кислот каталітичної кількості кислот Льюїса:

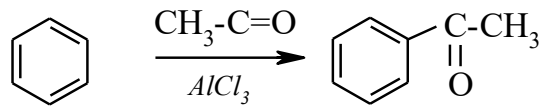


б) При дії на ангідриди карбонових кислот каталітичної кількості кислот

Льюїса:



Приклад реакції:



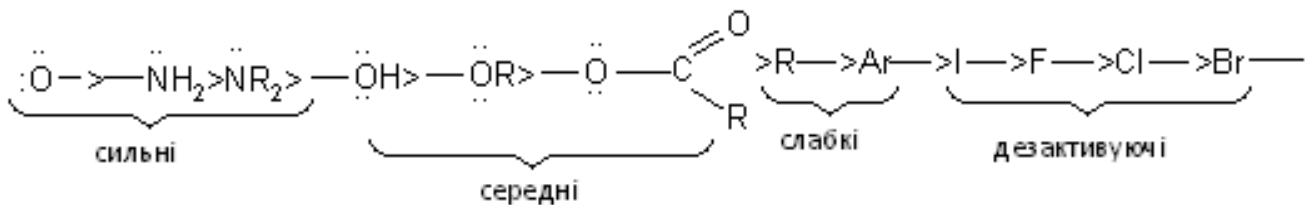
4.3.2. Замісники I та II роду

Індукційний та мезомерний ефекти електродонорних і електроакцепторних замісників

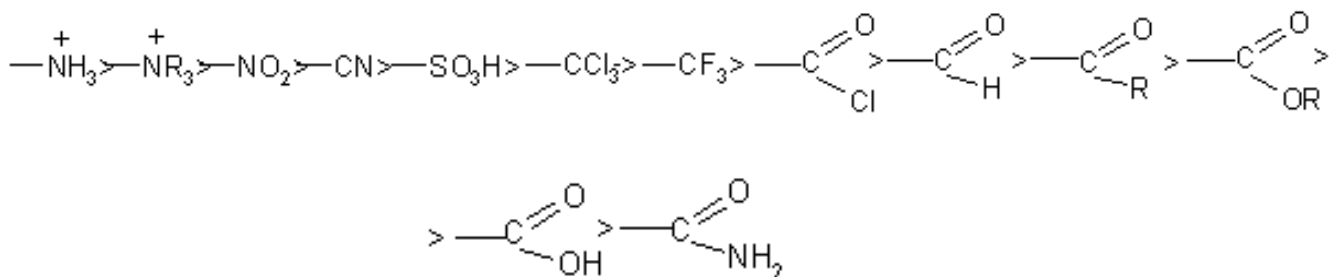
Замісники I роду: (електронодонорні або *орто*-, *пара*-орієнтанти).



або



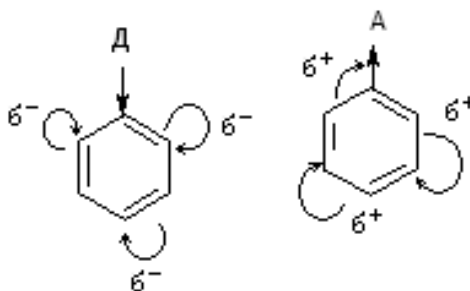
Замісники II роду: (електроноакцепторні або *мета*-орієнтанти).



Природа замісників:

1) Замісники I роду (крім галогенів) активують бензенове кільце, т.б. підвищують електронну густину в *орто*- і *пара*-положеннях.

2) Замісники II роду дезактивують бензенове кільце, направляють електрофіл в *мета*-положення, сповільнюють реакції S_E .



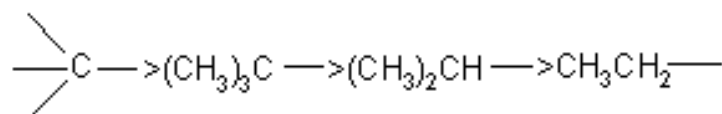
3) Замісники у бензеновому ядрі впливають на його електронну систему п-зв'язків завдяки індукційному ($\pm I$) і мезомерному ($\pm M$) ефектам.

Індукційний ефект: здатність певної групи атомів викликати зміщення електронної густини вздовж σ -зв'язків.

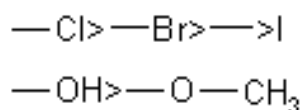
Мезомерний ефект: виникає завдяки змішуванню (спряженню) вільних або вакантних *p*-орбіталей замісника з π -орбітальною ароматичного ядра і приводить до перерозподілу електронної густини в цілому ядрі.

Класифікація замісників за ефектами які вони проявляють:

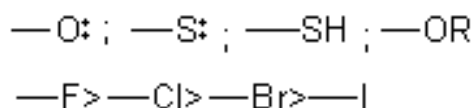
+I-ефект:



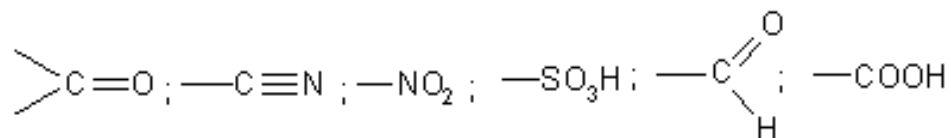
-I-ефект:



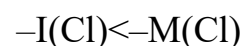
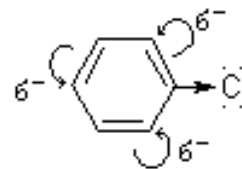
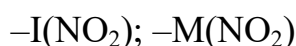
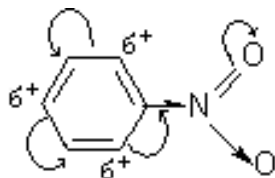
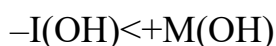
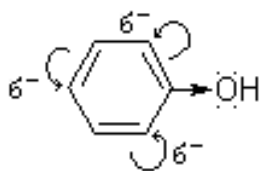
+M-ефект:



-M-ефект:



Напрямки дії електронних ефектів можуть збігатися або не збігатися:



Вирішальне значення належить мезомерному ефекту.

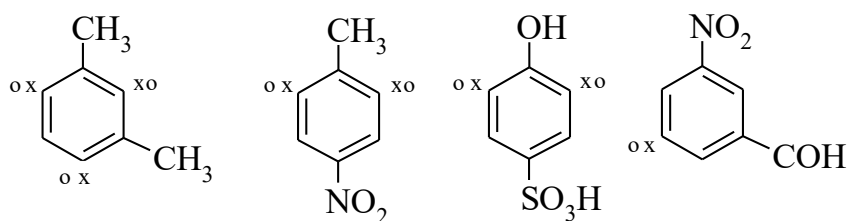
4.3.3. Правила орієнтації для реакцій електрофільного заміщення

Місце вступу другого замісника визначається природою вже існуючого у ядрі.

Таким чином розрізняють узгоджену та неузгоджену орієнтацію.

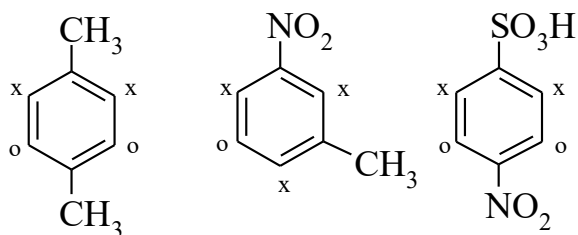
Якщо в ядрі є два або більше замісників і вони спрямовують електрофіл в одне і те ж саме положення, то *орієнтація узгоджена*.

1) Узгоджена орієнтація:



У іншому випадку, коли замісники спрямовують електрофіл у різні положення ароматичного ядра, то *орієнтація неузгоджена*.

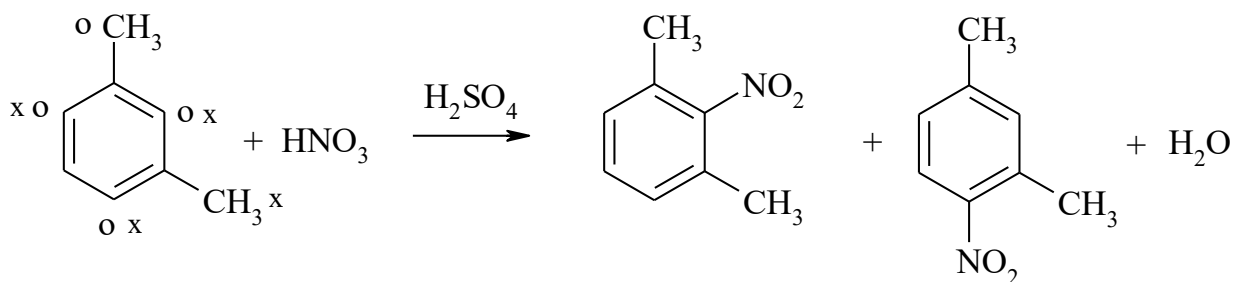
2) Неузгоджена орієнтація:



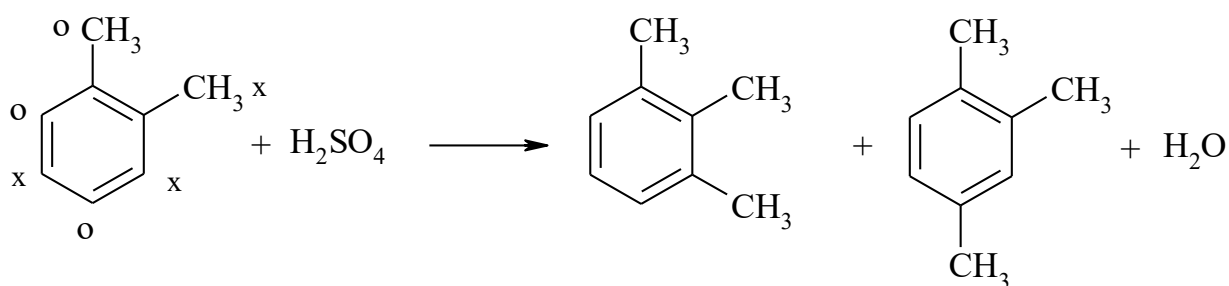
У випадку неузгодженої орієнтації:

- якщо замісники різного роду – скеровує завжди замісник I роду;
- якщо замісники однакові (I роду), то ймовірність одержання різних ізомерів однакова;
- коли два замісники II роду, реакція проходить дуже важко.

Приклади узгодженої орієнтації:



Приклади неузгодженої орієнтації:



РОЗДІЛ 3

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Тема 5. Галогенопохідні алканів і ароматичних вуглеводнів

5.1. Номенклатура та методи одержання галогенопохідних вуглеводнів

Галогенопохідними називають сполуки, які містять зв'язки Карбон – галоген. При заміщенні в молекулі насиченого вуглеводню одного атома Гідрогену на атом галогену одержують моногалогенопохідні алканів, або галоїдні алкіли, які описуються загальною формулою $C_nH_{2n+1}X$, де X – F, Cl, Br або I. Залежно від природи галогену розрізняють фтор-, хлор-, бром- і йодалкани.

Галогенопохідні бензенового ряду поділяють на арилгалогеніди і арилалкілгалогеніди.

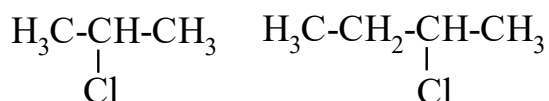
Арилгалогенідами називають сполуки, які містять атом галогену, безпосередньо сполучений з атомом Карбону бензенового ядра. Прикладом таких галогенопохідних є фторбензен, хлорбензен, бромбензен, йодбензен тощо.

Класифікація. Залежно від того, біля якого (первинного, вторинного чи третинного) атома Карбону знаходиться галоген, моногалогенопохідні поділяють на галогеналкани з первинним, вторинним і третинним вуглеводневими радикалами. Наприклад:

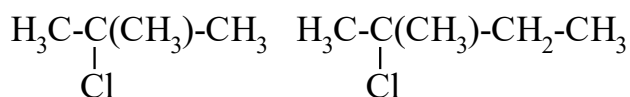
Галогеналкани з *первинними радикалами*:



з *вторинними радикалами*:



з *третинними радикалами*:



Історична й систематична номенклатура галогенопохідних

Моногалогеноалкани та арилгалогеніди називають за історичною або за систематичною номенклатурою.

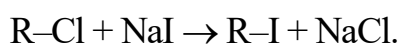
– За історичною номенклатурою назву галогеноалкану чи арилгалогеніду утворюють з назви відповідного одновалентного радикала з додаванням до неї назви галогену. Наприклад, *хлористий метил, хлористий етил, хлористий пропіл, бромистий феніл, бромистий толіл* і т. д.

– За систематичною номенклатурою назви галогеноалканів (арилгалогенідів) утворюють від назв відповідних насичених вуглеводнів (бензену і його гомологів), додаючи до них назву галогену, і цифрою вказують його положення у вуглеводневому ланцюгу. Наприклад, *1-хлорбутан, 2-метил-1-хлорпропан, хлорбензен, 3-хлортолуен* і т. д. За систематичною номенклатурою назви галогенів перелічуються в алфавітному порядку поруч з назвами вуглеводневих радикалів.

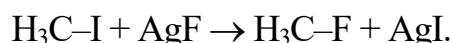
Методи добування галогеноалканів. З синтетичних методів добування моногалогеноалканів найбільше значення мають такі:

1. Взаємодія насичених вуглеводнів з галогенами.

Оскільки безпосереднє йодування алканів йодом провести не вдається, то йодопохідні насичених вуглеводнів з одним атомом йоду можна добувати реакцією обміну між відповідним хлоропохідним і йодидом натрію в ацетоновому розчині (реакція Фінкельштейна):

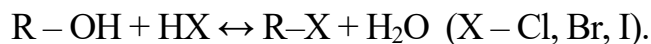


Фтористі алкіли, які не можна добути взаємодією алкану з фтором, добувають дією фториду срібла на йодисті алкіли:



2. Заміщення в молекулах спиртів гідроксильної групи на галоген. Це можна здійснити кількома способами:

а) взаємодією спиртів з галогеноводнями, яка відбувається за такою загальною схемою:



Реакція спиртів з галогеноводнями оборотна. У зв'язку з цим, щоб вона відбулася практично до кінця, необхідно в реакцію вводити газоподібні галогеноводні і в реакційну суміш не вводити воду. За допомогою цього методу можна отримати *хлор-, бром- і йодалкани*;

б) дією на спирти галоїдних сполук фосфору або сірки.

3. Приєднання галогеноводнів до етиленових вуглеводнів.

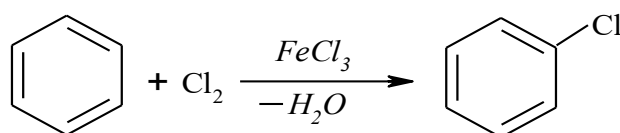
Методи добування арилгалогенідів. Найпоширенішим методом добування арилгалогенідів є пряма дія галогенів на ароматичні вуглеводні.

В ряду $F > Cl > Br > I$ реакційна здатність галогену зменшується.

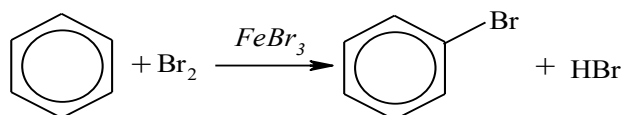
Найактивнішим з галогенів є фтор, який руйнує ароматичні вуглеводні, найменш активний – йод.

У промисловості та лабораторній практиці найчастіше використовують хлорування і бромовання ароматичних вуглеводнів.

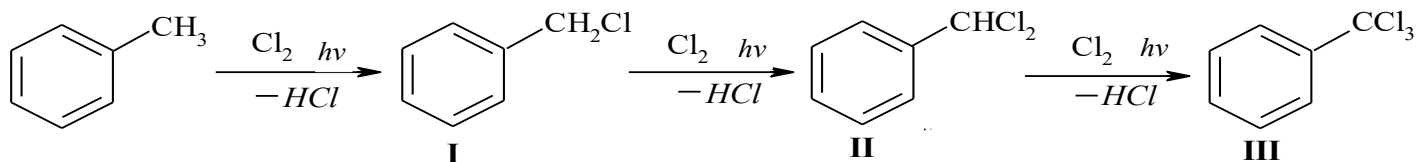
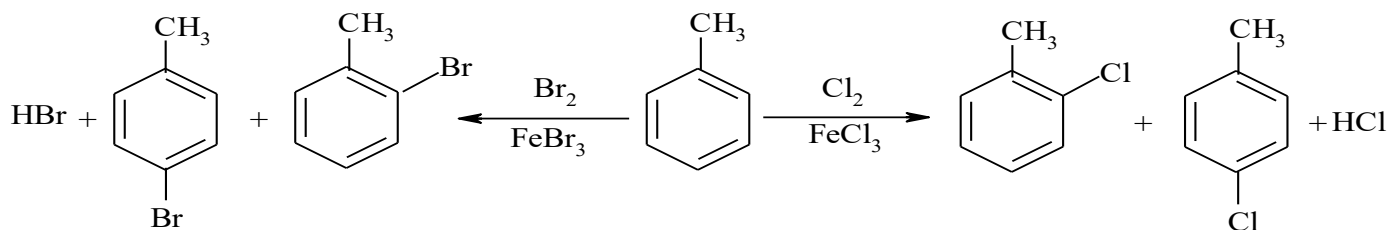
– При наявності каталізаторів ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$ та інших) хлор заміщує атом Гідрогену в бензеновому ядрі:



Хлорування бензену є реакцією електрофільного заміщення, яка відбувається за S_E2 -механізмом. Аналогічно відбувається і бромовання бензену, продуктом якого є бромбензен:

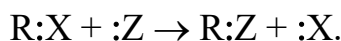


Толуен та інші алкільні гомологи бензену можуть реагувати з галогенами як за участю атомів Гідрогену бензенового ядра, так і за участю атомів Гідрогену бічної алкільної групи:



5.2. Хімічні властивості алкілгалогенідів

Реакції заміщення. Галоген, сполучений з атомом Карбону, є слабкою основою. Його у вигляді іона можна легко замінити на сильнішу основу, тобто на іншу нуклеофільну частинку. Тому для галогеноалканів характерними є реакції нуклеофільного заміщення (S_N -реакції):



Нуклеофільним реагентом Z^- можуть бути іони OH^- , OR^- , CN^- , $RCOO^-$, SH^- , SR^- , SCN^- , NO_2^- тощо, а також нейтральні молекули, які мають вільну пару електронів: $H_2O:$, $:NH_3$, $R-NH_2$, $R'-NH-R''$, $(C_6H_5)_3P:$ та ін. Найсильнішим нуклеофілом є карбаніон R_3C^- . Реакції нуклеофільного заміщення галогену в галогеноалканах є одними з найважливіших органічних реакцій.

Швидкість заміщення атомів галогенів у молекулах галогеноалканів досить різна і значною мірою залежить:

- від будови вуглеводневого радикала, з яким сполучений атом галогену;
- від природи галогену, нуклеофілу і розчинника.

• Взаємодія *первинного галогеноалкану* з нуклеофільними реагентами – це реакція нуклеофільного заміщення другого порядку (S_N2), оскільки її швидкість залежить від концентрації обох реагуючих речовин:

– Реакція проходить через перехідний стан, в якому атом Карбону частково сполучений з нуклеофілом і, крім, того, цей же атом ще не втратив зв'язку з галогеном. Іншими словами, зв'язок $C-Nuc$ у цьому стані ще не повністю

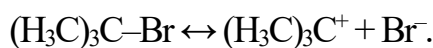
утворився, а зв'язок $C-Hal$ ще не зовсім розірвався.

– Причому іон нуклеофілу атакує молекулу галогеноалкану (зв'язок $C-Hal$) з боку, протилежного від атома галогену (з *затилля* відносно зв'язку $C-Hal$).

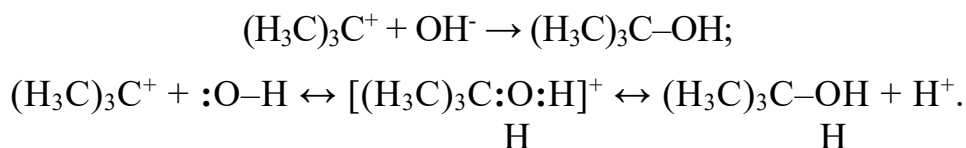
– У перехідному стані утворення зв'язку між атомом Карбону і нуклеофілу і розрив зв'язку $C-Hal$ відбуваються одночасно (*синхронно*).

• Взаємодія *третинного галогеноалкану* з нуклеофільним реагентом – реакція першого порядку (S_N1), оскільки її швидкість залежить від концентрації тільки однієї речовини:

– На *першій повільній стадії* із третинного галогеналкілу утворюється іонна пара – третинний карбонієвий катіон і аніон галогену (*мономолекулярна реакція*):



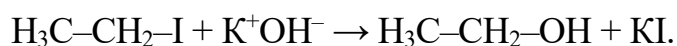
– Карбонієвий іон на *другій стадії* швидко взаємодіє з іоном гідроксиду або з молекулою води, яка має здатність надавати пару електронів для заповнення вакантної орбіталі карбонового атома:



• Вторинні алкілгалогеніди мають проміжну між первинними і третинними алкілгалогенідами структуру і тому можуть реагувати як за S_N2 -, так і за S_N1 -механізмом.

Розглянемо деякі реакції нуклеофільного заміщення атомів галогену в галогеналканах.

1. При дії на галогеналкани водного розчину лугу, води або вологого оксиду срібла утворюються спирти:

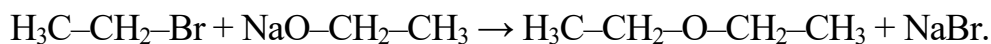


Реакція галогеналканів з водою є оборотною:

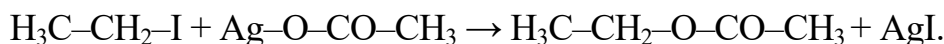


Взаємодію галогеналканів з водою називають *гідролізом*. Гідроліз ведуть при нагріванні та наявності лугів або карбонатів лужних металів і широко використовують для добування спиртів.

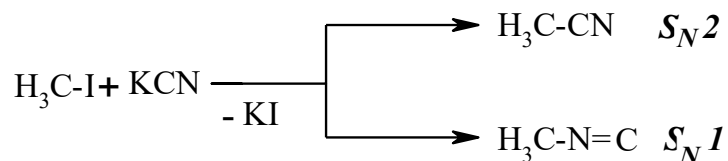
2. Галогеналкани при взаємодії з алкоголями утворюють прості ефіри:



3. Солі органічних кислот при нагріванні з галогеналканами утворюють складні ефіри:



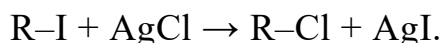
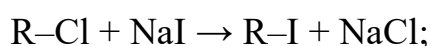
4. Взаємодією галогеналкілів з солями синильної кислоти добувають ціанисті алкіли (нітрили) та ізоціаніди (ізонітрили):



Нуклеофільна частинка – іон CN^- , що атакує галогеноалкіл, виявляє подвійну реакційну здатність (*амбідентні властивості*) і тому може приєднатись до атома Карбону галогеналкілу або атомом Карбону, або атомом Нітрогену.

5. При нагріванні галогеналканів з нітритом срібла утворюються нітросполуки і ефіри азотистої кислоти – нітрити.

6. Галогеноалкани в спиртовому або ацетоновому розчині можуть вступати в реакцію з солями галогеноводневих кислот. Таким чином можна замінити в молекулі галогеноалкану атом одного галогену на інший:



7. Галогеноалкани досить легко реагують з аміаком і амінами. При цьому можуть утворюватися первинні, вторинні або третинні аміни, а також солі амонійних основ. Наведемо схему реакції, утворення тільки первинного аміну:



5.3. Хімічні властивості арилгалогенідів

Галогенобенzenам властиві реакції в участю атома галогену і з участю бензенового ядра.

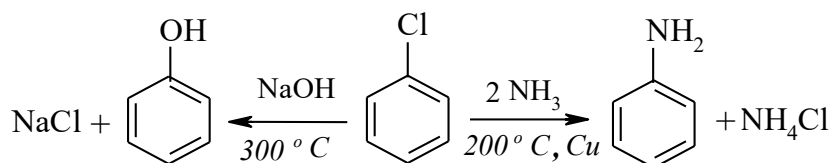
Реакції з участю атома галогену.

Атоми галогену в молекулах арилгалогенідів безпосередньо сполучені з атомами Карбону бензенового ядра і їх вільні *p*-електрони перебувають у спряженні з π -електронами бензенового ядра.

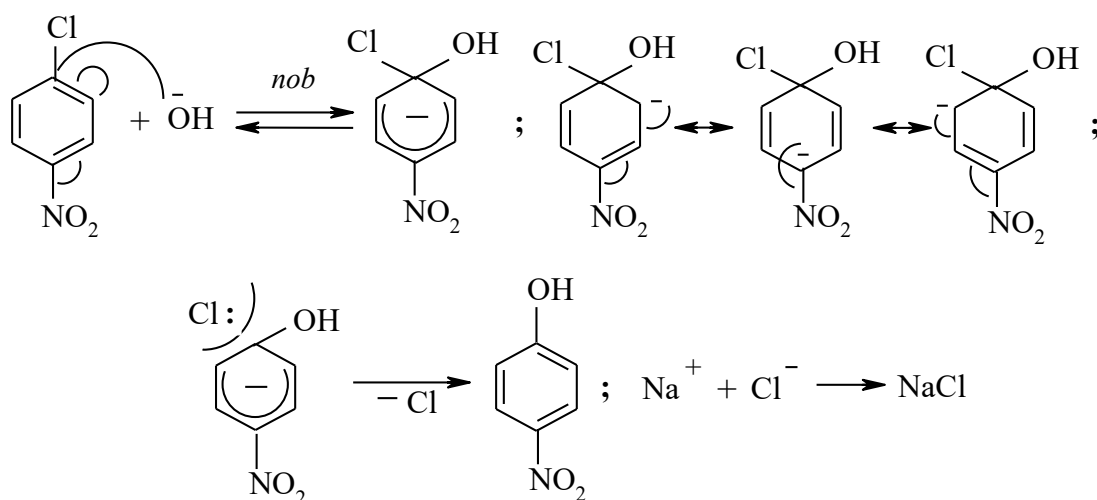
У зв'язку з цим дані атоми, як і атоми галогену у вінілгалогенідах, виявляють малу реакційну здатність.

Так, вони не взаємодіють з такими нуклеофільними реагентами, як їдкі луги, солі срібла, ціаніди лужних металів, алкоголяти, аміак за тих умов, за яких ці реагенти заміщували атом галогену в галогеноалканах. Для нуклеофільного заміщення атома галогену в арилгалогенідах необхідно створювати жорсткі умови.

Хлор- і бромбензени реагують з їдкими лугами тільки при 300°C, а з аміаком – при наявності каталізаторів (солі міді або мідний шорошок) при 180—200°C. За цих умов галоген заміщується на гідроксил або аміногрупу. Продуктами таких S_N -реакцій є відповідно фенол і анілін:



Активність атомів галогенів у арилгалогенідах підвищується під впливом електроноакцепторних груп, таких як $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та інших, якщо вони перебувають у бензеновому ядрі в *орто*- або *пара*-положенні відносно атома галогену. Так, *пара*-нітрохлорбензен легко реагує з лугом і обмінює атом хлору на гідроксил, перетворюючись при цьому на *пара*-нітрофенол:

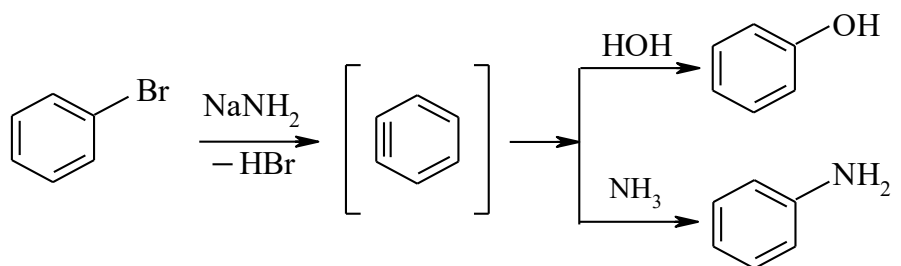


Реакції заміщення активованого атома галогену біля атома Карбону ароматичного ядра відбуваються за механізмом S_N2 .

Атака нуклеофілом атома Карбону в молекулах арилгалогенідів відбувається не “з затиля”, а “збоку”, і при цьому утворюється не π -комплекс, а відразу карбаніон. Крім того, розрив зв’язку Карбон – галоген і утворення нового зв’язку Карбон – нуклеофіл відбуваються асинхронно (у різний час).

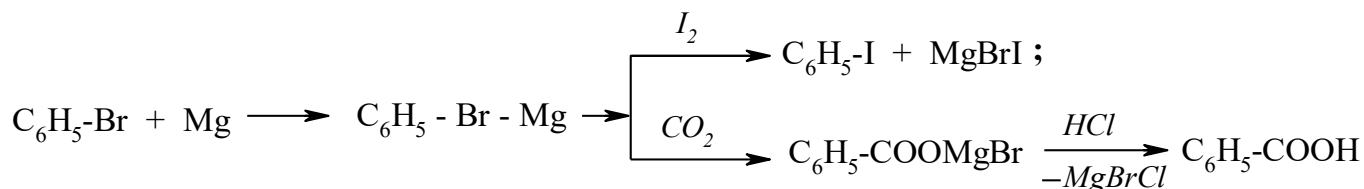
Отже, механізм S_N2 ароматичного типу відрізняється від механізму S_N2 для аліфатичних сполук.

Заміщення в арилгалогенідах неактивованих атомів галогену відбувається під дією сильних основ. У цьому випадку реакція відбувається не за таким механізмом, який ми щойно розглянули. Так, якщо хлор- або бромбензен обробляти в рідкому аміаку такою сильною основою, як амід натрію або водний розчин лугу, то відбувається нуклеофільне заміщення атома галогену на NH_2 - або OH -групу з утворенням відповідно аніліну і фенолу. Проте під дією цих сильних нуклеофільних реагентів від арилгалогенідів спочатку відщеплюється галогеноводень. При цьому утворюється надзвичайно реакційноздатний проміжний продукт, який називають дегідробензеном. Дегідробензен далі швидко приєднує нуклеофільний реагент, наприклад воду або аміак, і утворює фенол або анілін:



Як впливає із схеми, заміщення в цьому випадку включає дві стадії – спочатку елімінування (відщеплення), а потім приєднання. Отже, неактивовані атоми галогену в арилгалогенідах заміщуються за механізмом елімінування – приєднання.

Арилгалогеніди порівняно легко реагують з активними металами. Так, з магнієм вони утворюють магнійорганічні сполуки – магнійарилгалогеніди:



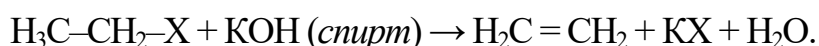
Реакції арилгалогенідів з участю ароматичного ядра. Арилгалогеніди вступають у реакції електрофільного заміщення атомів Гідрогену бензенового ядра, а саме в реакції галогенування, нітрування, сульфування та ін. Атоми галогену, як уже зазначалось, є дезактивууючими замісниками першого роду і орієнтують вхід наступного електрофіла в *орто*- і *пара*-положення.

5.4. Побічні реакції відщеплення (механізми E1 і E2)

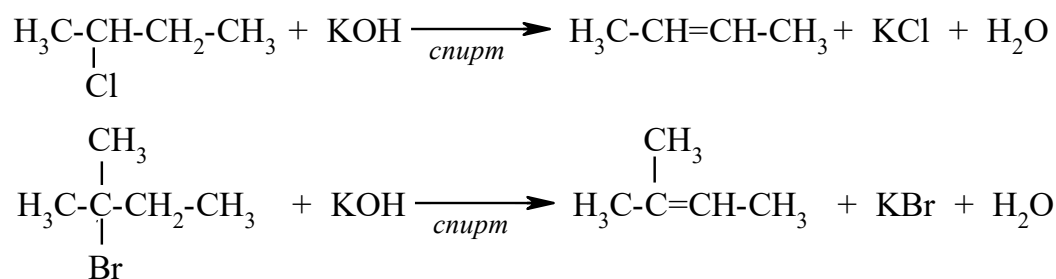
Реакції відщеплення (дегідрогалогенування) називають також **реакціями елімінування**, або *E*-реакціями.

Поряд з реакцією нуклеофільного заміщення галогену дуже часто паралельно відбувається реакція дегідрогалогенування з утворенням ненасиченого етиленового вуглеводню.

1. При дії на галогеналкани спиртового розчину лугу від них легко відщеплюються елементи галогеноводневої кислоти і утворюються ненасичені вуглеводні:



Відщеплення у галогеноводнів відбувається за *правилом Зайцева*. При відщепленні галогеноводнів від галогеноалканів, згідно з правилом Зайцева, утворюються етиленові вуглеводні, які мають найбільше число алкільних радикалів біля карбонових атомів з подвійним зв'язком:



За здатністю до реакцій відщеплення галогеноводнів галогеноалкани розміщуються в такий ряд: $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$.

Активність відщеплення галогеноводню визначається також і структурою вуглеводневого радикала.

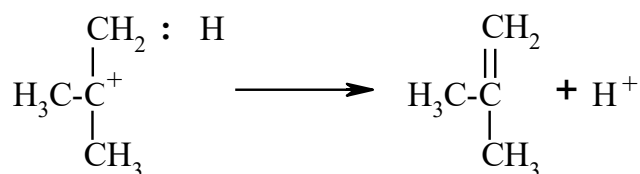
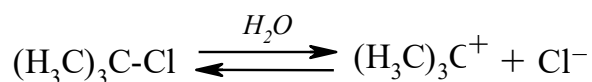
Реакції відщеплення галогеноводнів, як і реакції нуклеофільного заміщення, можуть відбуватися за мономолекулярним (*E1*) і бімолекулярним (*E2*) механізмами.

В реакції *E1*-елімінування найлегше вступають третинні галогеноалкани, в реакції *E2*-елімінування – первинні галогеноалкани.

Реакції, які відбуваються за *E1*-механізмом, двостадійні:

– На *першій повільній стадії*, яка визначає швидкість процесу дегідрогалогенування, третинний галогеноалкан дисоціює з утворенням карбонієвого іона,

– від якого на *другій стадії* дуже швидко відщеплюється протон і утворюється етиленова сполука:



– Швидкість дегідрогалогенування третинних галогеноалканів залежить тільки від концентрації галогеноалкану.

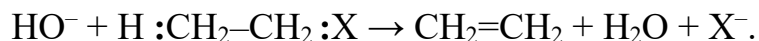
При дегідрогалогенуванні за *E2*-механізмом

– нуклеофільний реагент, наприклад іон OH^- , атакує β -карбонівий атом галогеноалкану і відщеплює від нього протон;

– одночасно з відщепленням протона відщеплюється від галогеноалкану і аніон галогену. Цей процес йде через перехідний стан, у якому нуклеофільний реагент утворює зв'язок з протоном в такій мірі, в якій відбувається відщеплення аніона галогену:



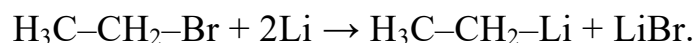
У цьому випадку, як і у випадку третинних галогеноалканів, електронна пара, яка вивільняється після відщеплення протона, іде на утворення подвійного зв'язку між карбонними атомами:



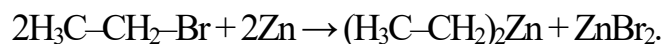
– Швидкість *E2*-реакції пропорційна концентрації обох реагентів – і галогеноалкану, і нуклеофільної сполуки.

Взаємодія галогеноалканів з металами. При дії на галогеноалкани металів галоген заміщується на атом металу.

1. Металічний літій у безводному діетиловому ефірі утворює з галогеноалканами літійорганічні сполуки:

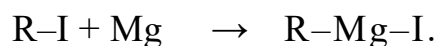


2. З металічним натрієм галогеноалкани утворюють насичені вуглеводні. Проміжними продуктами при цьому є натрійорганічні сполуки. З металічним цинком галогеноалкани утворюють цинкорганічні сполуки:



3. Особливо важливою є реакція галогеноалканів з металічним магнієм, в результаті якої утворюються змішані магнійорганічні сполуки:

ефір



Реакція активно відбувається в безводному ефірі.

Магнійорганічні сполуки були відкриті у 1901 р. французьким хіміком В. Гріньяром, тому їх називають *реактивами Гріньяра*. Ці реактиви знайшли широке застосування в органічному синтезі.

РОЗДІЛ 4

ОКСИГЕНОВМІСНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Тема 6. Спирти

Спирти – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на відповідну кількість гідроксильних груп –ОН. Спирти називають ще *алкоголями* (від арабського “алкоголь” – спирт).

Класифікація. Спирти класифікують:

– за характером карбонового атома (первинного, вторинного чи третинного), з яким сполучена гідроксильна група: розрізняють первинні, вторинні і третинні спирти. Наприклад, *первинний бутиловий спирт* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, *вторинний бутиловий спирт* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, *третинний бутиловий спирт* $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}$.

– за кількістю гідроксильних груп, які містяться в його молекулі. Кількість гідроксильних груп у молекулі спирту називають його *атомністю*.

За атомністю спирти поділяють на:

– *одноатомні* спирти мають одну гідроксильну групу (*етиловий спирт* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$);

– *двохатомні* спирти – дві (*етиленгліколь* $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$);

– *трьохатомні* спирти – три гідроксильні групи (*гліцерол* $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$) і т. д;

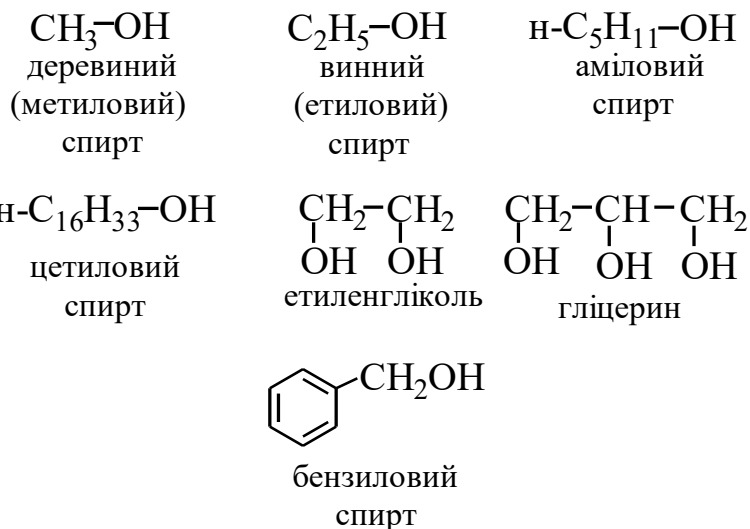
– спирти, які мають чотири і більше гідроксильних груп, називають *багатоатомними* (*гексит* $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$).

6.1. Одноатомні спирти

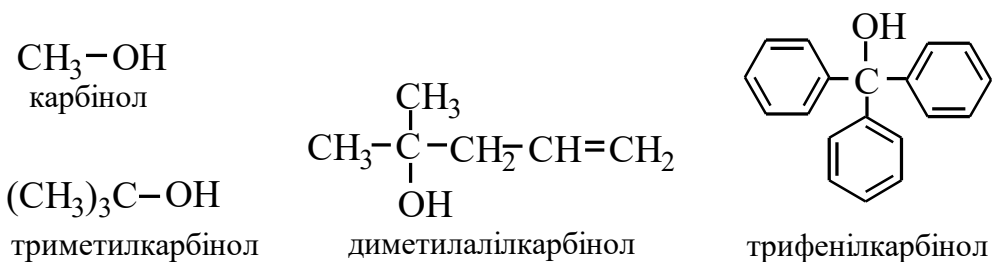
Одноатомні спирти утворюють гомологічний ряд, загальна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$, який можна легко записати, користуючись гомологічним рядом насичених вуглеводнів, замінюючи в них один атом Гідрогену на гідроксильну групу.

6.1.1. Номенклатура. Одноатомні спирти називають за тривіальною, раціональною та систематичною номенклатурами.

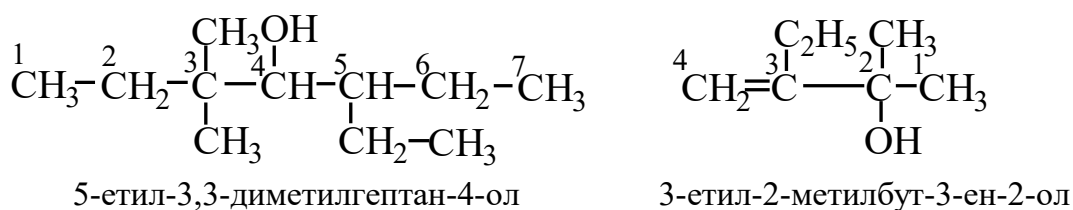
За тривіальною номенклатурою назва одноатомного спирту походить від назви радикала, з яким сполучена гідроксильна група. Н-д, *метиловий спирт, етиловий спирт, пропіловий спирт* і т. д.:



За раціональною номенклатурою спирти розглядають як похідні найпростішого із спиртів – метилового, який називають *карбінолом*. Н-д, *метилкарбінол, етилкарбінол* і т. д.:



За систематичною номенклатурою назву спирту утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї суфікс *-ол*. Положення гідроксильної групи позначають номером атома Карбону, біля якого вона розміщена. Карбоновий ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону з гідроксильною групою мав найменше числове значення. Н-д, *бутан-2-ол* $\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$, *2-метилпропан-1-ол* $\text{H}_3\text{C-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$.



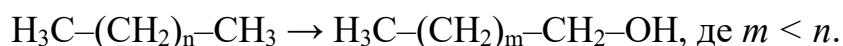
Деякі спирти мають ще емпіричні назви, які пов'язані з історією відкриття або добування цього спирту з того чи іншого природного продукту. Н-д,

метиловий спирт часто називають *деревним*, оскільки його добувають сухою перегонкою деревини; етиловий спирт називають *винним*, оскільки його вперше було виявлено у виноградному вині і довгий час добували перегонкою вина.

6.1.2. Методи добування. Насичені одноатомні спирти можна добути такими методами.

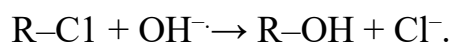
1. Окисненням насичених вуглеводнів. Алкани при каталітичному окисненні можуть утворювати ряд кисневмісних сполук, у тому числі і спирти:

[O]



Цей метод має промислове значення для добування вищих жирних спиртів.

2. Гідролізом галогеналканів, який приводить до заміщення атома галогену на гідроксильну групу:



3. Гідратацією етиленових вуглеводнів.

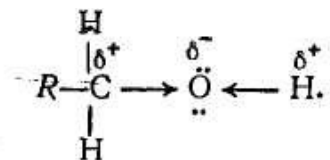
4. Відновленням альдегідів, кетонів, карбонових кислот і складних ефірів воднем при наявності каталізаторів. Альдегіди, карбонові кислоти і складні ефіри при цьому приєднують водень і утворюють первинні спирти, а кетони в аналогічних умовах – вторинні спирти. Як відновники цих речовин використовують також комплексні гідриди металів.

5. Взаємодією альдегідів, кетонів, складних ефірів з металоорганічними речовинами, головним чином магнійорганічними (реактивами Грін'єра).

6. Лужним або кислотним гідролізом складних ефірів карбонових кислот.

6.1.3. Хімічні властивості

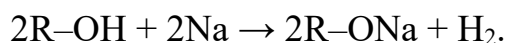
Кислотно-основні властивості спиртів. Наявність у молекулах спиртів гідроксильної групи зумовлює їх кислотно-основні властивості. Оскільки атом Оксигену цієї групи більш електронегативний, ніж атоми Карбону та Гідрогену, то електронна густина зміщується від цих атомів до Оксигену. Зв'язки $\text{O} \leftarrow \text{H}$ і $\text{C} \rightarrow \text{O}$ поляризуються:



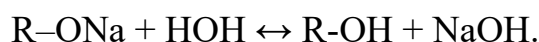
Тому для спиртів існують реакції, які відбуваються як з участю атома Гідрогену гідроксильної групи (кислотні властивості), так і з участю всієї гідроксильної групи (основні властивості). Отже, спирти мають амфотерні властивості. Але як кислотні, так і основні властивості в них виражені дуже слабо.

Реакції з участю Гідрогену гідроксильної групи.

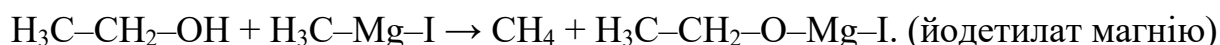
1. Спирти реагують з активними металами. При цьому виділяється Гідроген гідроксильної групи, який заміщується в процесі реакції на метал. Продуктами такої взаємодії є металічні похідні, які називають *алкоголятами*:



Алкоголяти – тверді речовини, легко розкладаються водою, яка є сильнішою кислотою, ніж спирт:



2. Спирти активно вступають у реакцію з магнійорганічними сполуками. При цьому утворюються насичені вуглеводні і галогеналкоголяти магнію:



За здатністю відщеплювати Гідроген у вигляді протона спирти можна розмістити в такий ряд:

Метиловий спирт > Первинні спирти > Вторинні спирти > Третинні спирти.

Спирти виявляють і основні властивості.

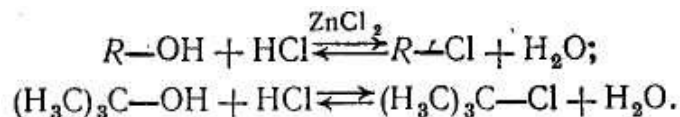
Основні властивості змінюються порівняно з кислотними в протилежному напрямку. За здатністю приєднувати протон спирти можна розмістити в такий ряд:

Третинні спирти > Вторинні спирти > Первинні спирти > Метиловий спирт.

У цьому ряду основні властивості найсильніше виражені в третинних, найслабкіше – в метилового спирту.

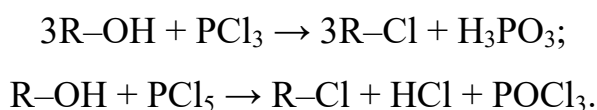
Реакції нуклеофільного заміщення гідроксильної групи. Під час взаємодії спиртів з галогеноводневими кислотами або галогеноводнями, галогенідами фосфору або з тіонілхлоридом гідроксильна група в їх молекулах заміщується на галоген.

Реакція з галогеноводнями. Спирти легко реагують з галогеноводнями і утворюють при цьому алкілгалогеніди.

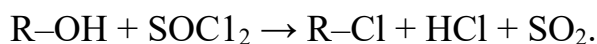


Третинні і вторинні спирти реагують за S_N1 -механізмом, а первинні спирти – за S_N2 -механізмом.

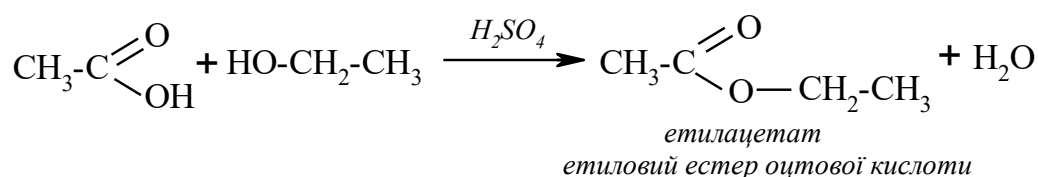
Взаємодія з галоїдними сполуками фосфору і з хлористим тіонілом. Галоїдні сполуки фосфору при дії на спирти легко заміщують їх гідроксильну групу на галоген:



Хлоропохідні з високим виходом добувають при дії на спирти хлористого тіонілу $SOCl_2$:



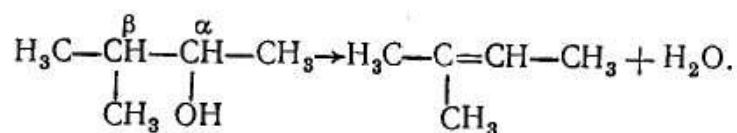
Реакція естерифікації. Спирти вступають у реакцію з органічними кислотами. Продуктами такої взаємодії є відповідні складні ефіри (*естери*):



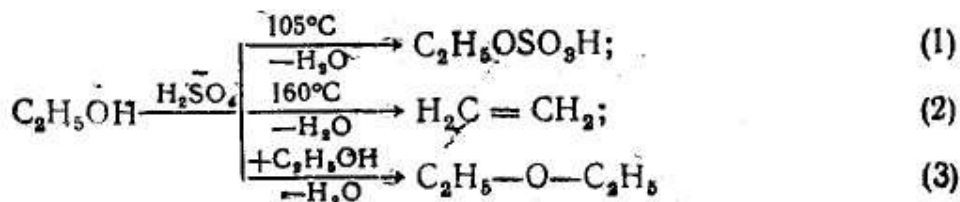
Дегідратація спиртів. Дегідратація спиртів може відбуватися у двох напрямках: внутрішньомолекулярно і міжмолекулярно. Напрямок дегідратації залежить від природи спирту і умов проведення реакції.

При внутрішньомолекулярній дегідратації спирту утворюється ненасичений етиленовий вуглеводень, в результаті міжмолекулярної дегідратації – простий ефір (*етер*).

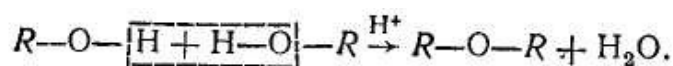
При відщепленні води від спиртів утворюються найбільш алкіловані етиленові вуглеводні (*правило Зайцева*). Н-д, при дегідратації *3-метилбутан-2-олу* відщеплення води відбувається за рахунок гідроксилу і атома Гідрогену, який знаходиться біля сусіднього найменш гідрогенізованого β -карбонового атома. В результаті утворюється *2-метилбут-2-ен*:



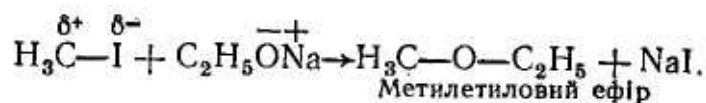
Дегідратація спиртів при наявності концентрованої H_2SO_4 залежно від температури, співвідношення об'ємів спирту і кислоти може відбуватися з утворенням різних продуктів. Наприклад, етиловий спирт при 105°C утворює з сірчаною кислотою кислий складний ефір – етилсірчану кислоту (*реакція 1*). При надлишку спирту і вищій температурі ($130\text{--}140^\circ\text{C}$) відбувається міжмолекулярна дегідратація, головним продуктом якої є діетиловий етер (простий ефір; *реакція 3*). При температурі понад 160°C етилсірчана кислота розкладається з утворенням етилену (*реакція 2*):



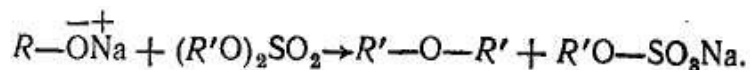
Алкілування спиртів. Алкілуванням називають реакції введення в молекули органічних речовин алкільних радикалів. При введенні алкільного радикала в молекулу спирту замість атома Гідрогену ОН-групи добувають *етери*. Алкілувати спирти можна спиртами, як це відбувається при їх міжмолекулярній дегідратації:



Можна алкілувати спирти галоїдними алкілами:

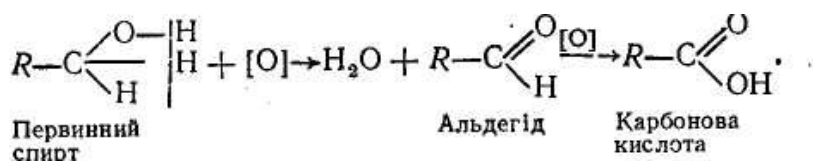


Алкілувати алкогольяти можна і діалкілсульфатами:

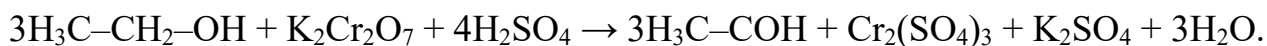


Окиснення спиртів. Спирти при 300–500°C і наявності мідних та інших катализаторів окиснюються киснем повітря. Такі окислювачі, як KMnO_4 , хромова суміш, окиснюють спирти вже при кімнатній температурі. Залежно від того, який це спирт – первинний, вторинний чи третинний, – при окисненні утворюються різні продукти.

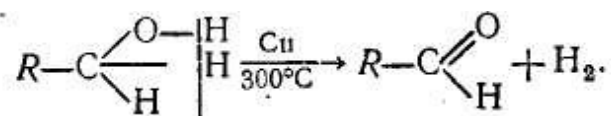
Первинні спирти при окисненні дають альдегіди з такою ж кількістю карбонових атомів, як і в молекулі вихідного спирту. Альдегіди в цих умовах можуть окиснюватись до карбонових кислот:



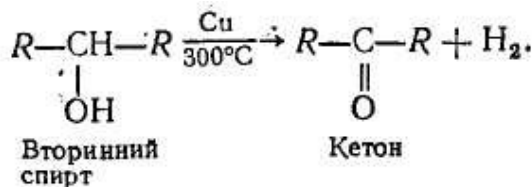
Окиснення спиртів хромовою сумішшю супроводиться зміною оранжево-червоного забарвлення реакційної суміші (іони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) на зелене (іони Cr^{3+}):



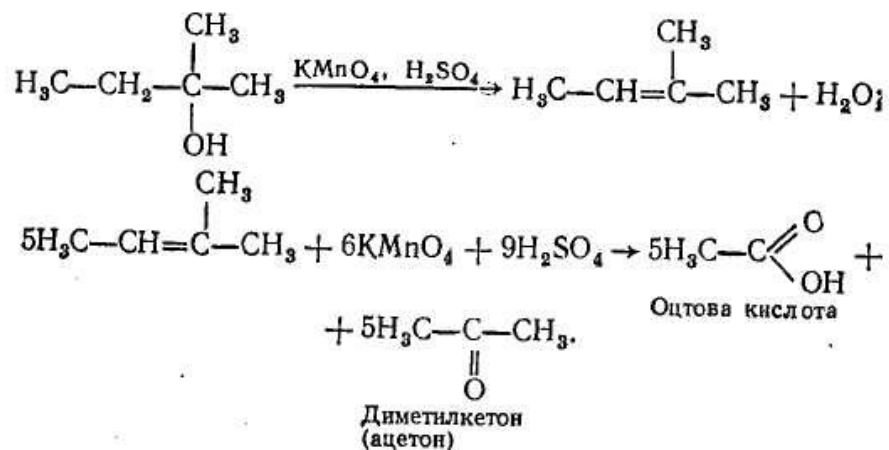
Первинні спирти можна також окислити до альдегідів тонко подрібненою міддю, нагрітою до 280–300°C. Таке перетворення спиртів називають *дегідруванням*:



Вторинні спирти при окисненні, а також при дегідруванні перетворюються на кетони:



Третинні спирти окиснюються досить важко з одночасним розривом карбонового ланцюга їх молекул і утворенням суміші карбонових кислот і кетонів:



Отже, за продуктами окислення спиртів можна зробити висновок про будову спирту.

6.2. Двохатомні спирти

Спирти, молекули яких містять дві гідроксильні групи, називають двохатомними, або *гліколями*. Загальна формула двохатомних спиртів $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

Першим представником двохатомних спиртів є *етиленгліколь* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Стойкими є гліколи, в молекулах яких гідроксильні групи розміщені біля різних карбонових атомів. Якщо ж дві гідроксильні групи знаходяться біля одного карбонового атома, то такі двохатомні спирти нестійкі, легко розкладаються, відщеплюючи за рахунок гідроксильних груп воду, і перетворюються на альдегіди або кетони.

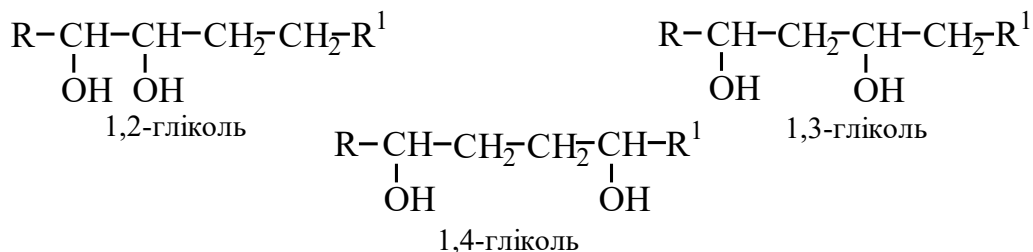
6.2.1. Номенклатура. Залежно від взаємного положення гідроксильних груп розрізняють

– α -гліколі (у них гідроксильні групи розміщені біля сусідніх карбонових атомів, що стоять поряд, в положенні 1,2): α -гліколь – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

– β -гліколі (ОН-групи в них розміщені в пол. 1,3): β -гліколь – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$;

– γ -гліколі (ОН-групи – в положенні 1,4), γ -гліколь – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$;

– δ -гліколі і т. д.

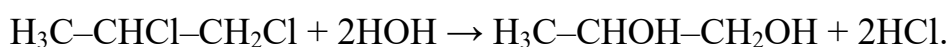


За *раціональною номенклатурою* назву α -гліколів утворюють від назви відповідного етиленового вуглеводню, до якої додають слово *гліколь*. Н-д, етиленгліколь, пропіленгліколь і т.д.

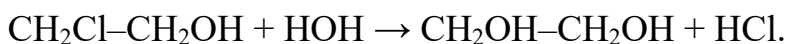
За *систематичною номенклатурою* назву гліколів утворюють з назви насиченого вуглеводню, до якої додають суфікс *-діол*, вказуючи номери карбонових атомів, біля яких знаходяться гідроксильні групи. Н-д, етиленгліколь $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ за номенклатурою ІЮПАК –етан-1,2-діол, а пропіленгліколь $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – пропан-1,2-діол.

6.2.2. Методи добування. Гліколі можна добути такими методами:

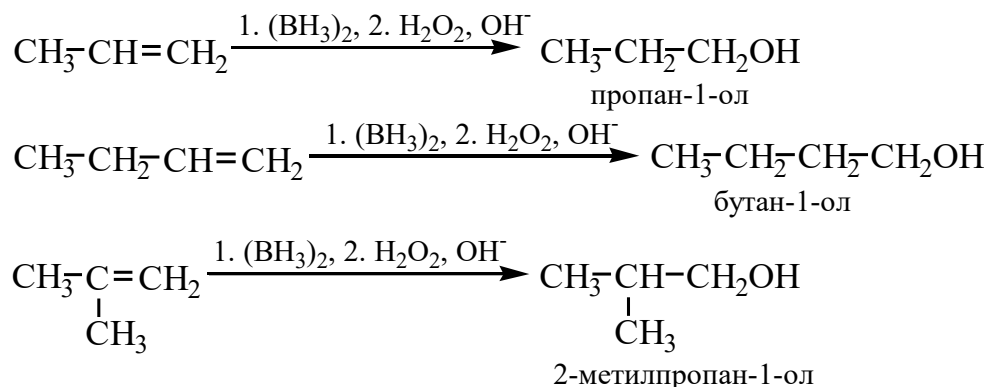
1. Гідролізом дигалогенопохідних насичених вуглеводнів:



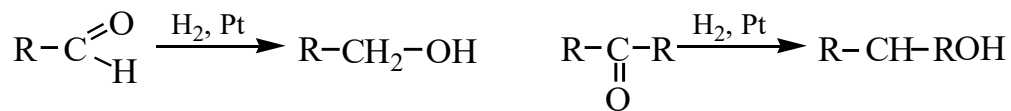
2. Гідролізом галогеноспиртів:



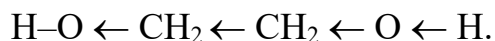
3. Гідроборуванням-окисненням (тобто приєднання води до подвійного зв'язку у присутності гідрогенпероксиду, що відбувається проти правила Марковнікова):



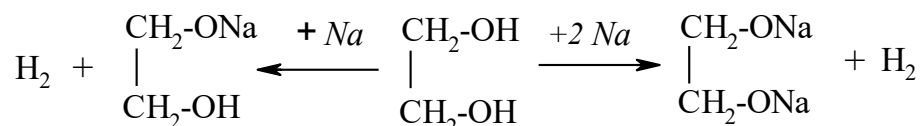
4. Бімолекулярним відновленням карбонільних сполук:



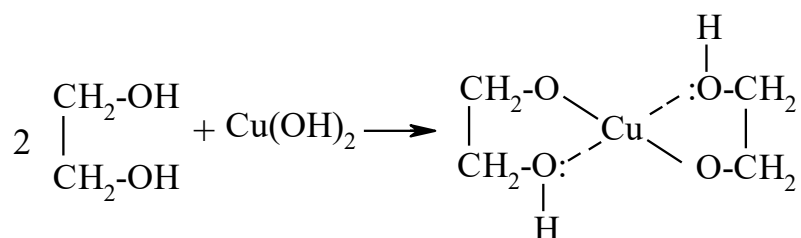
6.2.3. Хімічні властивості. Хімічні властивості гліколів аналогічні властивостям одноатомних спиртів і визначаються наявністю в їх молекулах двох гідроксильних груп. Причому в реакціях можуть брати участь одна або обидві гідроксильні групи. В результаті впливу обох гідроксильних груп кислотні властивості двохатомних спиртів порівняно з одноатомними підвищуються:



Тому гліколі, на відміну від одноатомних спиртів, легко вступають у реакцію не тільки з лужними металами, але й з лугами навіть з гідроксидами важких металів. З лужними металами, лугами гліколі утворюють повні та неповні алкоголяти (гліколяти):

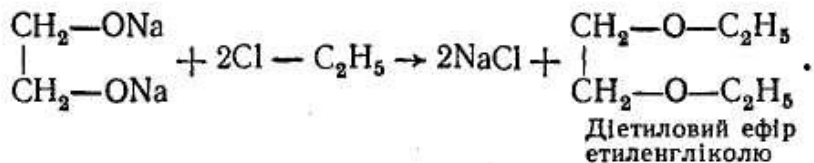
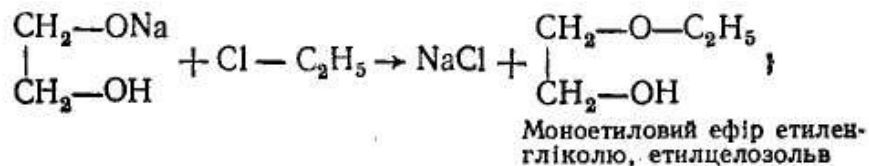


З гідроксидами деяких важких металів гліколі утворюють комплексні гліколяти. При цьому нерозчинний у воді $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в гліколі легко розчиняється з утворенням купрум гліколяту волошклого кольору:

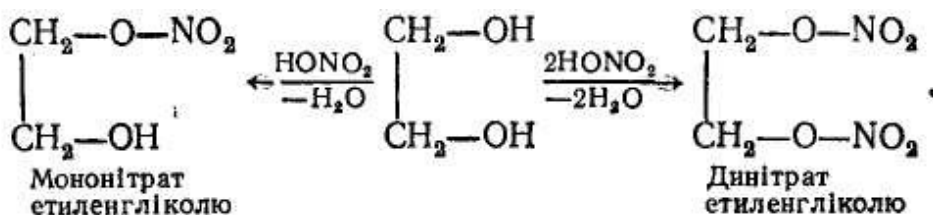


Ця реакція є якісною на двохатомні спирти.

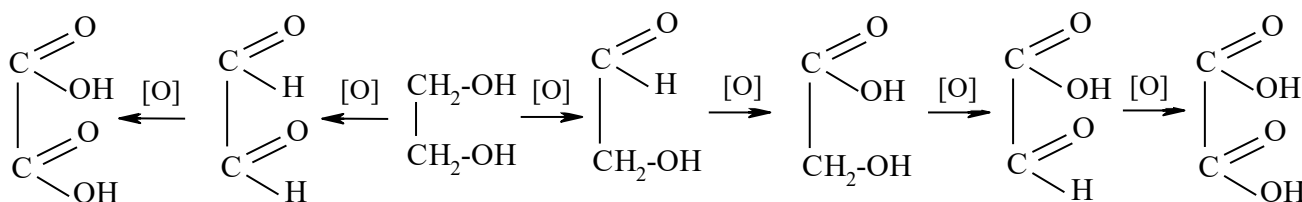
Гліколі можуть утворювати повні і неповні етери. Так, взаємодією неповного гліколяту лужного металу з галоїдними алкілами добувають неповні етери, а з повного гліколяту – повний етер:



З органічними і мінеральними кислотами двохатомні спирти утворюють два ряди естерів:

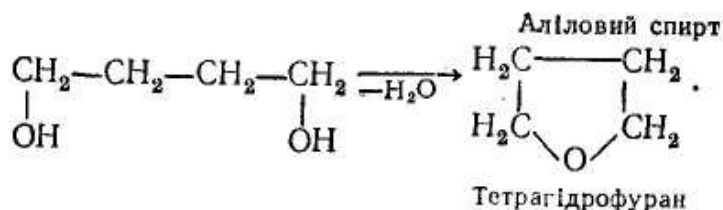
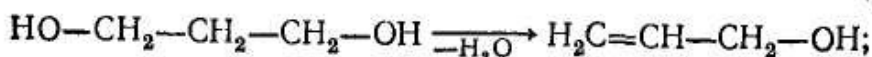
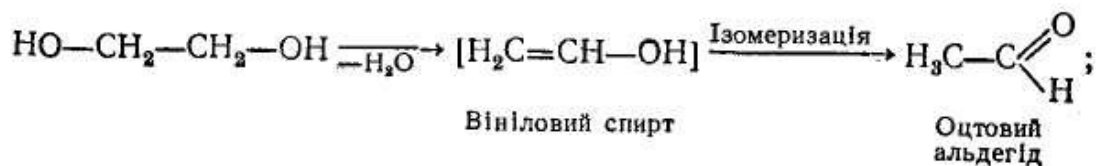


Окиснення гліколів відбувається ступінчасто, з участю однієї або обох гідроксильних груп одночасно із утворенням таких продуктів:

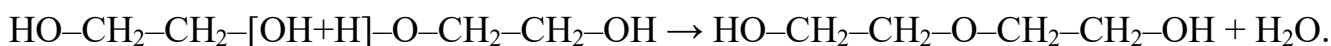


щавлева кислота ← гліоксаль ← етиленгліколь → гліколевий альдегід → гліколева кислота → гліоксалева кислота → щавлева кислота

Двохатомні спирти вступають у реакцію дегідратації. Причому α -, β - і γ -гліколі, залежно від умов реакції, по-різному відщеплюють воду. Відщеплення води від гліколів може відбуватися внутрішньо- і міжмолекулярно. Наприклад:



При міжмолекулярному відщепленні води від гліколів можуть утворюватися оксієфіри (спиртєфіри), як наприклад, діетиленгліколь:

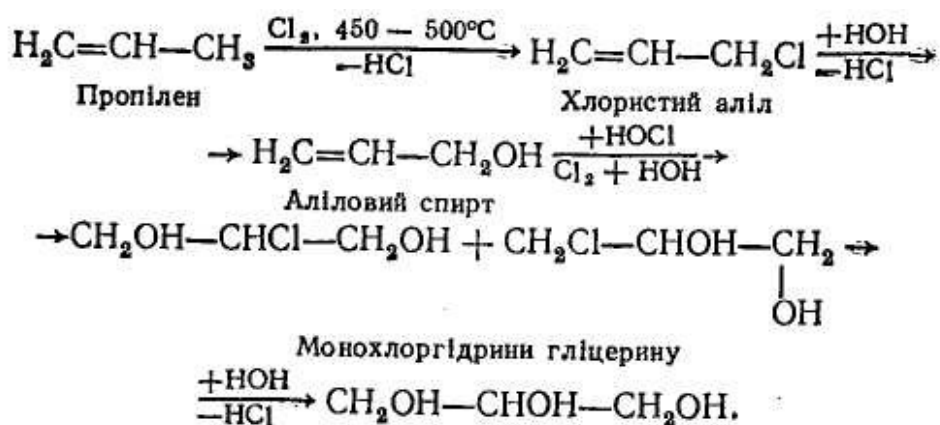


6.3. Трьохатомні спирти

Трьохатомні спирти мають три гідроксильні групи, їх хімічний склад описується загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$. Стійкими є такі трьохатомні спирти, у молекулах яких гідроксильні групи розміщені біля різних карбонових атомів. Першим і найважливішим представником трьохатомних спиртів є *гліцерол* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. За систематичною номенклатурою назву трьохатомних спиртів утворюють з назви відповідного насиченого вуглеводню, до якої додають суфікс *-тріол*, вказуючи номери атомів Карбону, біля яких знаходяться гідроксильні групи. Так, гліцерол за цією номенклатурою має назву *пропан-1,2,3-тріол*.

6.3.1. Методи добування

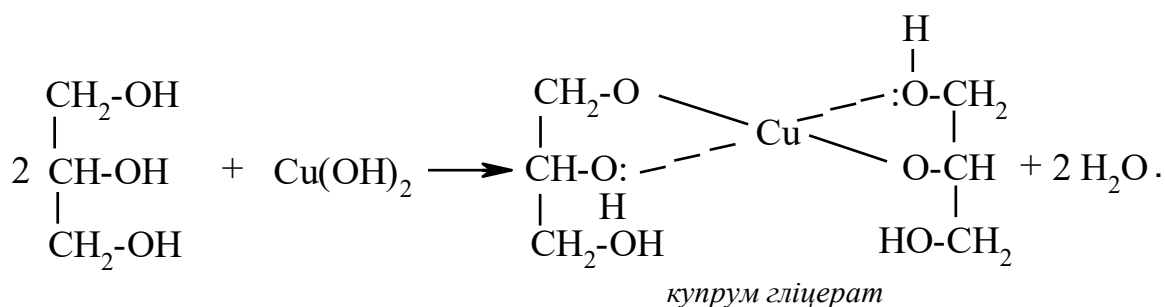
Гліцерол добувають гідролізом (омиленням) жирів і синтезом з пропілену. Синтетичний метод добування гліцеролу з пропілену включає декілька стадій:



6.3.2. Хімічні властивості

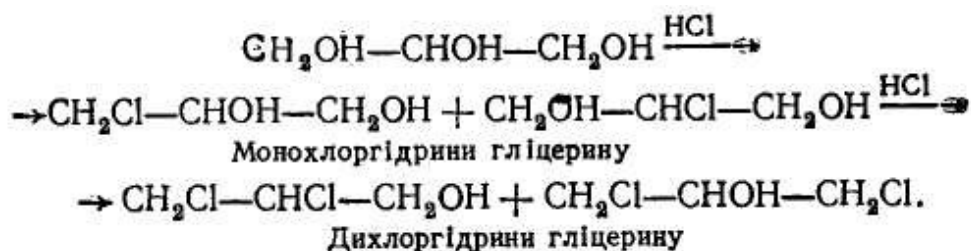
Хімічні властивості гліцеролу подібні до властивостей етиленгліколю і зумовлені наявністю в його молекулі трьох гідроксильних груп. Завдяки взаємному впливу гідроксильних груп кислотні властивості гліцеролу сильніші, ніж у одноатомних спиртів. Гліцерол легко утворює *гліцерати (алкоголяти)* не тільки з лужними металами, а й з лугами та гідроксидами заліза, міді, кальцію,

барію та інших металів. При цьому не розчинні у воді гідроксиди, наприклад гідроксид міді, розчиняються:

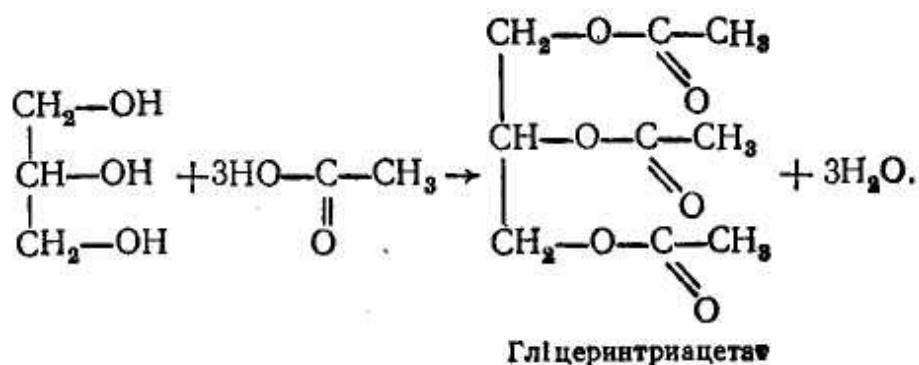


Ця реакція є якісною на гліцерол та інші багатоатомні спирти, за її допомогою можна відрізнити багатоатомні спирти від одноатомних, оскільки одноатомні спирти з Cu(OH)_2 не взаємодіють.

Гліцерол може вступати в реакцію з галогеноводнями (HCl і HBr). При цьому в його молекулі одна або дві гідроксильні групи заміщуються на галоген і утворюються галогеноспирти, які називають галогеногідринами гліцеролу:

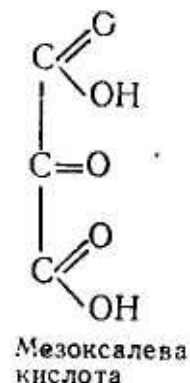
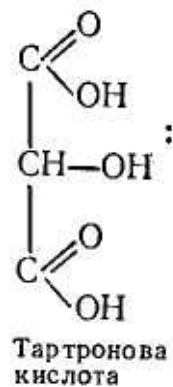
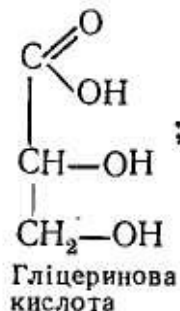
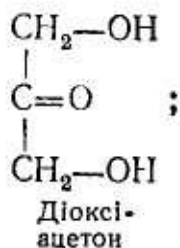
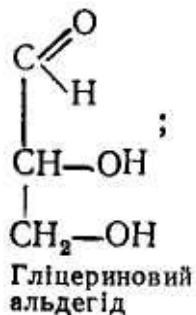


Органічні кислоти утворюють з гліцеролом естери. Залежно від кількості введеної в реакцію кислоти утворюються повні або неповні естери:



Взаємодія гліцеролу з вищими карбоновими кислотами приводить до утворення складних ефірів, які називають жирами.

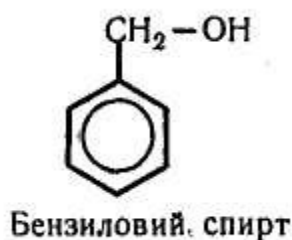
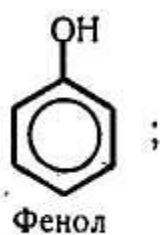
Гліцерол, як і інші спирти, легко окиснюється. Причому окисненню можуть піддаватися одна, дві або всі три гідроксильні групи. При окисненні гліцеролу добувають такі речовини:



Тема 7. Феноли

7.1. Феноли та ароматичні спирти

Фенолами називають органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з карбоновим атомом бензенового ядра. Найпростішим з них є оксибензен. Його переважно називають фенолом. Якщо гідроксильна група ароматичного вуглеводню сполучена з карбоновим атомом бічного ланцюга, то такі оксисполуки називають *ароматичними спиртами*, наприклад бензиловий спирт:

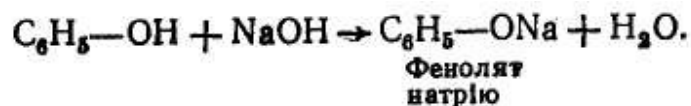


Феноли залежно від кількості гідроксильних груп в їх молекулах поділяють на одноатомні, двоатомні, трьохатомні і т.д. Атомність фенолу вказує на кількість гідроксильних груп в його молекулі.

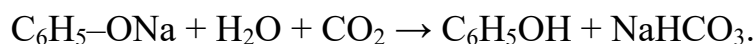
7.1.1. Одноатомні феноли

Одноатомні феноли містять одну гідроксильну групу. Першим представником гомологічного ряду цих речовин є фенол. Від толуену можна утворити *орто*-, *мета*-і *пара*-окситолуени, які називають *крезолами*.

Методи добування. Фенол виділяють з кам'яновугільної смоли. Для цього смолу обробляють лугом. Феноли при цьому реагують з лугом і утворюють добре розчинні у воді феноляти, які легко відділити від нерозчинної у воді кам'яновугільної смоли:

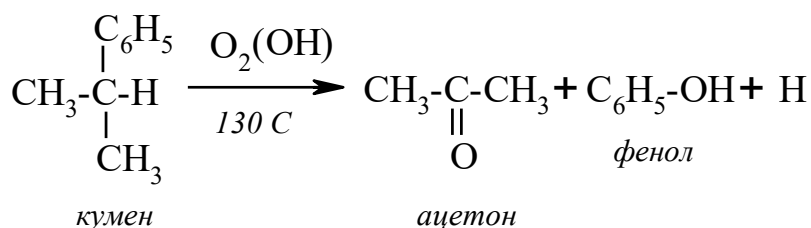


Добутий водний розчин феноляту обробляють вуглекислим газом або розбавленою мінеральною кислотою, які розкладають феноляти з утворенням фенолів:



Враховуючи велике значення фенолу і продуктів, які добувають на його основі, розроблено ряд *синтетичних методів його добування*. З них найважливіше значення мають такі:

1. Окиснення ізопропілбензолу (*кумену*). Кумольний метод добування фенолу, за яким крім фенолу одночасно утворюється й ацетон, має найбільше промислове значення:



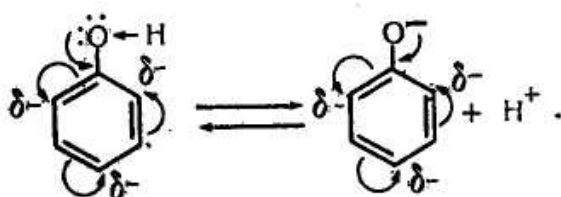
2. Лужний плав сульфокислот. Цим методом добувають двохатомні феноли; сам фенол у промисловості так не добувають.

3. Гідроліз арилгалогенідів. Цей метод є одним із сучасних промислових способів добування фенолів.

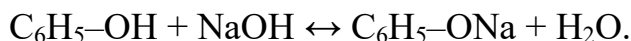
4. Гідроліз солей арилдiazонію.

Хімічні властивості

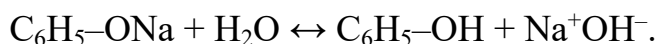
Кислотно-основні властивості фенольного гідроксилу. В результаті *p*, π -спряження атом Гідрогену фенольного гідроксилу легше, ніж у спиртах, протонізується, а валентні електрони атома Оксигену розсосереджуються в *орто*- і *пара*-положеннях бензенового ядра:



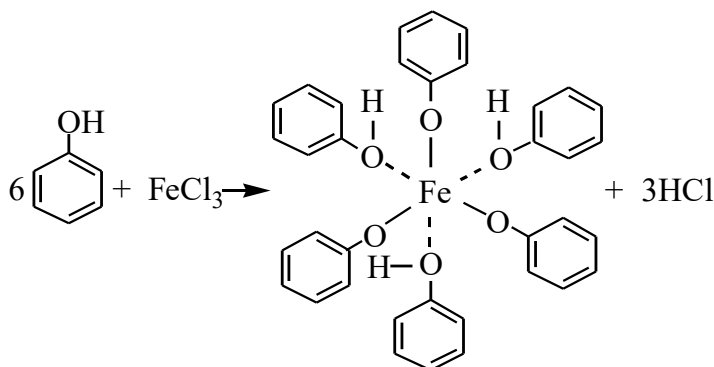
Посилення кислотних властивостей фенолів приводить до того, що вони, на відміну від спиртів, утворюють феноляти не тільки при взаємодії з лужними металами, але й з лугами:



В результаті реакції утворюються *феноляти* (солі фенолів). Феноляти лужних металів легко гідролізуються і тому їх водні розчини мають сильнолужну реакцію:

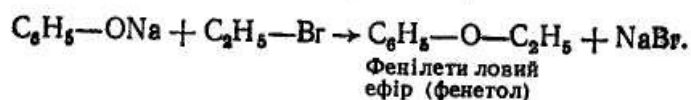
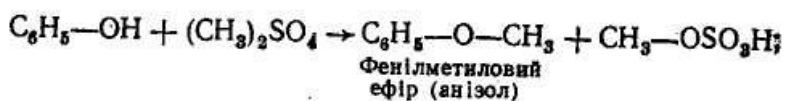


Фенол легко утворює з хлоридом заліза (III) забарвлений у фіолетовий колір комплексний фенолят заліза:



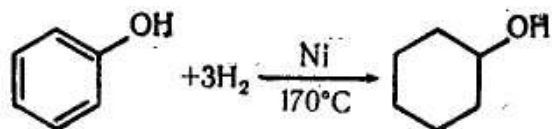
Ця реакція є характерною якісною пробою на фенольний (енольний) гідроксил і на феноли взагалі.

Феноли, подібно до спиртів, можуть утворювати етери, які добувають переважно взаємодією фенолів з діалкілсульфатами або взаємодією фенолятів лужних металів з галогеналкілами:



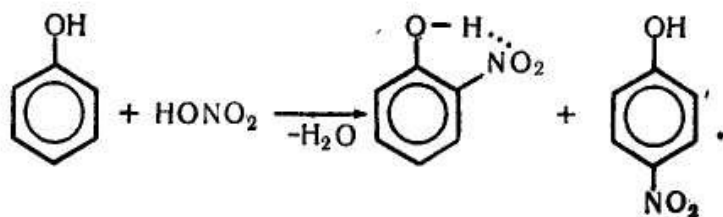
Реакції з участю бензенового ядра. Реакції фенолів, які відбуваються з участю ароматичного ядра, подібні до відповідних реакцій бензену.

Реакції приєднання. Фенол при наявності каталізаторів легко гідрується і перетворюється на циклогексанол:

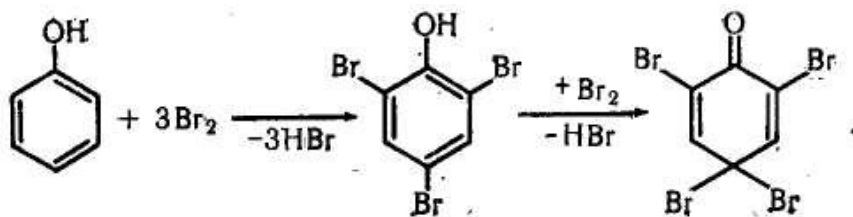


Реакції електрофільного заміщення. Найважливішими реакціями електрофільного заміщення фенолів є їх нітрування, галогенування, сульфування, алкілування, азосполучення та ін. Оскільки в ароматичному ядрі фенолу міститься ОН-група, яка є сильним орієтантом першого роду і збільшує електронну густину бензенового ядра, то S_E -реакції для фенолу відбуваються надзвичайно легко в *орто*-і *пара*-положеннях ароматичного ядра.

Фенол нітрується розбавленою (20 %-ю) нітратною кислотою при 10–15°C. При цьому утворюється суміш *орто*- і *пара*-нітрофенолів, яку розділяють перегонкою з водяною парою, оскільки *орто*-нітрофенол з нею легко відганяється. Леткість *орто*-нітрофенолу зумовлена внутрішньомолекулярним водневим зв'язком між ОН- і NO₂-групами:

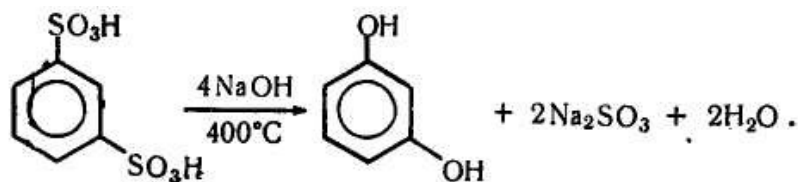


Фенол енергійно вступає в реакцію з галогенами. Залежно від кількості введеного в реакцію галогену можна добути *орто*- і *пара*-галогенофеноли. Важливою є реакція фенолу з бромом (бромною водою), при дії надлишку бромом фенол бромується далі і перетворюється на 2,4,4,6-тетрабромциклогексадієн-2,5-он-1:



Тому реакція з бромом є якісною на фенол. Аналогічно фенол реагує і з хлором.

Фенол і його похідні активно вступають у реакцію азосполучення, яка широко використовується в синтезі азобарвників.



Резорцин та його похідні використовують у медицині як антисептичні, дезинфікуючі, антигельмінтні препарати, а також у промисловому органічному синтезі для добування барвників.

Гідрохінон у промисловості добувають відновленням сірчистою кислотою *пара*-хінону, який, у свою чергу, добувають окисненням аніліну або анодним окисненням бензену:



Гідрохінон є прекрасним відновником. Тому його широко використовують як проявник у фотографії, а також як стабілізатор (інгібітор полімеризації) ненасичених сполук.

Серед трьохатомних фенолів найважливіше значення мають пірогалол і флороглюцин.

Тема 8. Альдегіди та кетони

8.1. Альдегіди та кетони аліфатичного ряду

Альдегіди і кетони – це клас органічних сполук, молекули яких містять карбонільну групу $>\text{C}=\text{O}$ (оксогрупу).

Альдегіди мають функціональну альдегідну групу $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ і їх молекули описуються загальною формулою $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$, у якій R – атом Гідрогену або карбоновий радикал.

Загальна формула кетонів $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}'$. В кетонах атом Карбону карбонільної групи сполучений з двома карбовоними радикалами, які можуть бути однаковими або різними.

8.1.1. Номенклатура

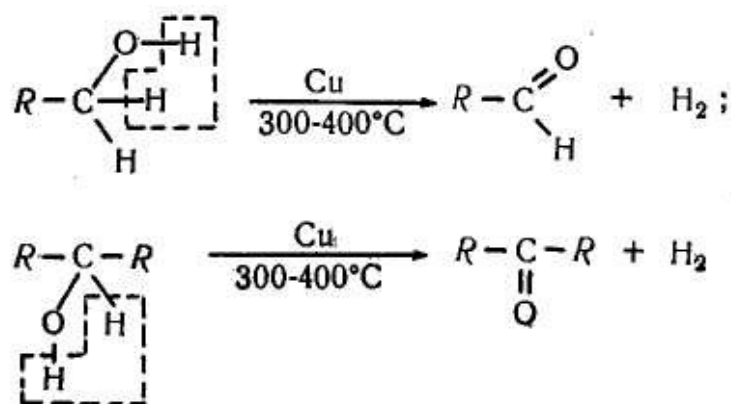
За систематичною номенклатурою назви альдегідів утворюють з назв відповідних вуглеводнів, додаючи до них суфікс *-аль*. Головний ланцюг в молекулі альдегіду вибирають так, щоб в нього обов'язково входив атом Карбону карбонільної групи. Нумерацію карбонового ланцюга починають з атома Карбону карбонільної групи, наприклад: *метаналь*, *етаналь*, *2-метилпропаналь* і т. д. Альдегіди часто називають також за історичними назвами, які походять від назв відповідних карбонових кислот. При цьому в їх назві слово “кислота” замінюється словом “альдегід”: *мурашиний альдегід*, *оцтовий альдегід* і т. д.

Назву кетонів за систематичною номенклатурою також утворюють з назви відповідного вуглеводню, додаючи до неї суфікс *-он*. У назві зазначають також номер атома Карбону, сполученого з карбонільним атомом Оксигену, наприклад: *пропанон*, *пентан-2-он* і т. д. Кетони часто називають також за назвою радикалів, сполучених з карбонільною групою: *диметилкетон*, *метилетилкетон* і т. д. Перший і найважливіший кетон – *пропанон*, або *диметилкетон*, має історичну назву *ацетон*.

8.1.2. Методи добування

Альдегіди і кетони можна порівняно легко добути такими методами.

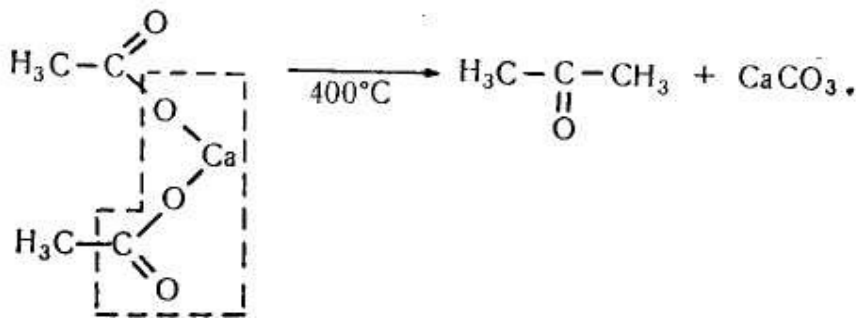
1. Дегідруванням спиртів. При пропусканні пари спирту над нагрітим каталізатором, наприклад міддю, від спиртів відщеплюється водень. З первинних спиртів при цьому утворюються альдегіди, з вторинних – кетони:



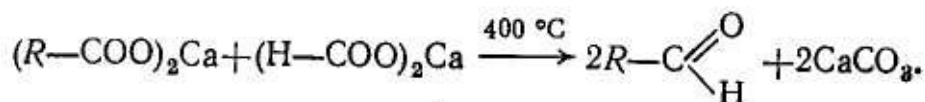
2. Окисненням спиртів.

3. Піролізом кальцієвих солей карбонових кислот. Р. Піріа в 1856 р. встановив, що при нагріванні кальцієвих солей карбонових кислот утворюються

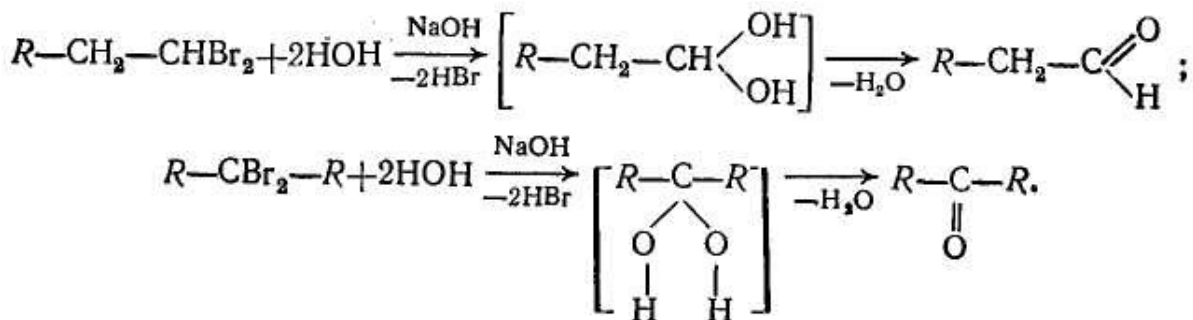
кетони. Наприклад, під час піролізу ацетату кальцію утворюється ацетон:



Піролізом суміші кальцієвих солей мурашиної і будь-якої іншої карбонової кислоти добувають відповідні альдегіди:



4. Гідролізом гемінальних дигалогеналканів.



5. Гідратацією ацетиленових вуглеводнів (за реакцією Кучерова).

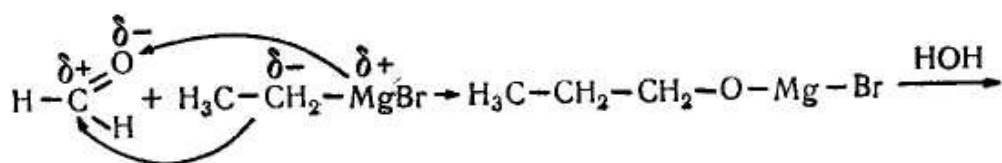
6. Пінаколіновим перегрупуванням α -гліколів.

8.1.3. Хімічні властивості

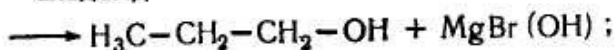
Альдегіди і кетони мають високу і різноманітну реакційну здатність. Вони вступають у численні реакції приєднання до карбонільної групи, в реакції заміщення атомів Гідрогену біля α -карбонових атомів, в реакції конденсації і полімеризації.

Реакції приєднання. Реакції приєднання альдегідів і кетонів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної групи, зокрема подвійного зв'язку. Подвійний зв'язок між атомами Карбону і Оксигену в групі $>\text{C}=\text{O}$ полярний, тому його хімічна активність висока. У зв'язку з цим для альдегідів і кетонів можливі реакції приєднання нуклеофільного A_N - і електрофільного A_E -механізму.

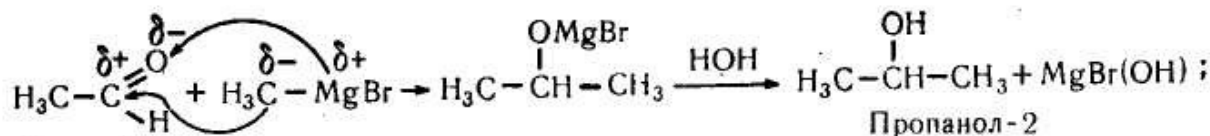
утворюються первинні спирти, з інших альдегідів – вторинні, а з кетонів – третинні спирти:



Мурашиний альдегід

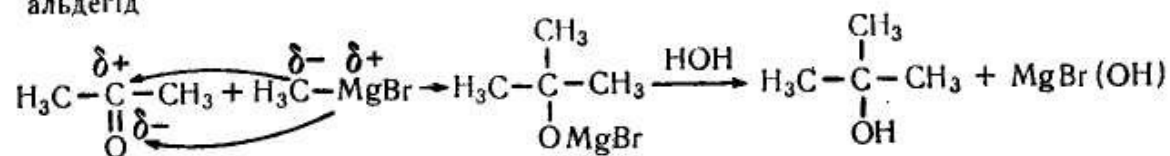


Пропанол-1



Оцтовий альдегід

Пропанол-2

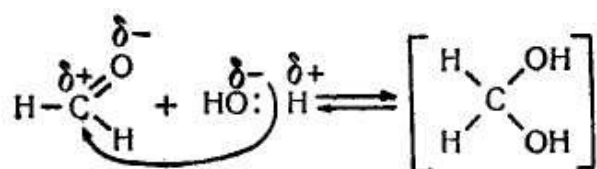


Диметилкетон, ацетон

2-Метилпропанол-2

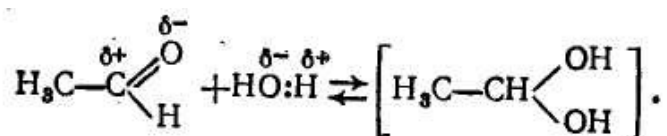
Отже, реакція магнійорганічних сполук з карбонільними є одним із загальних методів добування спиртів.

4. Приєднання води. Формальдегід швидко приєднує воду при кімнатній температурі без каталізатора:



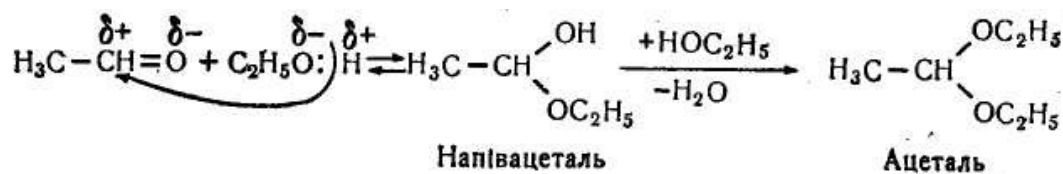
Ця реакція оборотна, оскільки утворений двохатомний спирт нестійкий (містить дві гідроксильні групи біля одного карбонового атома) і легко розкладається з відщепленням води за рахунок гідроксогруп. Гідратна форма мурашиного альдегіду може існувати тільки в розчині.

Оцтовий альдегід гідратується:



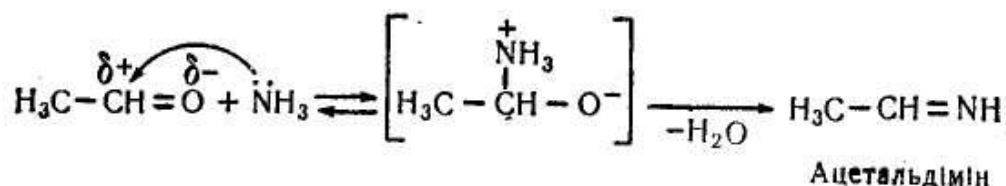
Ацетон та інші кетони практично не гідратуються.

5. Приєднання спиртів. Альдегіди легко приєднують спирти. При еквімолярних співвідношеннях альдегіду і спирту утворюються ефіроспирти, які називають *напівацеталями*. При каталітичній дії сильних кислот (HCl, H₂SO₄) напівацеталі реагують ще з 1 моль спирту і утворюють прості ефіри 1,1-діолів, які називають *ацеталями*:



Ацеталі кетонів (кеталі) прямою взаємодією з спиртами добути не вдається.

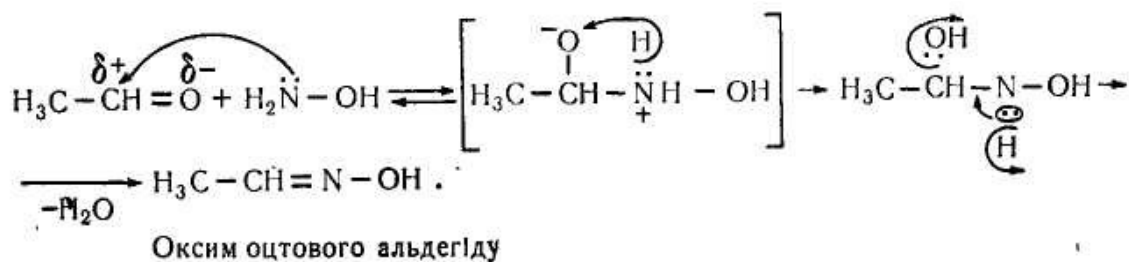
6. Приєднання аміаку і його похідних. Альдегіди енергійно реагують з аміаком і утворюють нестійкі продукти приєднання, які відразу ж дегідратуються і перетворюються на *альдіміни*:



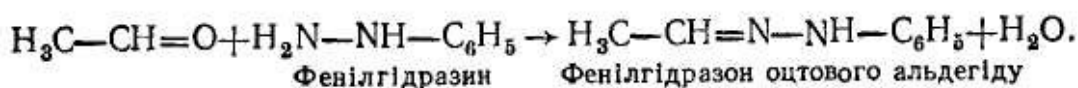
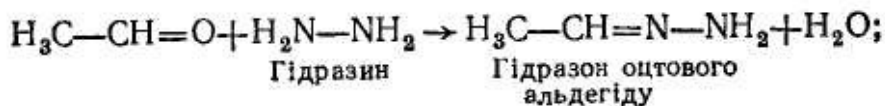
Кетони з аміаком подібних сполук не утворюють.

Велике значення мають реакції взаємодії карбонільних сполук з такими похідними аміаку, як гідроксиламін, гідразин, арилгідрозини.

З гідроксиламіном альдегіди і кетони утворюють оксіміни, які називають *оксимами*:

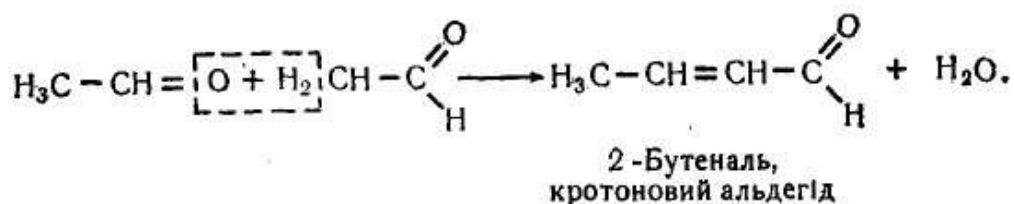


Аналогічно альдегіди і кетони реагують з гідрaziном і арилгідразинами, утворюючи при цьому *гідразони* і *арилгідразони*:

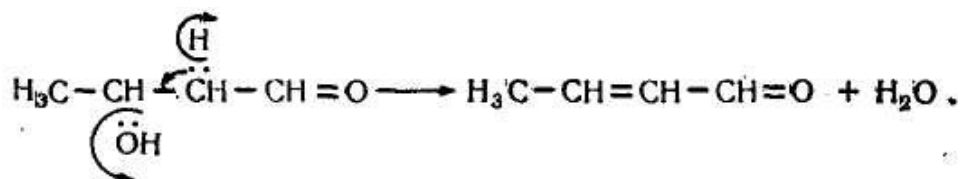


Альдольна конденсація кетонів відбувається в жорсткіших умовах, при нагріванні кетонів з розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Крононова конденсація. Якщо конденсацію альдегідів і кетонів при каталітичній дії основ проводити при нагріванні, то в цих умовах добувають ненасичені альдегіди або кетони. Такого типу конденсації називають *крононовими*. Н-д, оцтовий альдегід за таких умов конденсується в 2-бутеналь, або крононовий альдегід, від назви якого дали назву даній конденсації:

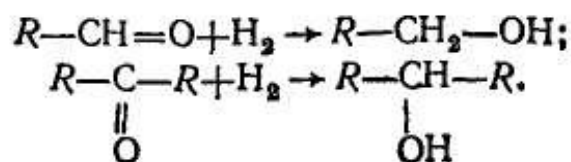


Крононова конденсація, як встановлено проходить через стадію утворення альдолю. Останній при нагріванні і каталітичній дії HO^- дегідратується, перетворюючись на ненасичений альдегід:

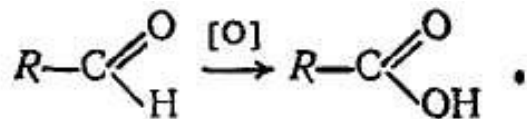


Аналогічно, але з меншою швидкістю, конденсуються і кетони.

Окиснювально-відновні реакції. Під дією відновлюючих реагентів карбонільна група відновлюється до спиртової. При цьому альдегіди відновлюються до первинних спиртів, кетони – до вторинних. Відновлення альдегідів і кетонів є одним з методів добування спиртів. Відновлення карбонільних сполук можна здійснювати воднем над нагрітими Ni, Pt, Pd та іншими

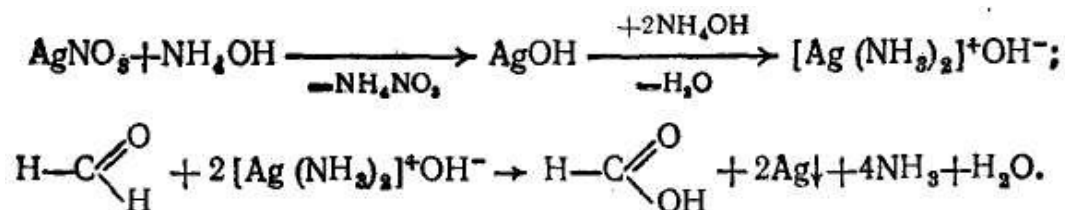


Альдегіди легко окиснюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. У реакції зберігається кількість карбонових атомів і структура карбонового ланцюга, а альдегідна група перетворюється на карбоксильну:

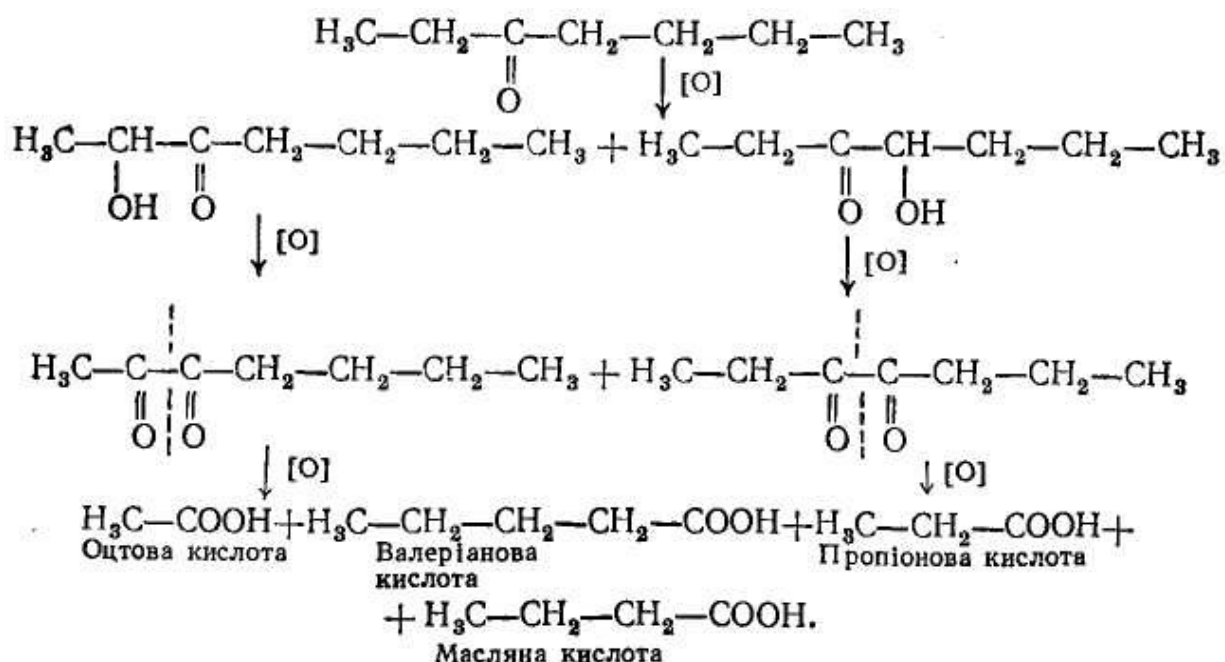


Окиснювачами можуть бути кисень повітря, а також KMnO_4 , H_2CrO_4 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, сполуки міді (II) та ін.

М'яким окиснювачем альдегідів є аміачний розчин гідроксиду срібла (реактив Толленса). Ця реакція називається *реакцією срібного дзеркала* і є якісною на альдегіди, а також використовується у промисловості для сріблення дзеркал:



Кетони не дають реакції срібного дзеркала, оскільки важко окиснюються. Окиснення кетонів відбувається в жорстких умовах при тривалому нагріванні їх з сильними окиснювачами. При цьому відбувається розрив карбонового ланцюга з обох боків карбонільної групи відповідно до *правил Попова*, які були сформульовані в 1876 р.

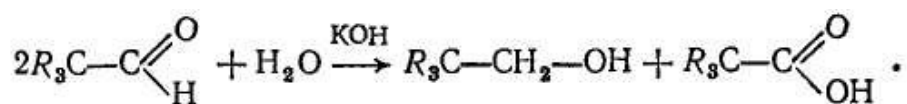


Реакція з фуксинсірчистою кислотою є якісною на альдегіди. Розчин фуксинсірчистої кислоти (реактив Шіффа) готують шляхом насичення оксидом сірки (IV) водного яскраво-рожевого розчину барвника фуксину до його

знебарвлення. Після добавляння альдегіду до такого безбарвного розчину фуксинсірчистої кислоти появляється фіолетово-пурпурове забарвлення, яке свідчить про наявність альдегідної групи в молекулі досліджуваної речовини.

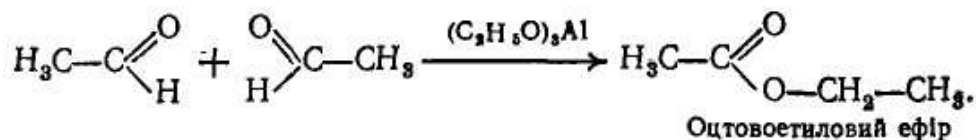
Кетони, як правило, цієї реакції не дають. Проте кетони, в молекулах яких є метильна група, безпосередньо сполучена з атомом Карбону карбонільної групи $\text{H}_3\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$, зв'язують сірчисту кислоту і розчин реактиву Шіффа рожевіє.

Реакція Канніцаро. Альдегіди, в молекулах яких немає Гідрогену біля α -карбонного атома $\text{R}_3\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$, у лужному середовищі вступають в окислювально-відновну реакцію, в результаті якої одна молекула альдегіду відновнюється до спирту, а друга при цьому окиснюється до карбонової кислоти:



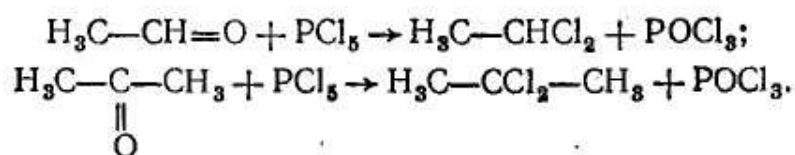
Кетони в цю реакцію не вступають.

Реакція Тищенко. Альдегіди, на відміну від кетонів, при нагріванні з алкоголями (краще за все з алкоголями алюмінію) у неводному середовищі вступають в окиснювально-відновну реакцію, продуктом якої є складний ефір:

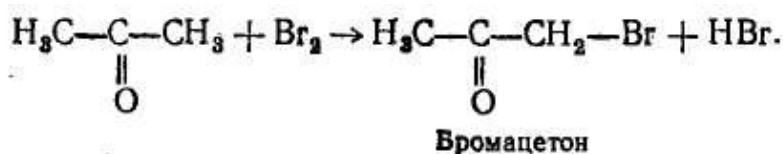


Реакції заміщення.

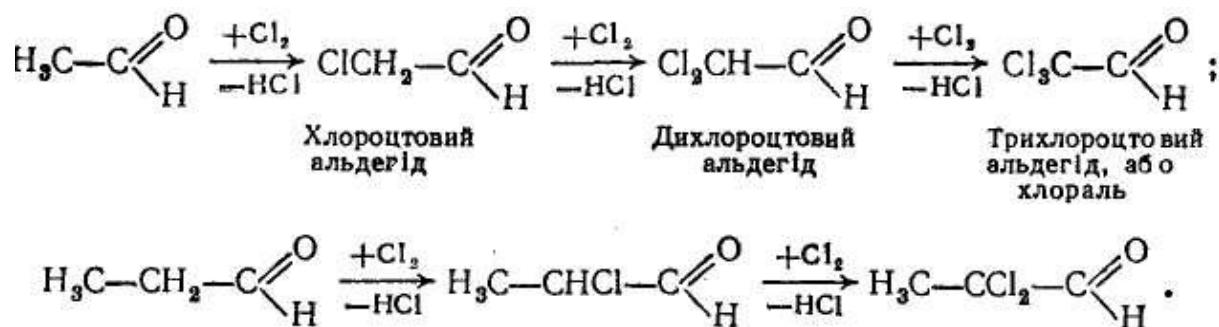
1. Заміщення карбонільного Оксигену на галоген. При взаємодії альдегідів і кетонів з PCl_5 відбувається заміщення карбонільного Оксигену в їх молекулах на атоми хлору. В результаті утворюються гемінальні дихлоралкани:



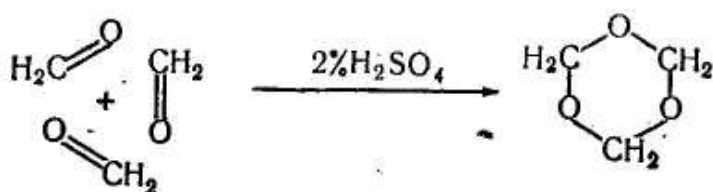
2. Заміщення α -водневих атомів на галоген. Альдегіди і кетони енергійно реагують з галогенами і утворюють галогенозаміщені сполуки:



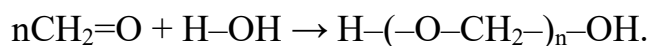
На галогени можуть заміщуватися послідовно всі α -водневі атоми альдегіду або кетону. Наприклад:



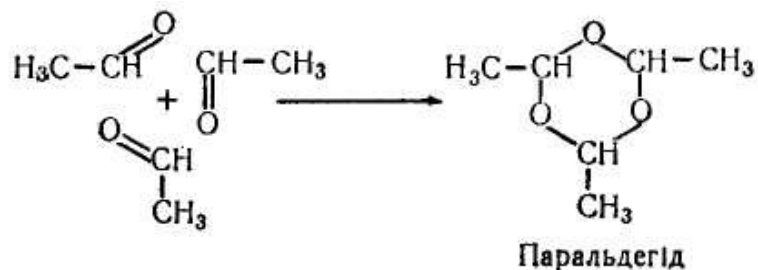
Полімеризація альдегідів. Альдегіди містять високореакційноздатний подвійний зв'язок C=O і завдяки його наявності можуть полімеризуватися. Для кетонів реакції полімеризації не характерні. Полімеризація альдегідів може бути циклічна і лінійна. Добре вивчена полімеризація мурашиного і оцтового альдегідів. Так, під час перегонки 6%-го розчину формальдегіду при наявності каталітичних кількостей сірчаної кислоти утворюється кристалічний тример – 1,3,5-триоксан ($T_{\text{пл}} = 62^\circ\text{C}$):



При тривалому зберіганні 40%-го водного розчину формальдегіду (формаліну) поступово відбувається самовільна його полімеризація і утворюється білий осад нерозчинного у воді полімеру поліформальдегіду, який називають *параформом* ($T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$):



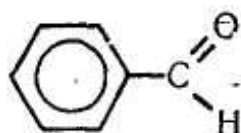
Оцтовий альдегід під дією кислот також полімеризується. Якщо до оцтового альдегіду додати при 20°C кілька крапель концентрованої H_2SO_4 , то відбувається бурхлива екзотермічна реакція з утворенням тримеру – 2,4,6-триметил-1,3,5-триоксану, який називають *паральдегідом* ($T_{\text{кип}} = 128^\circ\text{C}$)



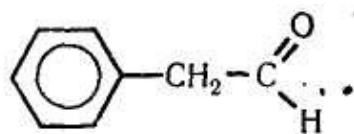
8.2. Альдегіди та кетони ряду бензену

8.2.1. Альдегіди ряду бензену

Ароматичні альдегіди містять функціональну карбонільну групу $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, яка безпосередньо сполучена з атомом Карбону бензенового ядра. Найпростішим представником ароматичних альдегідів є бензальдегід (бензойний альдегід):



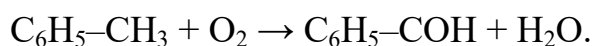
Якщо карбонільна група знаходиться в бічному ланцюгу, то такі альдегіди називають жирно-ароматичними, наприклад фенолоцтовий альдегід:



Методи добування бензальдегіду

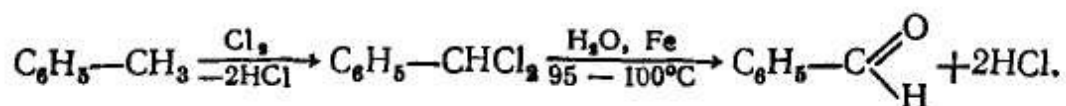
У промисловості бензальдегід добувають з толуену одним з таких методів:

1. Каталітичним окисненням толуену в паровій фазі киснем повітря при наявності каталізатора V_2O_5 :



Окиснення толуену можна проводити і в рідкій фазі. Для цього окиснювачем необхідно брати хромову суміш або MnO_2 в 65%-й сірчаній кислоті.

2. Каталітичним гідролізом (каталізатор Fe) хлористого бензилідену, який добувають хлоруванням толуену:

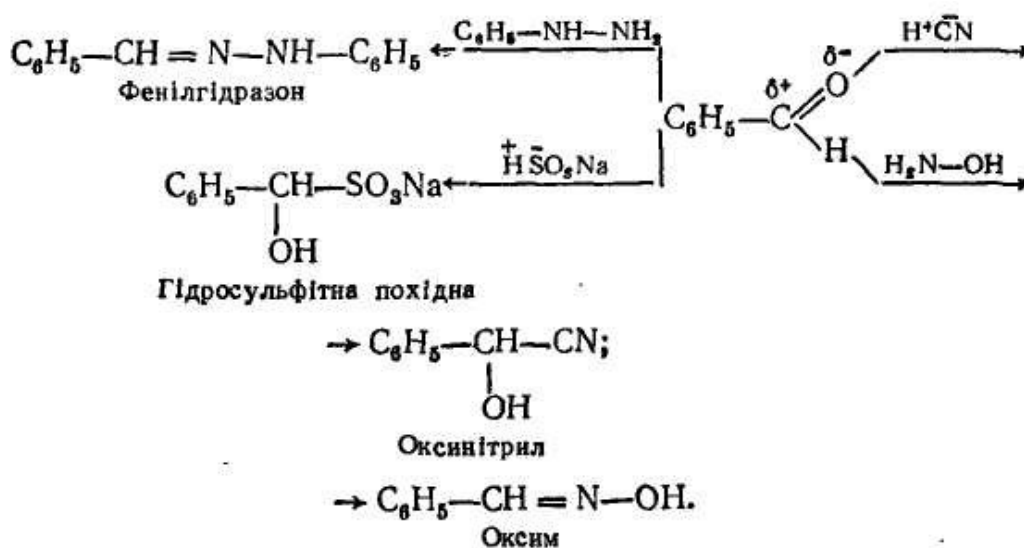


Аналогічно можна добути й інші ароматичні альдегіди.

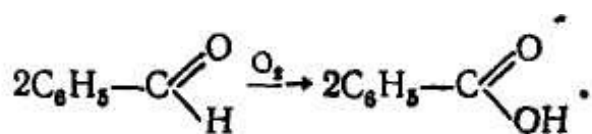
Хімічні властивості

Бензальдегіду властиві реакції з участю альдегідної групи і з участю бензенового ядра.

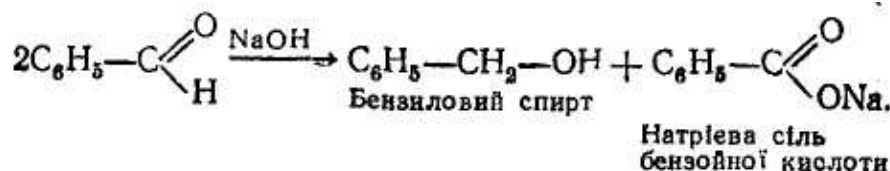
Реакції з участю альдегідної групи. Ароматичні альдегіди, в тому числі і бензальдегід, вступають у більшість реакцій, характерних для альдегідів аліфатичного ряду. Так, бензальдегід реагує з синильною кислотою, гідроксиламіном, фенілгідразином, гідросульфитом натрію і утворює відповідно оксинітрил, оксим, фенілгідрозон, гідросульфітну похідну:



Разом з тим ароматичні альдегіди за деякими властивостями відрізняються від аліфатичних. Так, бензальдегід окиснюється значно легше, ніж аліфатичні альдегіди. При цьому він перетворюється на бензойну кислоту:

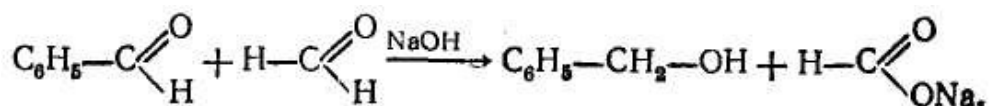


Характерною для ароматичних альдегідів є реакція Канніццаро, в результаті якої утворюється ароматичний спирт і карбонова кислота (її сіль):

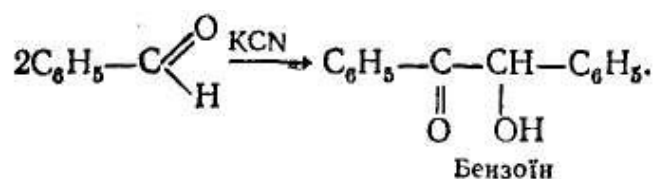


Реакція Канніццаро легко відбувається також між ароматичними і аліфатичними альдегідами. Так, при нагріванні в лужному середовищі надлишку

формальдегіду з бензальдегідом останній повністю перетворюється на бензиловий спирт:



Бензальдегід дуже легко вступає в реакції конденсації з альдегідами та іншими органічними речовинами. Однією з таких реакцій є бензоїнова конденсація, в результаті якої 2 моль бензальдегіду конденсуються в оксикетон – *бензоїн*:

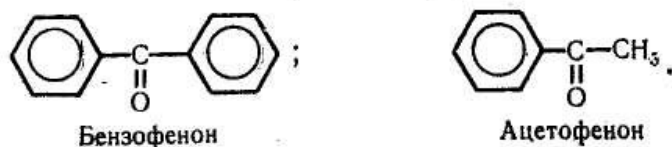


Бензоїнова конденсація відбувається під впливом водного розчину KCN, який створює лужне середовище.

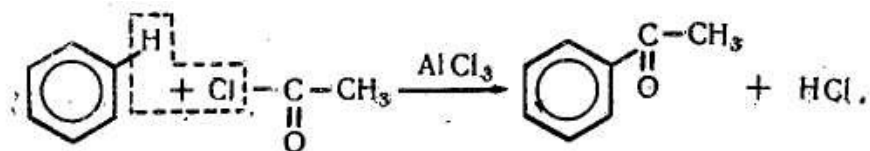
Реакції з участю бензенового ядра. Ароматичним альдегідам, як і бензену, властиві реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі: галогенування, нітрування, сульфування та ін.

8.2.2. Кетони ряду бензену

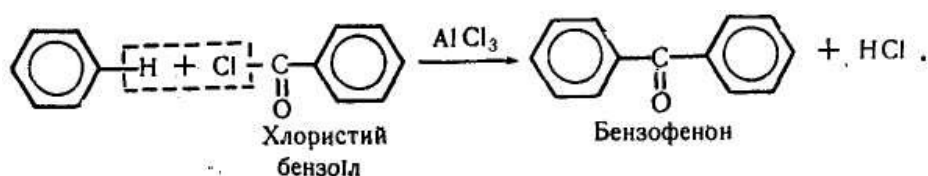
Кетони ряду бензолу є двох типів: чисто ароматичні, у молекулах яких кетонна група сполучена з атомами Карбону двох ароматичних ядер, і жирно-ароматичні, в яких кетонна група сполучена як з ароматичним ядром, так і з алкільним радикалом. Прикладом ароматичного кетону є *бензофенон* (дифенілкетон), жирно-ароматичного – *ацетофенон* (метилфенілкетон):



Ацетофенон добувають переважно ацилуванням бензену хлористим ацетилом або оцтовим ангідридом при наявності каталізатора – безводного хлориду алюмінію (реакція Фріделя–Крафтса):



Аналогічно за реакцією Фріделя–Крафтса добувають також і ароматичні кетони. Наприклад, при взаємодії бензолу з хлористим бензоїлом утворюється бензофенон:



Ароматичні кетони вступають у реакції, які відбуваються як з участю кетонної групи, так і з участю ароматичного ядра. Проте ароматичні кетони менш реакційно здатні, ніж аліфатичні кетони.

Тема 9. Карбонові кислоти

Карбоновими кислотами називають такі органічні сполуки, у складі молекул яких міститься одна або кілька карбоксильних груп $-\text{COOH}$.

- Кислоти, в молекулах яких є одна карбоксильна група, називають *монокарбоновими*;
- *дикарбонові* кислоти мають дві карбоксильні групи;
- *трикарбонові* – три і т. д.

Кількість карбоксильних груп у молекулі карбонової кислоти визначає основність кислоти:

- кислоти з однією карбоксильною групою є *одноосновними*;
- з двома – *двохосновними* і т.д.

Залежно від природи радикала, сполученого з карбоксильною групою, карбонові кислоти поділяють на *насичені* і *ненасичені*.

За кількістю карбонових атомів у радикалі розрізняють кислоти *нижчі* (низькомолекулярні) і *вищі* (високомолекулярні).

Насичені монокарбонові кислоти мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, або $\text{R}-\text{COOH}$, де R – відповідний вуглеводневий радикал або атом Гідрогену, і утворюють гомологічний ряд, який можна записати, виходячи з загальної формули

цих речовин. Для цього у формулі необхідно R замінити на Гідроген або інший відповідний вуглеводневий радикал.

Номенклатура. За систематичною номенклатурою назву кислот утворюють з назв відповідних насичених вуглеводнів, додаючи до них закінчення *-ова* і слово кислота. Головний ланцюг у молекулі кислоти вибирають так, щоб у нього обов'язково входила карбоксильна група. Положення радикалів у вуглеводневому ланцюзі позначають цифрами. Нумерацію ланцюга починають з атома Карбону карбоксильної групи. Н-д, кислота будови $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ має назву *2,4-диметилпентанова кислота*.

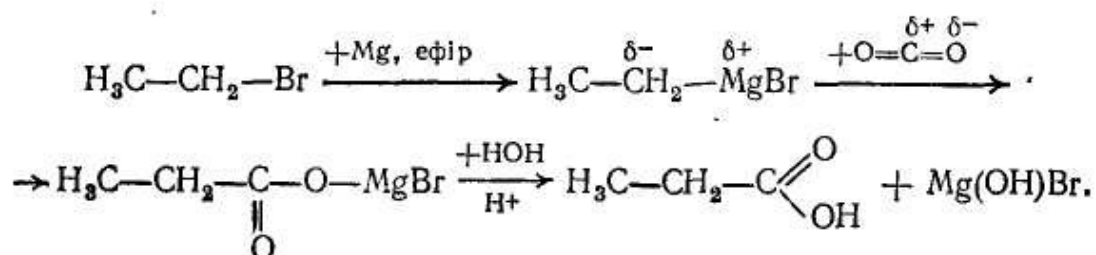
Для найпоширеніших карбонових кислот широко використовують історичні назви, такі як *мурашина, оцтова, масляна, валеріанова* кислота тощо. Ці назви пов'язані переважно з тими джерелами, з яких була виділена та чи інша кислота: мурашина – з мурашок, оцтова – з оцту, масляна – з масла і т. д.

У деяких випадках для назви кислот нескладної структури застосовують раціональну номенклатуру, в якій за основу назви беруть оцтову кислоту. Наприклад, 2-метилпропанову кислоту (ізомасляну) за цією номенклатурою називають *диметилоцтовою*.

9.1. Карбонові кислоти аліфатичного ряду

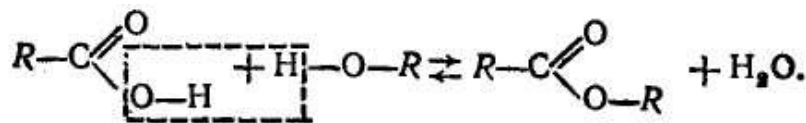
Методи синтезу. До найважливіших загальних методів добування монокарбонових кислот відносять такі:

1. Окиснення спиртів і альдегідів.
2. Окиснення насичених вуглеводнів.
3. Карбонілування етиленових вуглеводнів.
4. Карбоксилювання реактивів Грін'єра:



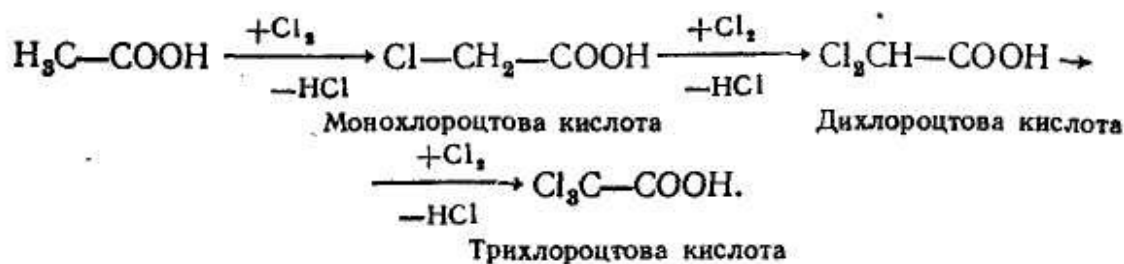
5. Гідроліз нітрилів, які одержують при взаємодії галогеноалканів з сіллю синильної кислоти:

Характерною реакцією карбонових кислот, яка відбувається з участю ОН-групи карбоксилу, є їх взаємодія при наявності мінеральних кислот із спиртами і утворення при цьому естерів:



Взаємодію карбонових кислот із спиртами називають *реакцією естерифікації*.

Реакції з участю α -водневого атома. У молекулі оцтової кислоти α -водневі атоми можуть послідовно заміщуватись на атоми галогену:



Алкільні радикали інших карбонових кислот при взаємодії з галогенами можуть піддаватися вільнорадикальному галогенуванню. Але якщо галогенування карбонових кислот проводити при наявності каталітичних кількостей фосфору, то в цьому випадку відбувається галогенування виключно в α -положення. Таке галогенування відоме як реакція Гель – Фольгард – Зелінського:



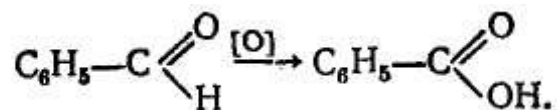
9.2. Карбонові кислоти ряду бензену

Карбонові кислоти ароматичного ряду. Ароматичними карбоновими кислотами називають похідні ароматичних вуглеводнів що містять функціональну карбоксильну групу $-COOH$, яка безпосередньо сполучена з карбоновим атомом бензенового ядра. Залежно від кількості карбоксильних груп ароматичні кислоти поділяють на одно-, дво-, трьох- і більше основні. Найпростішим представником одноосновних ароматичних кислот є бензойна кислота C_6H_5-COOH . Ароматичні кислоти утворюють гомологічний ряд.

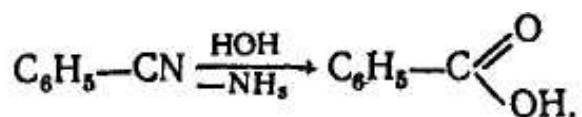
Якщо карбоксильна група сполучена з атомом Карбону бічного ланцюга, то такі кислоти належать до жирно-ароматичного ряду. Прикладом такої кислоти є фенілоцтова кислота $C_6H_5-CH_2-COOH$.

Методи добування. Для найважливіших ароматичних кислот розроблені спеціальні методи синтезу (на прикладі бензойної кислоти):

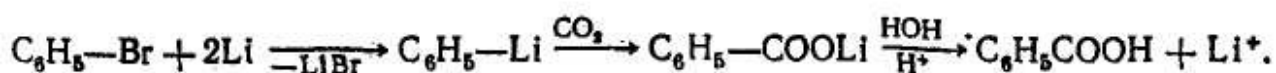
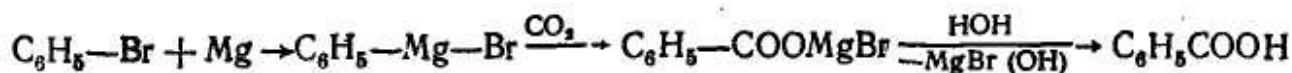
1. Окисленням бензойного альдегіду:



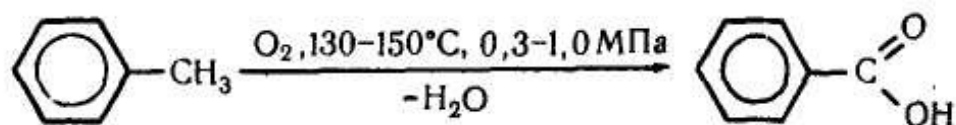
2. Гідролізом бензонітрилу:



3. З бромбензену через магній- або літійорганічні сполуки, діючи на останні вуглекислим газом:

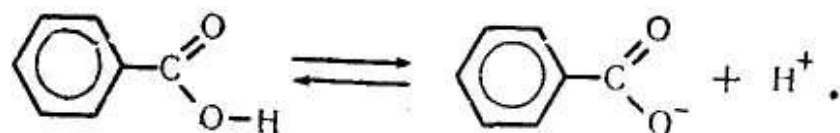


4. У промисловості бензойну кислоту добувають *термічним окисненням толуєну* киснем повітря під тиском:



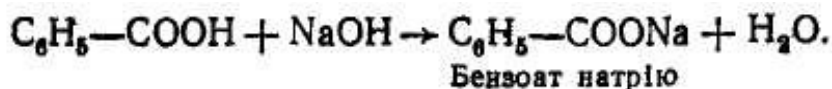
Хімічні властивості. Хімічні властивості ароматичних кислот визначаються наявністю в них карбоксильної групи і ароматичного ядра.

Реакції з участю карбоксильної групи. Ці реакції ароматичних кислот аналогічні реакціям для аліфатичних кислот. Перш за все, наявність карбоксильної групи надає цим речовинам кислотних властивостей. У водних розчинах ароматичні кислоти дисоціюють з утворенням протонів:

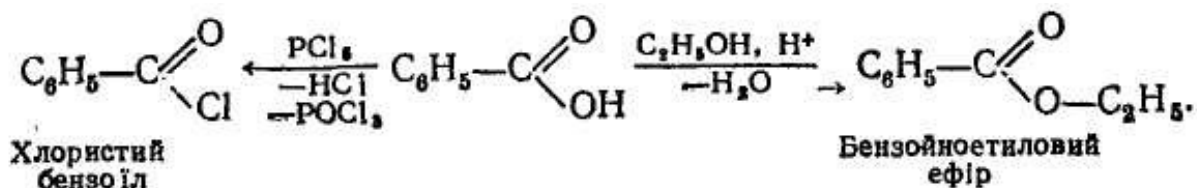


Однак одноосновні ароматичні кислоти сильніші, ніж аліфатичні.

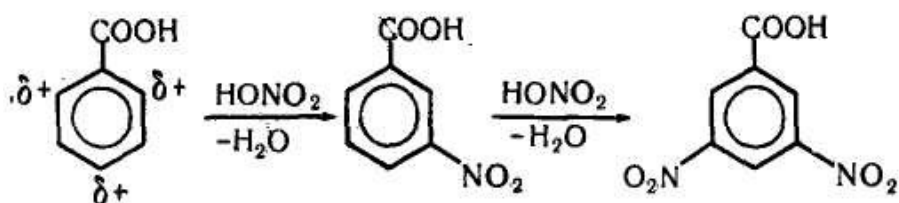
Ароматичні кислоти, як і аліфатичні, вступають у реакції з лугами, карбонатами і утворюють солі:



Із спиртами ароматичні кислоти утворюють естери, а з PCl_5 або SOCl_2 – хлорангідриди:



Реакції з участю ароматичного ядра. Ароматичним кислотам, як і бензену, властиві реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі: галогенування, нітрування, сульфонування та ін. Карбоксильна група – електрофільна і є замісником другого роду (*мета*-орієнтантом). Вона за рахунок *-I*- і *-M*-ефектів зменшує електронну густину бензенового ядра і тим самим знижує його активність до реакцій електрофільного заміщення. Тому реакції електрофільного заміщення атомів Гідрогену бензенового ядра ароматичних кислот відбуваються значно важче, ніж бензену. Тому електрофільне заміщення атомів Гідрогену, наприклад, у молекулі бензойної кислоти відбувається в *мета*-положенні. Наприклад, при нітруванні бензойної кислоти нітруючою сумішшю можна добути 3-нітробензойну, а потім 3,5-динітробензойну кислоту:



9.3. Дикарбонові кислоти

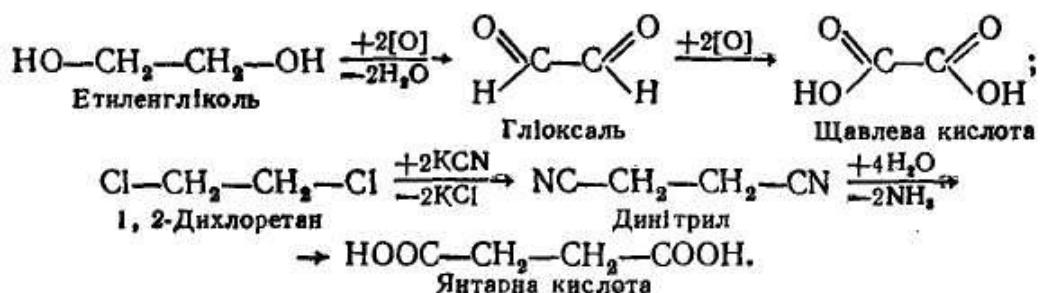
Дикарбоновими кислотами називають органічні сполуки, молекули яких містять дві карбоксильні групи. Розрізняють насичені і ненасичені дикарбонові

кислоти. Склад насичених дикарбонових кислот можна зобразити загальною формулою $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

Дикарбонові кислоти називають переважно за історичною номенклатурою, яка пов'язана, головним чином, з першим джерелом добування або виділення дикарбонової кислоти: *щавлева кислота, оцтова кислота, масляна кислота*. За систематичною номенклатурою ці кислоти називають так: до назви відповідного насиченого вуглеводню з такою самою кількістю карбонових атомів, як і в головному ланцюгу дикарбонової кислоти, додають закінчення *-діова* і слово *кислота*: *пропандіова, бутандіова кислота*.

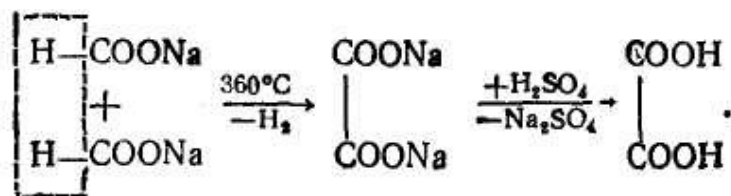
Методи добування дикарбонових кислот в принципі не відрізняються від методів добування однокарбонових. Однак при добуванні дикарбонових кислот як вихідні речовини застосовуються сполуки з двома функціональними групами, які можуть перетворюватися на карбоксильні:

1. Дикарбонові кислоти можна добути *окисненням двохатомних спиртів або діальдегідів, омиленням динітрилів* тощо:

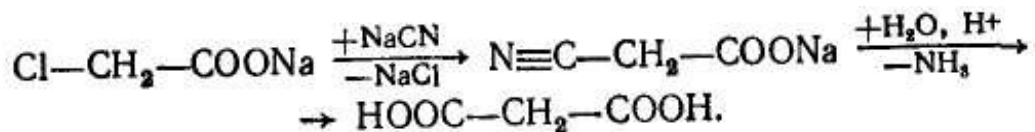


2. З *малонового і ацетооцтового ефірів*.

3. Однак для добування окремих дикарбонових кислот застосовують *спеціальні методи*. Так, *щавлеву кислоту* в промисловості добувають швидким нагріванням формиату натрію. При цьому від нього відщеплюється водень і утворюється оксалат натрію, який під дією розбавленої сірчаної кислоти перетворюється на щавлеву кислоту:



4. *Малонову кислоту* добувають в основному з натрієвої солі хлороцтової кислоти, взаємодією якої з NaCN спочатку одержують натрієву сіль ціаноцтової кислоти, а потім нітрильну групу останньої гідролізують у карбоксильну:

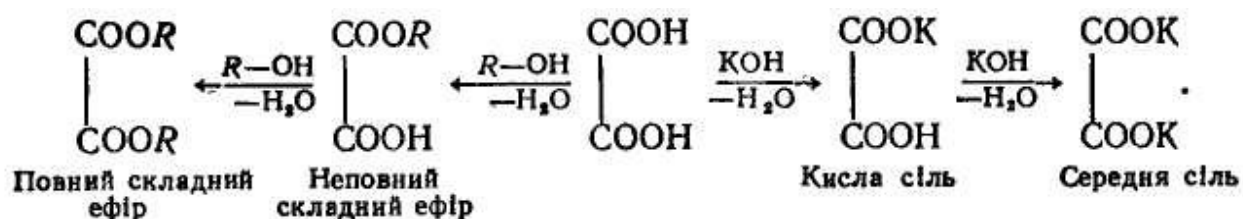


5. *Буритинову кислоту* добувають гідруванням малеїнової кислоти і на основі малонового ефіру.

6. *Адипінову кислоту* добувають окисленням циклогексанолу азотною кислотою.

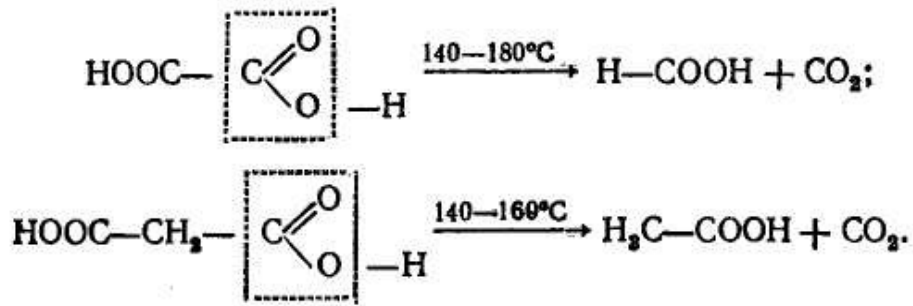
Хімічні властивості дикарбонових кислот визначаються перш за все наявністю в їх молекулах двох карбоксильних груп.

Дикарбонові кислоти виявляють такі ж властивості, як і монокарбонові. Тільки завдяки наявності двох карбоксильних груп у молекулі вони можуть утворювати два ряди похідних: кислі і середні солі, повні і неповні похідні (складні ефіри, галогенангідриди, амідн тощо):

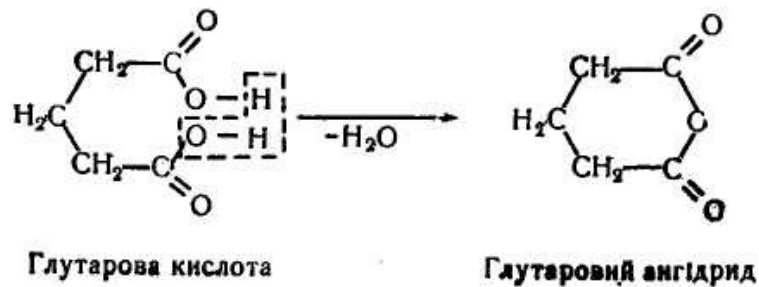
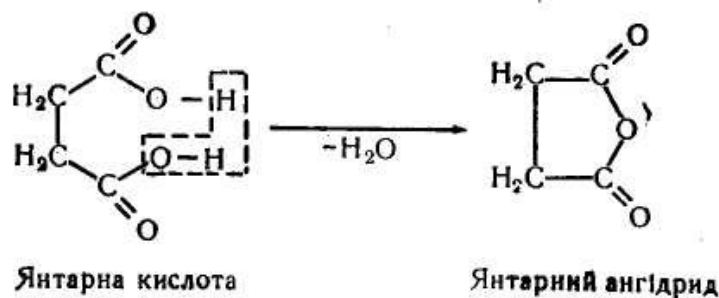


Разом з тим наявність двох карбоксильних груп, їх взаємне положення в молекулі надає дикарбоновим кислотам особливих властивостей, які виявляються, наприклад, при нагріванні.

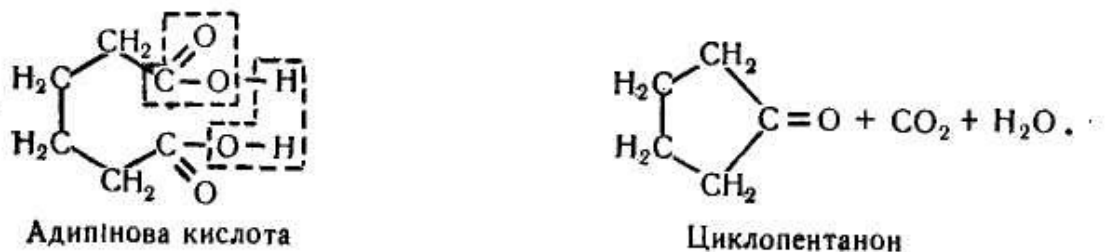
Так, щавлева і малонова кислоти, а також одно- і двозаміщені малонові кислоти при нагріванні легко декарбоксілюються, тобто розкладаються з відщепленням CO₂ за рахунок однієї з карбоксильних груп. При цьому з щавлевої кислоти утворюється мурашина, а з малонової – оцтова кислота:



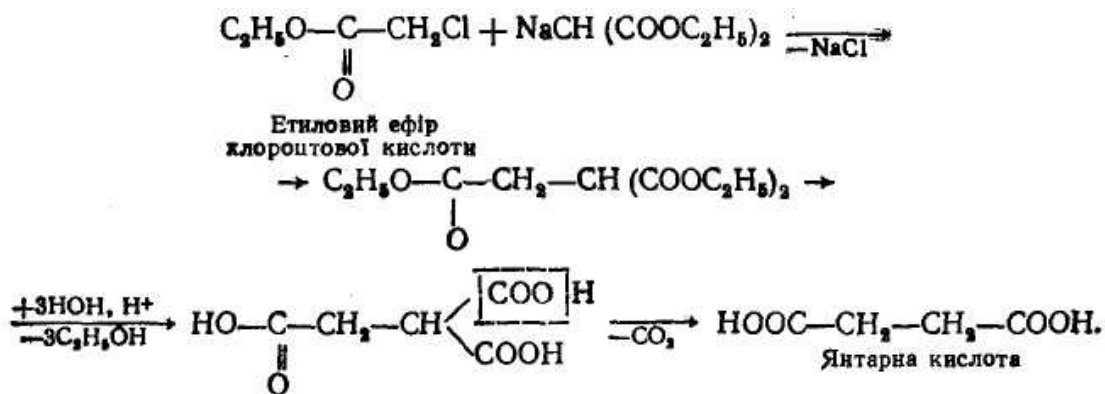
Бурштинова і глутарова кислоти, на відміну від попередніх, при нагріванні відщеплюють воду за рахунок обох карбоксильних груп і перетворюються на циклічні ангідриди. Особливо легко таке відщеплення води відбувається при наявності водовідбірних речовин, наприклад оцтового ангідриду:



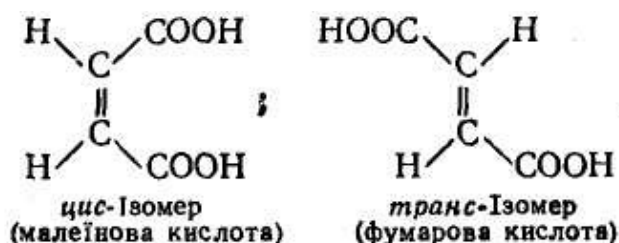
Адипінова і пімелінова кислоти при нагріванні декарбоксилуються і дегідратуються одночасно, перетворюючись при цьому на циклічні кетони:



Взаємодією натріймалонового ефіру з ефірами галогенозаміщених органічних кислот можна синтезувати дикарбонові кислоти:



Ненасичені дикарбонові кислоти. З ненасичених дикарбонових кислот найбільший інтерес являє симетрична етилендикарбонова кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, яка існує у вигляді двох геометричних ізомерів. *цис*-Ізомер цієї кислоти називається малеїновою кислотою, *транс*-ізомер – фумаровою кислотою:



Відмінність у просторовій будові цих кислот зумовлює істотні відмінності у їх властивостях.

Хімічні властивості малеїнової і фумарової кислот зумовлені наявністю в їх молекулах подвійного зв'язку і двох карбоксильних груп. Фумарова кислота не здатна утворювати ангідрид навіть при нагріванні з водовідбирними речовинами. При нагріванні малеїнової кислоти з водовідбирними речовинами від неї легко відщеплюється вода за рахунок зближених у просторі карбоксильних груп і кислота перетворюється на ангідрид малеїнової кислоти.

Дикарбонові ароматичні кислоти. Бензендикарбонова кислота існує у вигляді трьох ізомерів:

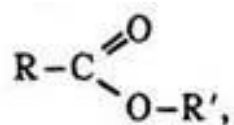


З цих дикарбонових кислот найбільше значення мають *фталева* і *терефталева* кислоти.

9.4. Естери

Естери – це похідні кисневмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту або фенолу.

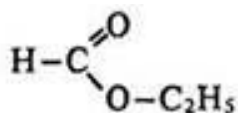
Загальна формула естерів органічних кислот:



де R, R' – вуглеводневі радикали.

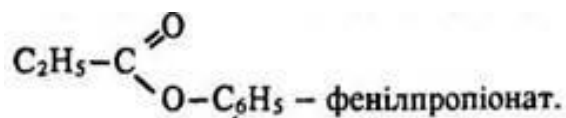
Розрізняють естери органічних та мінеральних кислот (азотної, сірчаної, фосфорної тощо). Серед естерів дво- чи багатоосновних кислот є кислі та середні.

Вживається ще така загальна назва естерів – складні ефіри. Назви естерів походять від назв кислот і спиртів (або фенолів).



Так, естер з формулою

має назви етилметаноат, етилформиат, етиловий ефір формиатної (мурашиної, метанової) кислоти, мурашиноетиловий ефір, з формулами $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-SO}_3\text{H}$ і $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-SO}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$ – етилгідрогенсульфат і діетилсульфат, з формулою



Для естерів характерна ізомерія кислотних та вуглеводневих радикалів, а також міжкласова – з карбоновими кислотами. Так, ізомером етилетанату



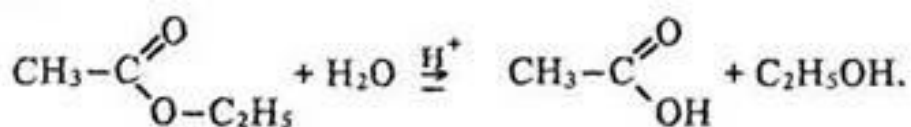
Молекули естерів складаються з двох структурних елементів – радикалів кислоти та спирту (чи фенолу). Атом Оксигену, що їх з'єднує, походить від спирту (або фенолу).

Естери поширені в природі. Багато з них входить до складу ефірних масел і обумовлює приємний запах квітів, плодів і ягід. Естери триатомного спирту гліцеролу та вищих жирних кислот є основою жирів, а вищих одноатомних спиртів та монокарбонових жирних кислот – воску та спермацету.

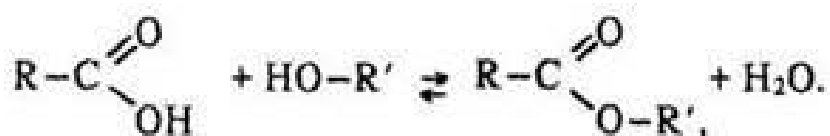
Естери нижчих карбонових кислот і спиртів – безбарвні леткі рідини з приємним фруктовим запахом. Оцтово-ізоаміловий естер має запах груші, масляно-бутиловий – ананасу. Естери мінеральних кислот – маслянисті рідини з приємним запахом, вищих спиртів і вищих карбонових кислот – тверді речовини, що майже не мають запаху. Вони малорозчинні у воді й добре – у спирті та інших органічних розчинниках.

Температури плавлення та кипіння естерів нижчих спиртів менші, ніж у відповідних кислот.

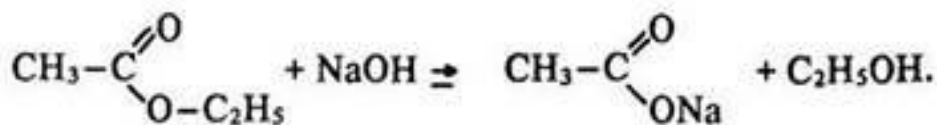
Хімічні властивості. Найважливішою хімічною властивістю естерів є їх взаємодія з водою – гідроліз або омилення. Якщо естер, наприклад оцтово-етилловий, нагрівати з водою за наявності неорганічної кислоти (або лугу), утворюються оцтова кислота (чи її сіль) та етиловий спирт:



Гідроліз естерів – процес, протилежний реакції етерифікації:



Щоб змістити рівновагу праворуч, точно в бік утворення естеру, треба за принципом Ле-Шательє взяти в надлишку вихідну кислоту або спирт, відігнати естер, що утворюється, або видалити воду. Луг необоротно зміщує рівновагу в бік гідролізу, оскільки зв'яже кислоту, утворюючи сіль:



Одержання. Природні естери екстрагують з рослин органічними розчинниками. Промисловий спосіб їх добування базується на реакції етерифікації:

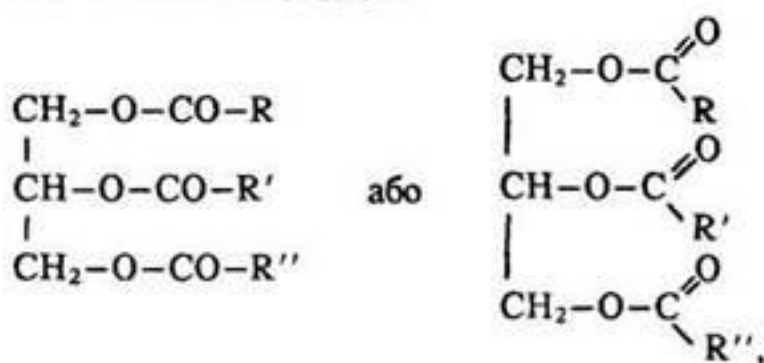


Слід пам'ятати, що в цій реакції вода утворюється з гідроксигрупи кислоти та атома Гідрогену спирту.

Естери застосовують як розчинники у харчовій промисловості (для приготування фруктових есенцій), косметичі, медицині (ізоамілітрат, етілітрат).

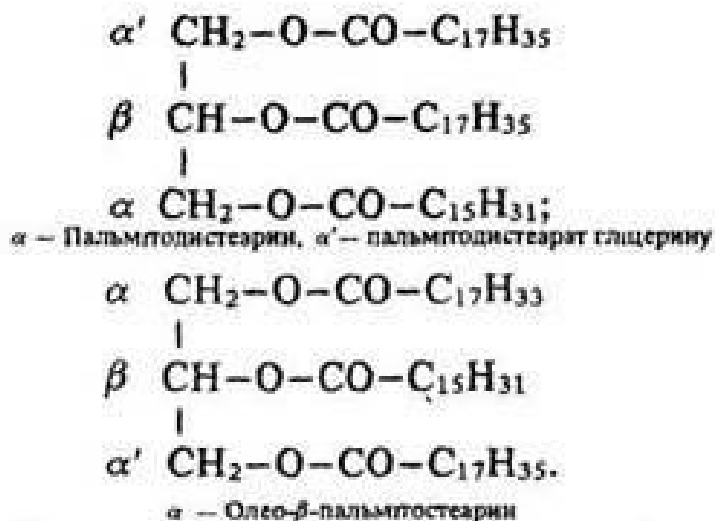
9.4.1. Жири

Жири – це повні естери триатомного спирту гліцеролу та вищих жирних (аліфатичних) монокарбонових кислот. Їх загальна формула:



де R, R' і R'' – радикали алканових і алкенових кислот з нерозгалуженим ланцюгом. Найчастіше це радикали стеаринової C₁₇H₃₅COOH (CH₃-(CH₂)₁₆-COOH), пальмітинової C₁₅H₃₁COOH (CH₃-(CH₂)₁₄-COOH) і олеїнової C₁₇H₃₃COOH (CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH) кислот.

Вживається ще така загальна назва жирів – тригліцериди. Назви жирів походять від назв кислот. Положення залишків кислот позначаються буквами грецького алфавіту:



У тригліцеридів спостерігається ізомерія положення кислотних залишків, що позначається буквами грецького алфавіту.

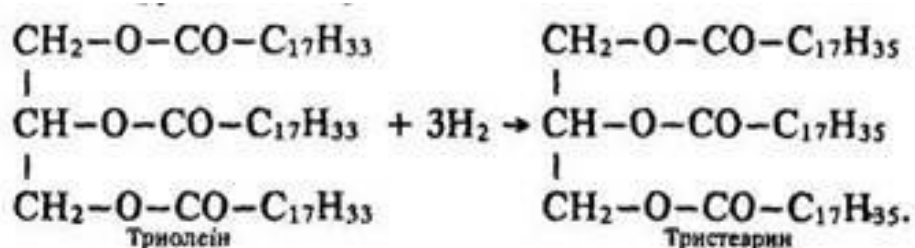
Жири входять до складу рослинних і тваринних організмів. У тварин жири містяться у підшкірній тканині та молоці, у рослин вони накопичуються в пледах, зерні.

Крім тригліцеридів, до складу природних жирів входять різні домішки: вільні жирні кислоти, моно- та дигліцериди, вітаміни тощо.

Жири бувають тверді та рідкі. Тверді утворені алкановими кислотами, рідкі – алкеновими. Жири тваринного походження є переважно твердими речовинами (овечий, яловичий), рослинного походження – рідкими (кукурудзяна, маслинова, соєва, соняшникова олії). Жири, як правило, легші за воду, не розчиняються в ній, але утворюють емульсії, добре розчиняються в органічних розчинниках (ефірі, бензолі, бензині тощо). Жири утримують і легко поглинають пахучі речовини. Ця властивість використовується для добування пахучих речовин з квітів. Температура плавлення жирів чітко не визначена, оскільки вони не мають постійного складу.

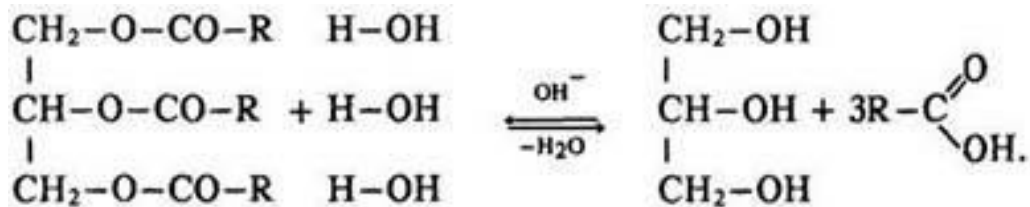
Хімічні властивості

Гідрування. Чисті тригліцериди, особливо утворені алкановими кислотами, – хімічно досить інертні. Тригліцериди, що є похідними алкенових кислот, вступають у реакції, характерні для ненасичених сполук, наприклад, у реакцію гідрування (гідрогенізації):



На реакції гідрогенізації базується спосіб перетворення рідких жирів на тверді, який застосовується в промисловості для виготовлення маргарину.

Гідроліз. Жири, як і всі естери, під час нагрівання за наявності каталізаторів (оксидів магнію, кальцію, цинку, кислот) вступають у реакцію гідролізу – омиллюються:



Солі вищих карбонових кислот називаються милами.

Ця реакція є оборотною. Для зміщення рівноваги праворуч – у бік утворення гліцеролу та карбонової кислоти додають луг.

Реакцію гідролізу жирів використовують у промисловості для добування гліцерину, карбонових кислот, мила.

Окиснення. Природні жири під час зберігання на повітрі псуються, оскільки під дією активних ферментів частково розкладаються на вільні карбонові кислоти, а ненасичені жирні кислоти окиснюються з утворенням альдегідів і кетонів.

Жири виділяють з рослинних і тваринних організмів. Спосіб добування жирів на основі реакції етерифікації гліцерину та жирних кислот, винайдений французьким ученим М. Бертло в 1854 р., є економічно не вигідним, і тому в промисловості не застосовується.

Жири як одна з основних складових частин раціону харчування людини та тварини необхідні для забезпечення нормальної життєдіяльності. В організмі під дією ферментів вони гідролізуються, потім з продуктів гідролізу синтезуються нові жири, характерні для цього організму.

Велика кількість жирів використовується для виробництва мила, гліцерину, карбонових кислот, плівкоутворювачів (оліф, лаків), а також у фармацевтичній та косметичній промисловості.

РОЗДІЛ 5

НІТРОГЕНОВМІСНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Тема 10. Нітросполуки

10.1. Нітросполуки аліфатичного ряду

Нітросполуки аліфатичного ряду. Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких міститься нітрогрупа $-\text{NO}_2$, атом Нітрогену якої сполучений з атомом Карбону R. *Загальна формула:* $\text{R}-\text{NO}_2$.

Атом Нітрогену нітрозогрупи віддає на утворення зв'язку з Оксигеном вільну пару електронів і заряджається при цьому позитивно, а Оксиген – негативно. Утворюється семиполярний зв'язок. Віддалі N–O однакові (0,120 нм), кут 130° , що свідчить про рівноцінність обох атомів Оксигену в цій групі.

За систематичною номенклатурою назву нітросполук утворюють з назви відповідного алкану, додаючи до неї префікс *нітро-*. Місцеположення нітрогрупи в молекулі зазначають цифрою.

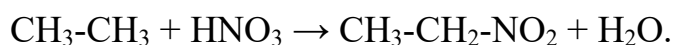
$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ – нітрометан;

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ – 1-нітропропан;

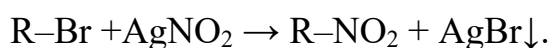
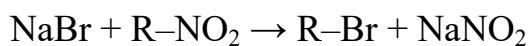
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$ – 2-нітропропан.

Добування

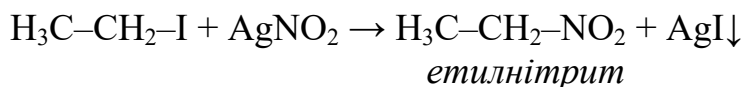
1) нітруванням алканів нітратною кислотою (в присутності конц. H_2SO_4 як водовіднімаючого агенту).



2) взаємодією йод- і бромалканів з нітритом аргентуму, застосовуючи розчинники диметилформамід (ДМФА) або диметилсульфоксид (ДМСО).



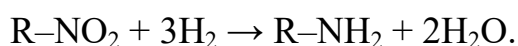
Відбувається нуклеофільне заміщення атома Нітрогену в галогеналкані на нітрогрупу. Первинні і вторинні галогеналкани в цій реакції утворюють нітроалкани (50-60 %) і побічні продукти – ефіри азотистої кислоти:



Хлористі алкіли реагують з AgNO_2 повільно. Бромистий *трет*-бутил у цих умовах відщеплює бромоводень і перетворюється на ізобутилен.

Нітрогрупа спричиняє рухливість атомів Гідрогену біля α -карбонового атому. Нітросполуки аліфатичного ряду – псевдокислоти, оскільки самі вони нейтральні, не мають електропровідності, але утворюють нейтральні солі лужних металів. Взаємодія нітросполук з лугами відбувається повільно (на відміну від справжніх кислот).

Характерною реакцією нітроалканів є здатність до відновлення, яке здійснюють атомарним Гідрогеном, добуваючи при цьому первинні аміни:



Нітроалкани використовують у техніці як розчинники та як вибухові речовини, як вулканізатори в гумовій промисловості.

10.2. Нітросполуки ароматичного ряду

Ароматичними нітросполуками називають речовини, що містять нітрогрупу $-\text{NO}_2$, атом Нітрогену якої сполучений з атомом карбону ароматичного ароматичного ядра.

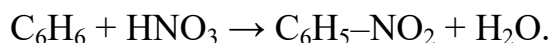
Ароматичні нітросполуки можуть містити 1, 2 і 3 нітрогрупи.

Загальна формула: Ar-NO_2 .

Найпростіша нітросполука – нітробензен $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$.

Добування

1) нітруванням ароматичної сполуки нітруючим реагентом. Найчастіше застосовують нітруючу суміш: HNO_3 і H_2SO_4 . Класичний приклад – нітрування бензену ($40-50^\circ\text{C}$):



Утворюється нітробензен з виходом 95 %. Реакція нітрування є необоротною.

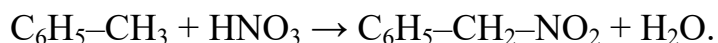
Гомологи і похідні бензену з електронодонорними замісниками в Ar ядрі нітруються легше, ніж сам бензен, а похідні бензену з електроноакцепторними замісниками нітруються важче і в жорсткіших умовах, ніж бензен.

Толуен нітується в 24 рази легше, ніж бензен, а для нітування нітробензену необхідно значно підвищити температуру реакційної суміші.

Під час нітування толуену нітруючою сумішшю при кімнатній температурі утворюється переважно *орто*- (58 %) і *пара*-нітротолуен (38 %) незначна кількість *мета*-толуену (4 %).

Нітування 2,4-динітротолуену вимагає нагрівання при 110°C. Утворюється 2,4,6-тринітротолуен – вибухова речовина (тротил або тол), що широко використовується у промисловості й військовій справі.

Якщо нітування толуену здійснювати розбавленою нітратною кислотою при 120–150°C, то нітується бічний ланцюг. Атом гідрогену метильної групи толуену заміщується на нітрогрупу (реакція Коновалова) і утворюється фенілнітрометан:

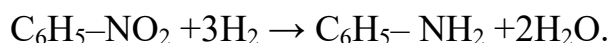


Легко нітується фенол, з нього можна добути *орто*- і *пара*-нітрофеноли, а також ди- або тринітрофеноли.

У реакцію нітування вступають і галогенобензени. Нітування хлорбензену відбувається важче, ніж бензену.

Хімічні властивості

Відновлення до ароматичних амінів:



Реакції бромовання, сульфування, нітування нітробензену відбуваються у значно жорсткіших умовах, ніж з бенzenом.

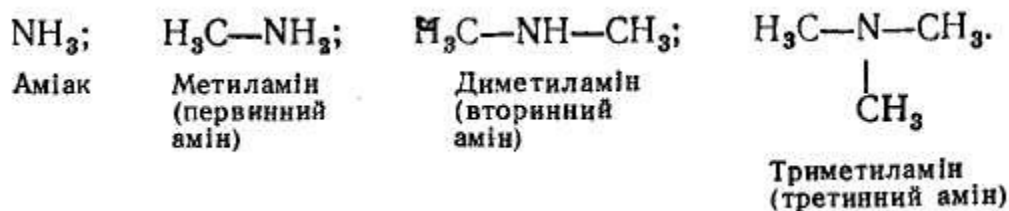
–NO₂ підвищує активність до реакцій S_N, яке відбувається в *орто*- і *пара*-положеннях. При нагрівання нітробензену з порошкоподібним КОН утворюється суміш *орто*- і *пара*-нітрофенолятів.

Тема 11. Аміни

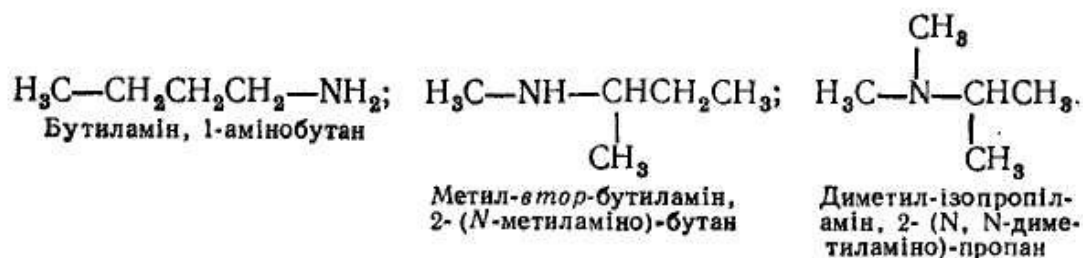
11.1. Аміни аліфатичного ряду

Аміни можна розглядати як продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулі аміаку на вуглеводневі радикали. Залежно від того, скільки радикалів сполучено з атомом Нітрогену в молекулі аміну (скільки атомів Гідрогену в

молекулі аміаку заміщено на радикал), розрізняють аміни *первинні* R–NH₂, *вторинні* R₂NH і *третинні* R₃N:



Номенклатура. Назви аліфатичних амінів утворюють додаванням суфікса *-амін* до назви алкільної або алкільних груп, сполучених з атомом Нітрогену. Складніші аміни називають за назвою відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї префікс *аміно-* (або *N-метиламіно-*, *N,N-диметиламіно-*, *N-етиламіно-* і т. д.).



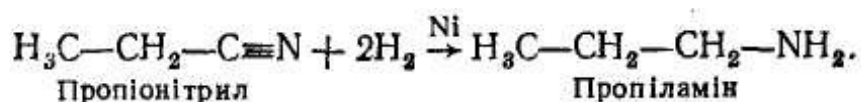
Ізомерія амінів залежить від положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюгу, від кількості і будови радикалів, сполучених з атомом Нітрогену. Наприклад, ізомерами є *діетиламін* H₃C–CH₂–NH–CH₂–CH₃ і *метилпропіламін* H₃C–NH–(CH₂)₂–CH₃, *триметиламін* (H₃C)₃N, *метилетиламін* H₃C–NH–CH₂–CH₃ і *пропіламін* H₃C–CH₂–CH₂–NH₂.

Стереохімія Нітрогену. Методом дифракції електронів встановлено пірамідальну конфігурацію молекул амінів і *sp*³-гібридизований стан їх атома Нітрогену.

Методи добування. Аміни аліфатичного ряду добувають такими методами:

1. Відновленням нітроалканів.

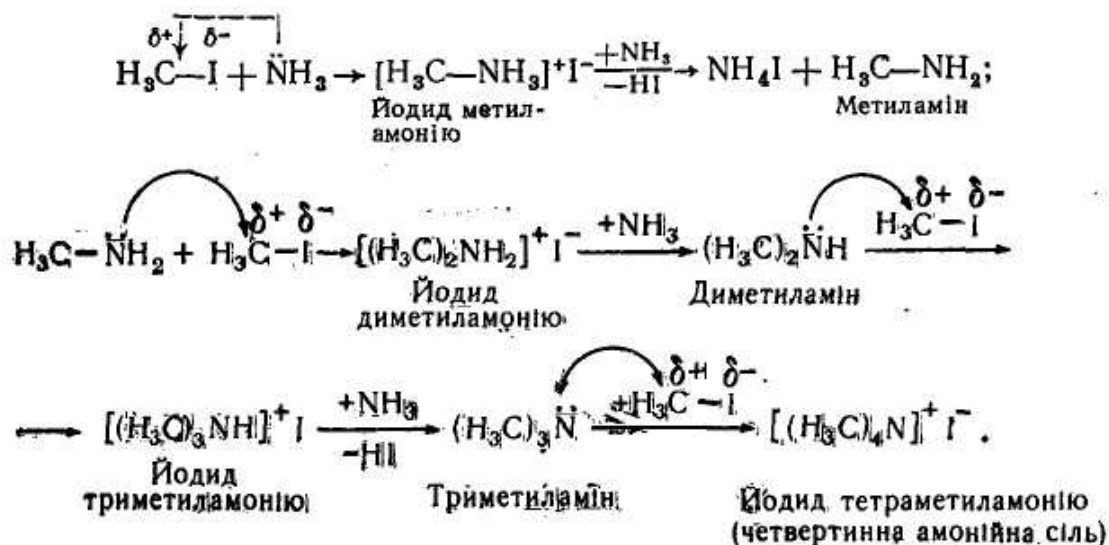
2. Відновленням нітрилів воднем при наявності каталізаторів Ni, Pt, Pd або натрієм у спирті. Продуктами такого відновлення є первинні аміни:



3. З амідів карбонових кислот.

4. Взаємодією галогеноалканів з аміаком (реакція Гофмана, 1849 р.).

Галогеноалкани з аміаком утворюють суміш солей різних (первинних, вторинних і третинних) амінів. Реакція може закінчуватися взаємодією третинного аміну з галогеноалканом і утворенням повністю заміщеної амонійної сполуки, так званої *четвертинної амонійної солі*:

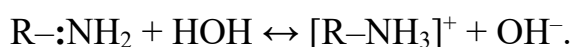


Фізичні властивості. Метиламін, диметиламін і триметиламін – гази, інші нижчі аміни – рідини. Нижчі газоподібні і рідкі аміни мають аміачний запах і подібно до аміаку добре розчиняються у воді. Більш складні аміни – рідини з неприємним запахом зіпсованої риби.

В ІЧ-спектрах первинних і вторинних амінів спостерігається поглинання в області 3300–3500 см⁻¹, яке відповідає валентним коливанням N–H-зв’язків. Смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням зв’язків N–C, розміщуються в області 1100–1300 см⁻¹ і важко ідентифікуються.

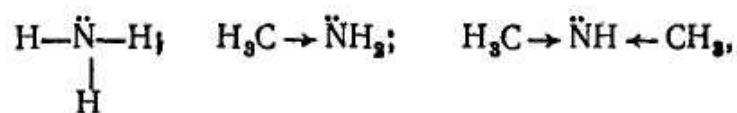
Хімічні властивості. Властивості амінів визначаються в першу чергу наявністю в їх молекулах аміногрупи.

Кислотно-основні властивості амінів. Атом Нітрогену аміногрупи має вільну пару електронів. Тому аміни, подібно до аміаку, виявляють *основні властивості* і вступають у різні реакції як нуклеофільні реагенти. Так, у водних розчинах аміни приєднують протон води і утворюють гідроксиди амонійних сполук:



У зв’язку з цим водні розчини амінів містять у надлишку іони OH⁻ і мають лужну реакцію. Основні властивості у аліфатичних амінів виражені сильніше, ніж

у аміаку, оскільки під впливом $+I$ -ефекту алкільних груп електронна густина на атомі Нітрогену аміногрупи збільшується:

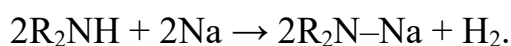
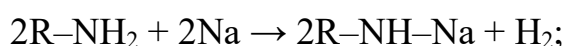


а це підсилює електронодонорний характер амінної групи. Тому аліфатичні аміни активніше і міцніше, ніж аміак, зв'язують протон, що є свідченням підвищення їх основних властивостей порівняно з аміаком.

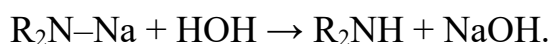
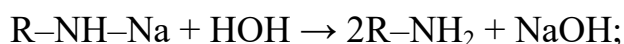
Аміни виявляють основні властивості і в реакціях з мінеральними кислотами, з якими вони легко утворюють алкілзаміщені амонійні солі:



Атом Гідрогену, сполучений з амінним атомом Нітрогену, має підвищену активність і виявляє слабкі *кислотні властивості*. Зв'язок $\text{N}-\text{H}$ полярний. Електрони цього зв'язку зміщені до більш електронегативного елемента – Нітрогену. Внаслідок цього первинні і вторинні аліфатичні аміни взаємодіють з металоорганічними сполуками, з лужними металами і утворюють солі – алкіл- і діалкіламіди:



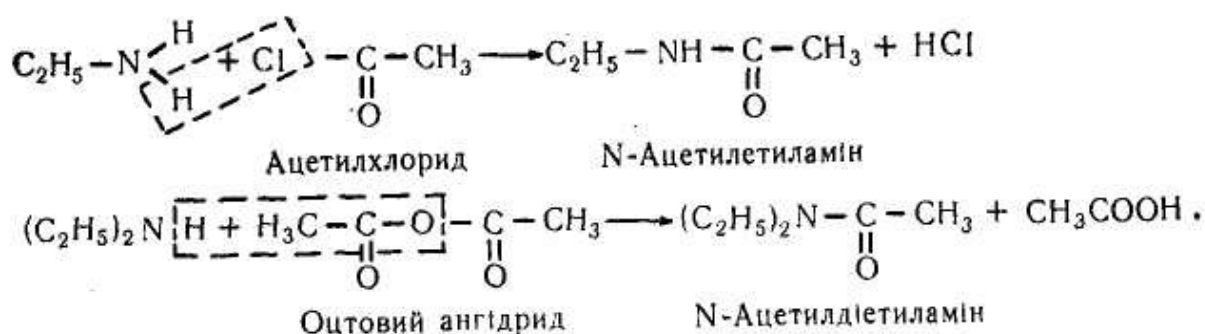
Алкіл- і діалкіламіди легко гідролізуються водою:



Алкілування амінів. Аміни легко вступають у реакцію з галогеноалканами, в результаті якої відбувається поступове заміщення атомів Гідрогену біля амінного Нітрогену на алкільні радикали. Такого типу взаємодію було названо *реакціями алкілування*. Алкілуванням можна з первинних амінів добути вторинні, а з вторинних – третинні аміни (реакція Гофмана).

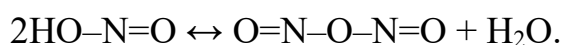
Ацилювання амінів. Первинні і вторинні аміни взаємодіють з органічними (карбоновими) кислотами, ангідридами і галогеноангідридами карбонових кислот.

При цьому атом Гідрогену аміногрупи заміщується на ацильний залишок органічної кислоти. Таку взаємодію називають *реакцією ацилювання*:



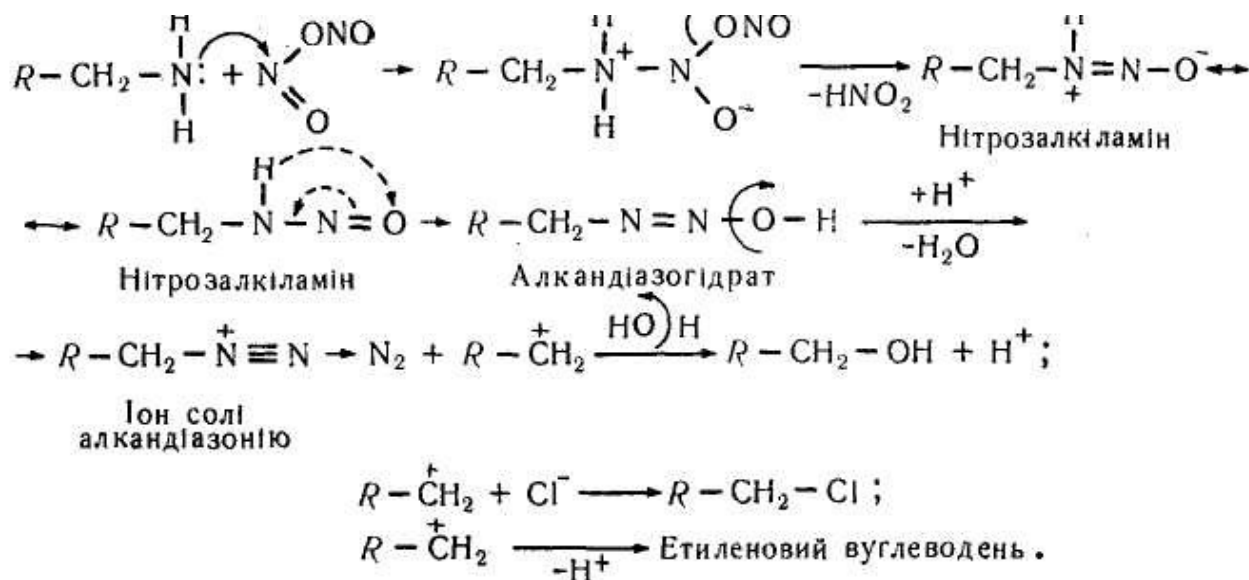
Ацильні похідні амінів можна гідролізом знову перетворити на вихідні аміни.

Взаємодія з азотистою кислотою. Первинні, вторинні і третинні аміни аліфатичного ряду відрізняються реакціями з азотистою кислотою. Вважають, що діючим реагентом у реакції амінів з азотистою кислотою є азотистий ангідрид N_2O_3 , який утворюється з азотистої кислоти:

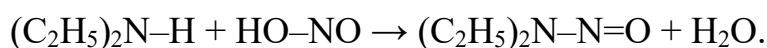


Оскільки азотиста кислота у вільному стані не існує, то її добувають безпосередньо в реакційній суміші взаємодією водного розчину нітриту натрію з мінеральною кислотою.

Первинні аліфатичні аміни взаємодіють з азотистою кислотою з виділенням азоту і утворенням спиртів, алкенів та інших речовин. При цьому азотистий ангідрид взаємодіє спочатку з аміном і утворює *N-нітрозалкіламін*, який далі ізомеризується в таутомерний *алкандіазогідрат*. Останній у кислому середовищі утворює нестійку *сіль діазонію*, яка розкладається з виділенням азоту і перетворюється таким чином на *карбонієвий іон*. Карбонієві іони, взаємодіючи з водою, утворюють спирти, а також перетворюються на етиленові, циклічні вуглеводні, алкілгалогеніди. В усіх цих перетвореннях солі діазонію розкладаються з виділенням азоту:



Вторинні аміни з азотистою кислотою утворюють N-нітрозаміни:



З третинними амінами на холоді азотиста кислота не реагує.

Діаміни. Сполуки, в молекулах яких є дві аміногрупи, називають *діамінами*. Стійкими є тільки такі діаміни, в молекулах яких аміногрупи розміщені біля різних карбонових атомів. Тому метилендіамін у вільному стані не існує. Найпростішим з первинних діамінів є етилендіамін або 1,2-діаміноетан $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Гомологами його є триметилендіамін (1,3-діамінопропан) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, тетраметилендіамін (1,4-діамінобутан) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, пентаметилендіамін (1,5-діамінопентан) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$, гексаметилендіамін (1,6-діаміногексан) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ та ін.

Нижчі діаміни розчинні у воді і є сильнішими основами, ніж моноаміни. Діаміни утворюють солі з двома еквівалентами кислот, можуть алкілуватися і ацилюватися з участю як однієї, так і обох аміногруп.

11.2. Ароматичні аміни

Ароматичні аміни – сполуки, в молекулах яких міститься аміногрупа ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ або $-\text{NR}_2$), безпосередньо сполучена з карбоновим атомом ароматичного ядра. Ароматичні аміни, як і аміни аліфатичного ряду, є похідними аміаку. Вони можуть бути:

– первинними ($\text{Ar}-\text{NH}_2$): *анілін* $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$;

- вторинними (Ar–NH–Ar): *дифеніламін* (C₆H₅)₂NH;
- третинними (Ar₃N): *трифеніламін* (C₆H₅)₃N (де Ar – ароматичний радикал, наприклад C₆H₅ – феніл, *o*-, *m*-, *p*-CH₃–C₆H₄ – *o*-, *m*-, *p*-толіл і т. д.).

Існують також *жирно-ароматичні аміни*, до складу яких входять не тільки ароматичні, а й аліфатичні радикали: *метиланілін* C₆H₅–NH–CH₃, *диметиланілін* C₆H₅–N(CH₃)₂.

Відомі *аміни з аміногрупою в бічному ланцюгу*: *бензиламін* C₆H₅–CH₂–NH₂.

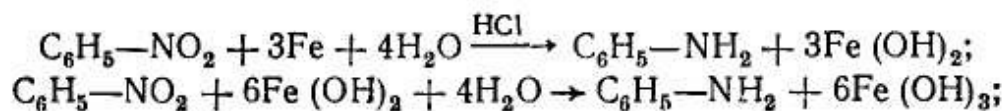
Номенклатура. Ароматичні аміни називають за систематичною або тривіальною номенклатурою. За *систематичною номенклатурою* назву ароматичного аміну утворюють з назви відповідного ароматичного вуглеводню і префікса *аміно-*, наприклад *амінобензен*, *амінотолуен* і т. д. Для багатьох ароматичних амінів використовують *тривіальні назви*, які виникли історично. Так, *амінобензен* називають *аніліном*, *амінотолуени* – *толуїдинами* тощо.

Методи добування. З сучасних промислових методів добування ароматичних амінів найважливіше значення мають такі:

1. *Відновлення ароматичних нітросполук.* Так, *анілін* добувають відновленням *нітробензену*, використовуючи як відновник сульфід амонію:

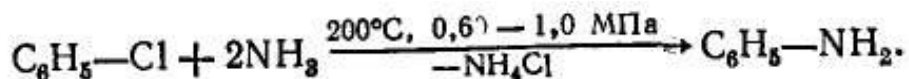


Реакцію відновлення ароматичних нітросполук в ароматичні аміни називають *реакцією Зініна*. Економічно найвигіднішим є відновлення ароматичних нітросполук залізом (стружками або ошурками) в соляній кислоті за такою схемою:



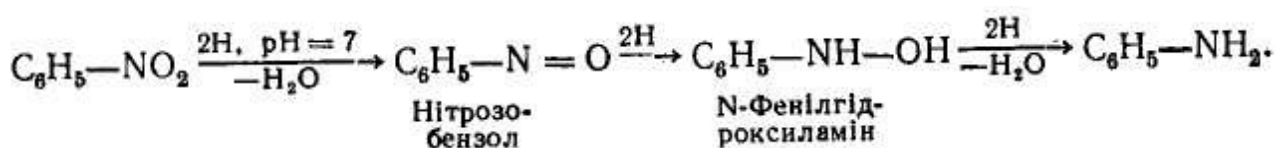
або сумарно: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2 + 2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3.$

2. *З галогенопохідних ароматичних вуглеводнів і аміаку.* Реакцію добування *аніліну* амонілізом *хлорбензену* ведуть з надлишком *аміаку*, під тиском і при наявності мідних каталізаторів:



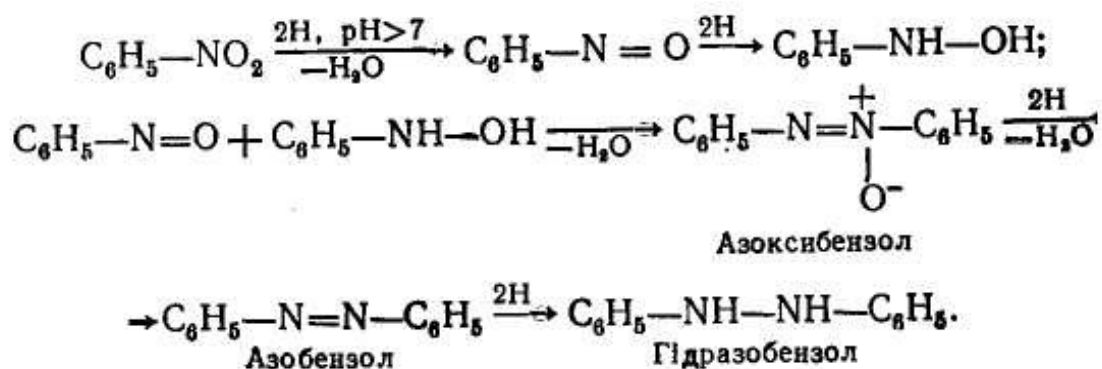
Механізм відновлення нітросполук. Відновлення ароматичних нітросполук відбувається через ряд стадій і проміжних сполук. Утворення кінцевого продукту відновлення залежить від рН середовища і природи відновника.

Якщо нітробензен відновлювати в *кислому середовищі* залізом або оловом, то за цих умов спочатку утворюється *нітрозобензен*, який потім перетворюється на *N-фенілгідроксиламін*, а останній відразу ж відновлюється до *аніліну*:



У *нейтральному середовищі*, коли застосовують як відновник цинк і хлорид амонію, кінцевим продуктом відновлення нітробензену є *N-фенілгідроксиламін*.

У *лужному середовищі*, коли застосовують як відновник цинк і гідроксид натрію, нітробензен відновлюється до *гідразобензену*, утворення якого відбувається через ряд проміжних продуктів. Спочатку з нітробензолу утворюється *нітрозобензен* і *N-фенілгідроксиламін*, які далі взаємодіють між собою і утворюють *азоксибензен*. Наступне відновлення азоксибензену приводить до утворення *азобензену*, відновлення якого дає *гідразобензен*:



Хімічні властивості. Хімічні властивості ароматичних амінів визначаються аміногрупою і сполученим з нею ароматичним ядром.

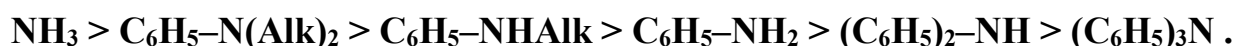
Реакції з участю аміної групи.

1. Кислотно-основні властивості. Ароматичні аміни, подібно до аміаку, виявляють основні властивості, оскільки в них на атомі Нітрогену аміногрупи є

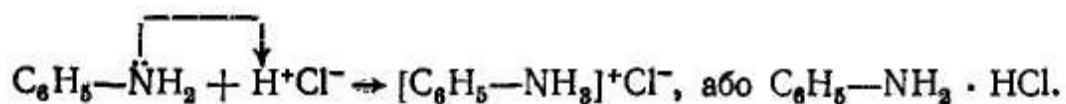
вільна пара електронів. Проте у ароматичних амінів за рахунок p, π -спряження основні властивості виражені значно слабкіше, ніж у аміаку і амінів аліфатичного ряду.

- Наявність в ароматичному ядрі аніліну груп атомів, які відтягують електрони на себе, приводить до зменшення основності аміногрупи.
- Введення в молекулу аніліну біля атома Нітрогену аміногрупи алкільних груп підвищує основність таких амінів, тому що алкільні радикали виявляють позитивний індукційний ефект і збільшують електронну густину на атомі Нітрогену. Аналогічно впливають на основність аніліну алкільні радикали, введені в ароматичне ядро.
- Введення біля атома Нітрогену аміногрупи другого ароматичного ядра ще більшою мірою зменшує її основність.

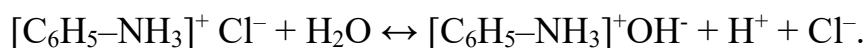
За основністю ароматичні аміни можна розмістити в такий ряд:



Основні властивості ароматичних амінів виявляються в реакціях з *сильними кислотами*, з якими вони утворюють солі. Анілін з соляною кислотою утворює легко розчинну у воді сіль – солянокислий анілін:

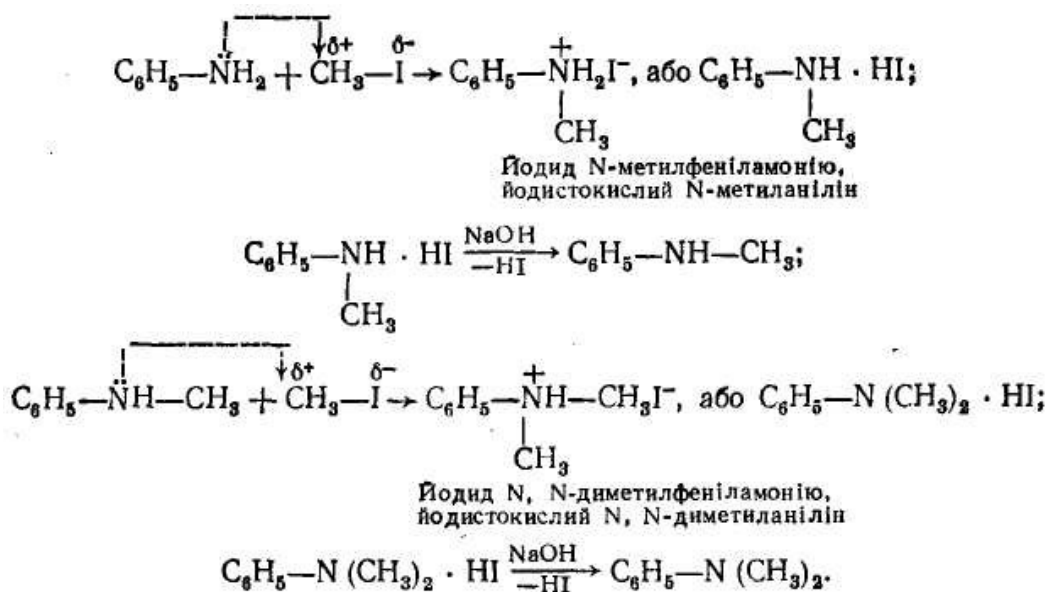


Анілін реагує з сірчаною кислотою і утворює важкорозчинний сірчаноокислий анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Солі ароматичних амінів легко гідролізуються водою. Тому їх водні розчини мають кислу реакцію:

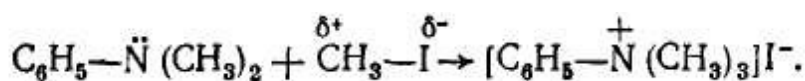


З *слабкими кислотами*, наприклад оцтовою, вугільною та іншими, ароматичні аміни солей не утворюють. Це також свідчить про послаблення основних властивостей даних амінів порівняно з аміаком.

2. *Реакції алкілювання.* Ароматичні аміни, подібно до аліфатичних, вступають у реакцію з галогеноалкілами і алкілюються. За допомогою цієї реакції з ароматичних амінів і галогеноалкілів можна добути N-алкілароматичні аміни:



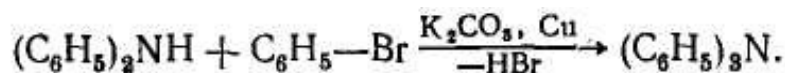
При подальшій взаємодії N, N-диметиланіліну з йодистим метилом утворюється четвертинна сіль – йодид триметилфеніламонію:



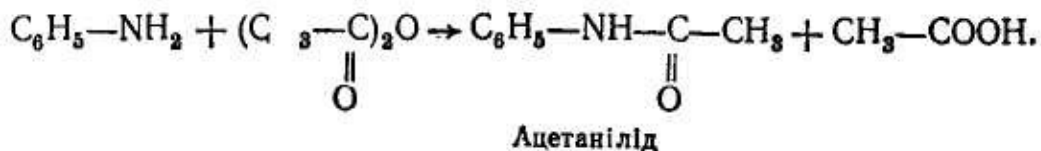
3. *Реакції арилювання.* При нагріванні аніліну з його сіллю відбувається заміщення Гідрогену аміногрупи на фенільний (ароматичний) радикал. В результаті утворюється вторинний ароматичний аміндифеніламін:



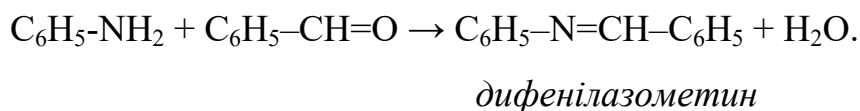
Трифеніламін добувають за реакцією Ульмана – нагріванням дифеніламіну з бромбенzenом при наявності поташу і мідного каталізатора:



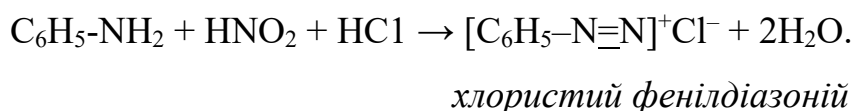
4. *Реакції ацилювання.* Під дією ацилюючих реагентів на ароматичні аміни атом Гідрогену аміногрупи заміщується на ацильну групу. Такого типу реакції називають *реакціями ацилювання*. Як ацилюючі реагенти використовують кислоти (мурашину, оцтову, бензойну), ангідриди і хлорангідриди кислот.:



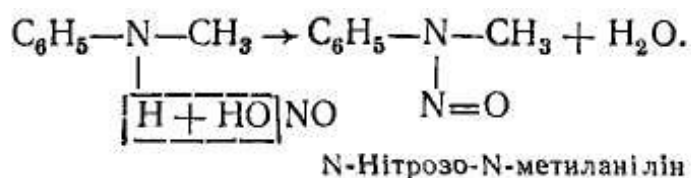
5. *Реакція з альдегідами.* Анілін та інші первинні ароматичні аміни при слабкому нагріванні легко вступають у реакцію з альдегідами і утворюють кристалічні сполуки, які містять азометинову групу атомів -CH=N- . У зв'язку з цим такі речовини назвали *азометинами*, або *основами Шіффа* (1864 р.):



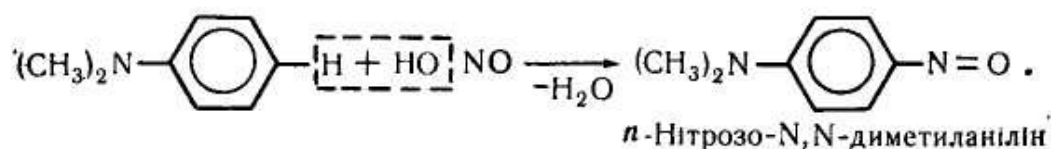
6. *Взаємодія ароматичних амінів з азотистою кислотою.* Ця реакція має особливо велике значення. *Первинні ароматичні аміни* при взаємодії з азотистою кислотою утворюють високореакційноздатні солі діазонію:



Вторинні ароматичні і жирно-ароматичні аміни з азотистою кислотою утворюють N-нітрозаміни:



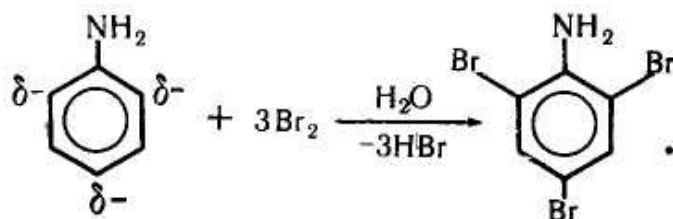
При взаємодії з азотистою кислотою *третинних ароматичних амінів* відбувається електрофільне заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на нітрозогрупу і утворення ароматичних нітросопохідних. Нітрозогрупа заміщує Гідроген переважно *пара*-положення ароматичного ядра третинного аміну, а якщо *пара*-положення зайняте – то Гідроген *орто*-положення. Наприклад:



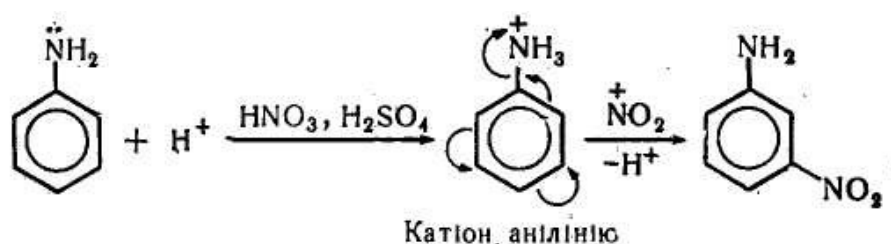
Реакції з участю бензенового ядра. NH_2 -група в молекулах ароматичних амінів виявляє сильний $+M$ -ефект і таким чином збільшує електронну густину

бензенового ядра, вона підвищує його активність до реакцій електрофільного заміщення. В результаті електрофільне заміщення у ароматичних амінів відбувається набагато легше, ніж у бензену, і проходить в *орто*- і *пара*-положеннях відносно аміногрупи. Найважливішими S_E -реакціями для аніліну, його похідних та гомологів є галогенування, нітрування і сульфонування.

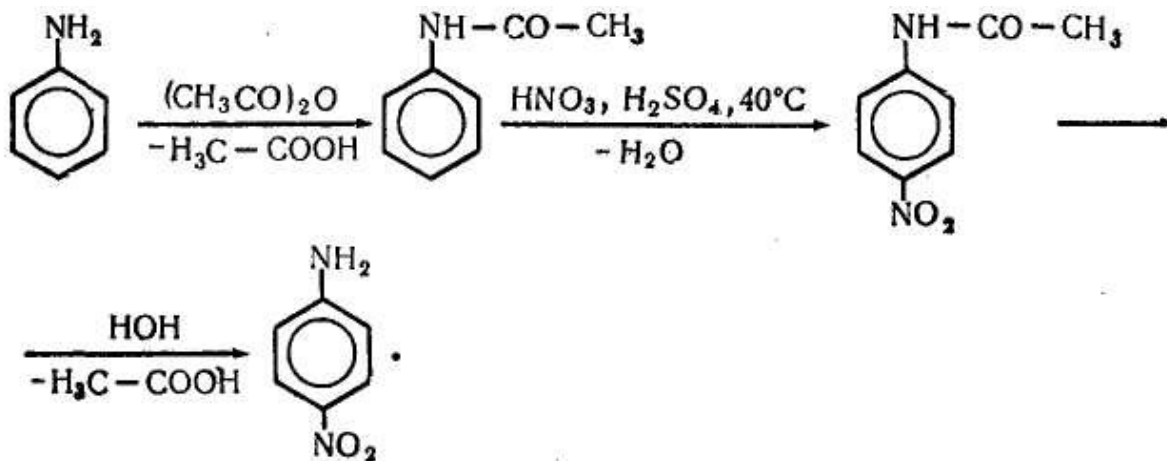
1. *Галогенування*. Анілін дуже легко вступає в реакцію з бромною водою і з кількісним виходом утворює важко розчинний у воді 2,4,6-триброманілін:



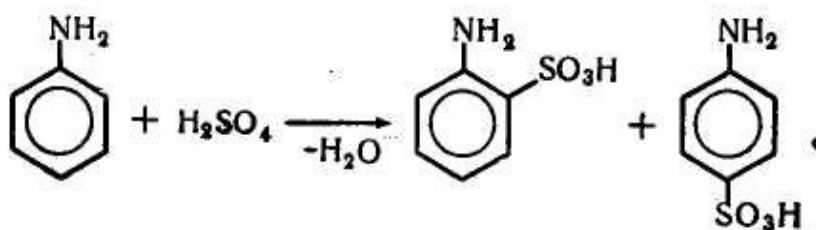
2. *Нітрування*. Анілін та інші ароматичні аміни при дії азотної кислоти легко окислюються і осмолюються. Тому пряме нітрування азотною кислотою здійснити неможливо. Якщо нітрування аніліну проводити в концентрованій сірчаній кислоті (нітруюча суміш), то крім окислення аніліну відбувається перетворення його на іон анілінію з позитивно зарядженим атомом Нітрогену. NH_3^+ -Група є замісником другого роду (*мета*-орієтантом) і орієнтує вхід нітронійкатиона в *мета*-положення. В результаті з невеликим виходом утворюється *мета*-нітроанілін:



Для добування *пара*-нітроаніліну в молекулі аніліну спочатку захищають аміногрупу ацетилюванням і нітрують ацетанлід. При цьому добувають *пара*-нітроацетанлід, який гідролізом перетворюють на *пара*-нітроанілін:



3. Сульфування. Сульфування аніліну розбавленою сірчаною кислотою є S_E -реакцією і приводить до утворення суміші *орто*- і *пара*-анілінсульфокислот:



Тема 12. Амінокислоти

Амінокислоти – це органічні кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі аміногрупу $-\text{NH}_2$. Амінокислоти є прикладом органічних речовин, які мають кілька різних функціональних груп – аміно- та карбоксильну.

Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні, ароматичні, аліциклічні та гетероциклічні амінокислоти. До складу радикалу амінокислот можуть входити різні функціональні групи: гідрокси– OH , тїо– S , тїол– SH та ін.

Багато кислот має тривіальні назви, наприклад *гліцин*, *аланін* (див. Додаток А). За міжнародною номенклатурою назви амінокислот утворюються від назв відповідних карбонових кислот з додаванням префікса *аміно*-.

12.1. Класифікація амінокислот

Класифікація амінокислот за R-групами

1 Неполярні: *аланін*, *валін*, *ізолейцин*, *лейцин*, *метіонин*, *пролін*, *триптофан*, *фенілаланін*.

2 Полярні незаряджені: *аспарагін, гліцин, глутамін, серин, тирозин, треонін, цистеїн*.

3 Заряджені негативно при рН=7: *аспарагінова кислота, глутамінова кислота*.

4 Заряджені позитивно при рН=7: *аргінін, гістидин, лізин*.

Класифікація амінокислот за функціональними групами

1) Аліфатичні:

a) моноаміномонокарбонові: *аланін, валін, гліцин, ізолейцин, лейцин*;

b) моноамінодикарбонові: *аспарагінова кислота, глутамінова кислота*;

c) амідни моноамінодикарбонових: *аспарагін, глутамін*;

d) діаміномонокарбонові: *аргінін, гістидин, лізин*;

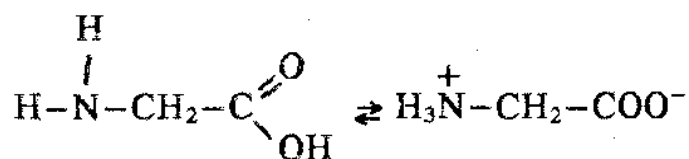
e) сульфурвмісні: *цистеїн (цистин), метіонін*.

2) Ароматичні: *фенілаланін, тирозин*.

3) Гетероциклічні: *триптофан, гістидин, пролін*.

12.2. Хімічні властивості амінокислот

Молекули амінокислот містять дві функціональні групи з протилежними хімічними властивостями – аміногрупу – з оснóвними та карбоксильну – з кислотними. Ці дві групи, розміщуючись в одній молекулі, взаємодіють між собою з утворенням внутрішньої солі:



Молекула амінокислоти є біполярним іоном. Цим пояснюються фізичні та хімічні властивості амінокислот.

Амінокислоти в природі існують у вільному стані та в складі інших сполук. Подібно до того, як із молекул глюкози побудовані високомолекулярні природні вуглеводи – крохмаль та целюлоза, із молекул амінокислот утворені всі рослинні та тваринні білки. Відмінність полягає лише в тому, що у крохмалю та целюлози мономером є одна речовина – глюкоза, а до складу кожного білка входять різні амінокислоти. Білки містять 26 амінокислот, найчастіше трапляються 22 з них.

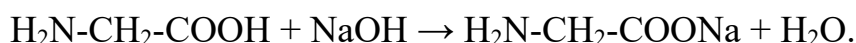
Амінокислоти відіграють важливу роль в обміні нітрогеновмісних сполук у живих організмах. З них утворюються необхідні для життєдіяльності речовини: білки, пептиди, ферменти, гормони тощо.

Амінокислоти, які можуть синтезуватися в організмі тварин і людини з інших амінокислот або небілкових компонентів, називаються заміінними (гліцин, серин, глутамінова кислота), а ті, що не синтезуються, але є необхідними для життєдіяльності – незамінними (лізин, лейцин, ізолейцин, фенілаланін). Відомо дев'ять незамінних амінокислот. Вони синтезуються лише в зелених рослинах.

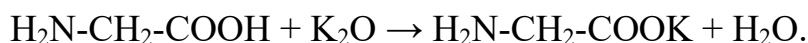
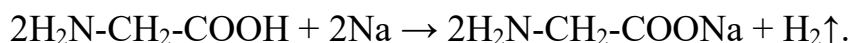
Амінокислоти – це безбарвні нелеткі кристалічні, оптично активні речовини з температурами плавлення більшими, ніж в амінів і карбонових кислот, розчинні у воді. Багато з них є солодкими на смак.

Амінокислоти виявляють подвійну хімічну функцію: оснóвну та кислотну, тобто вони є амфотерними органічними сполуками. Від неорганічних амфотерних сполук вони відрізняються тим, що їх кислотні та оснóвні властивості обумовлені різними групами.

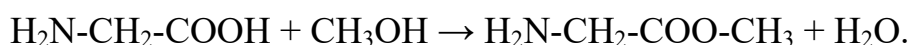
Кислотні властивості. За наявності лугів амінокислоти виявляють звичайні властивості кислот і утворюють солі:



Амінокислоти взаємодіють з металами та основними оксидами з утворенням солей.

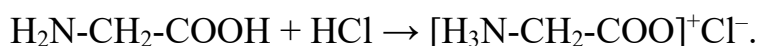


Із спиртами амінокислоти подібно до неорганічних та органічних кислот утворюють естери:

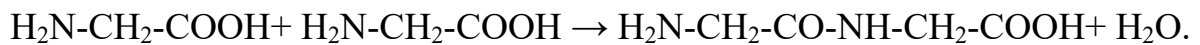


метиламіноат

Оснóвні властивості. Амінокислоти виявляють властивості органічних основ і з сильними мінеральними кислотами утворюють солі:



Поліконденсація. Для амінокислот характерні реакції поліконденсації з утворенням поліпептидів:



В результаті цієї реакції утворюється група атомів $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$, яка називається пептидною, або амідною, а зв'язок між атомами Карбону та Нітрогену в ній – пептидним (амідним). Речовини, які містять пептидні групи – поліпептиди.

За допомогою пептидних зв'язків залишки амінокислот сполучаються і утворюють молекули білків. Так спрощено можна уявити синтез білків, що відбувається в живих організмах.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. К: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. 544 с.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2006. 854 с.
3. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закл. / Н.В. Романова. – К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 480 с.
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закладів: у 2-ох ч. Ч. І. К.: Пед. преса, 2002. 520 с.
5. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закладів: у 2-ох ч. Ч. II. К.: Пед. преса, 2000. 784 с.
6. Толмачова В.С., Ковтун О.Ю., Гордієнко О.В., Василенко С.В. Сучасна термінологія та номенклатура органічних сполук: Навчально-методичний посібник для вчителів та учнів загальноосвітніх навчальних закладів. Тернопіль: Наукова книга – Богдан, 2008. 176 с.
7. Черних В.П., Гриценко І.С., Єлисеєва Н.М. Органічна хімія: підручник для студ. вищ. навч. закл.; за ред. В.П. Черних. Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. 464 с.

Допоміжна література

1. Буря О.І. Органічна хімія: Вид. 30-тє, перероб. і допов. Дніпропетровськ: Січ, 2002. 174 с.
2. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія: Навч. посібник. К.: Вища школа, 1992. 503 с.
3. Котур Б.Я. Хімія. Практикум: Навч. посібник. Л.: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2004. 237 с.
4. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія: підручник для вузів. Львів, Вид. БаК., 2009. 996 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Амінокислоти

№ п/п	Назва амінокислоти	Скорочене позначення	Формула амінокислоти
1.	Гліцин (амінооцтова кислота)	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
2.	Аланін (α -амінопропіонова кислота)	Ala	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
3.	Серин (α -аміно- β -оксипропіонова кислота)	Ser	$\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
4.	Цистеїн (α -аміно- β -тіопропіонова кислота)	Cys	$\underset{\text{SH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
5.	Треонін (α -аміно- β -оксимасляна кислота)	Thr	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
6.	Метіонін (α -аміно- γ -метилтіомасляна кислота)	Met	$\underset{\text{S}-\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
7.	Валін (α -аміноізовалеріанова кислота; α -аміно- β -метилмасляна кислота)	Val	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
8.	Лейцин (α -аміноізокапронова кислота; α -аміно- γ -метилвалеріанова кислота)	Leu	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
9.	Ізолейцин (α -аміно- β -метилвалеріанова кислота)	Ile	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
10.	Аспарагінова кислота (амінобуриртинова кислота)	Asp	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
11.	Глутамінова кислота (α -аміноглутарова кислота)	Glu	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
12.	Аспаргін (амід амінобуриртинової кислоти)	Asn	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Навчально-методичне видання

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Укладачі:

Кадикало Елла Максимівна
Салієва Леся Миколаївна

Друкується в авторській редакції

Підписано до друку 25. 02. 2025. Формат 60×84 ¹/₁₆

Ум. друк. арк. 9.375. Зам. № 118. Тираж 50

Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний

Друк ФОП Гетьманчук В.Г.

Реєстраційний номер облікової картки

платника податків 1985703912

43000, м. Луцьк, вул. Бенделіані, 1А/85

Виписка з Єдиного державного реєстру юридичних осіб,

фізичних осіб – підприємців та громадських формувань

№ 220579230339 від 09.03.2023 р.