Ю.О. Ластухін
С.А. Воронов

# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов

# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Видання третє, стереотипне

*Допущено Міністерством освіти України*
*як підручник для студентів хіміко-технологічних спеціальностей*
*вищих технічних закладів освіти*

Бібліотека ЛНПУ
32.00
837379
Ластухін
Органічна хімія

Львів
"Центр Європи"
"2006 р.

ББК 24.2 я73
Л 266

УДК 547 (075.8)
Л 266

Рецензент: проф., д-р хім. наук *М.І. Ганущак*
(кафедра органічної хімії
Львівського Національного університету ім. Ів. Франка).

**Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов.** Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Львів: Центр Європи, 2006.– 864 с.

ISBN 966-7022-19-6

У підручнику викладено теоретичні основи природи хімічного зв'язку, будови та реакційної здатності інтермедіатів і молекул, впливу електронних ефектів на перебіг хімічних реакцій. Значна увага приділена початковим положенням стереоізомерії, особливо енантіомерії, її зв'язку з реакційною здатністю сполук. Розглянуто механізми найважливіших реакцій і вплив різних чинників на їх перебіг залежно від природи реагенту і субстрату. Наведено відомості про кислотність та основність органічних сполук, застосування сучасних спектральних методів їх аналізу, основи номенклатурних правил. Висвітлено найпоширеніші промислові та лабораторні методи одержання основних класів органічних сполук, їх фізичні та хімічні властивості і насамперед взаємозв'язок між стеричною, електронною будовою молекул та їх реакційною здатністю. Вказано галузі застосування окремих органічних сполук та розглянуто деякі питання їх впливу на екологію довкілля.

Підручник містить 132 іл., 50 табл., 17 бібліогр. назв.

Видання розраховане на студентів хіміко-технологічних спеціальностей вищих технічних закладів освіти і може бути використане для нехімічних спеціальностей – харчових, фармацевтичних, біологічних.

© Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов, 2000 р.
© Видавництво "Центр Європи", 2000 р.
© Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов, 2001 р.
© Видавництво "Центр Європи", 2001 р.
© Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов, 2006 р.
© Видавництво "Центр Європи", 2006 р.

ISBN 966-7022-19-6

# Зміст

**Передмова** ..... 13

**ЧАСТИНА І. ОСНОВИ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК** ..... 15

**Глава 1. Історичний нарис розвитку органічної хімії** ..... 17
1.1. Виникнення органічної хімії ..... 17
1.2. Історичний огляд розвитку теоретичних уявлень ..... 19
1.3. Сучасна органічна хімія ..... 24
1.4. Основні джерела сировини ..... 25

**Глава 2. Природа хімічного зв'язку** ..... 27
2.1. Типи хімічних зв'язків ..... 27
2.1.1. Іонний зв'язок ..... 27
2.1.2. Ковалентний зв'язок ..... 28
2.1.3. Водневий зв'язок ..... 32
2.2. Квантово-механічні уявлення ..... 33
2.2.1. Основні положення ..... 33
2.2.2. Форми атомних орбіталей ..... 36
2.2.3. Метод валентних зв'язків ..... 43
2.2.4. Концепція гібридизації атомних орбіталей ..... 45
2.2.5. Метод молекулярних орбіталей ..... 50
2.3. Основні характеристики ковалентного зв'язку ..... 57
2.4. Делокалізований зв'язок ..... 67

**Глава 3. Взаємний вплив атомів у молекулі** ..... 71
3.1. Індукційний ефект ..... 71
3.1.1. Замісники, які проявляють $-I$-ефект ..... 73
3.1.2. Замісники, які проявляють $+I$-ефект ..... 75
3.2. Мезомерний ефект ..... 77
3.2.1. Замісники, які проявляють $+M$-ефект ..... 79
3.2.2. Замісники, які проявляють $-M$-ефект ..... 80
3.3. Ефект надспряження ..... 83

**Глава 4. Просторова будова та ізомерія органічних сполук** ..... 87
4.1. Структурна ізомерія ..... 92
4.2. Енантіомерія ..... 96
4.2.1. Елементи симетрії ..... 99
4.2.2. Проекційні формули Фішера ..... 102
4.2.3. Стереоізомери з декількома хіральними атомами вуглецю . 106

4.2.4. Абсолютна конфігурація молекул. Правило Кана–Інгольда–Прелога ....108
4.2.5. Сполуки, які проявляють хіральні властивості ....112
4.3. Геометрична ізомерія ....120
4.4. Конформаційна ізомерія ....124

**Глава 5. Механізми органічних реакцій** ....128
5.1. Природа, утворення і стабільність проміжних частинок ....128
5.1.1. Карбокатіони ....129
5.1.2. Карбаніони ....132
5.1.3. Вільні радикали. Карбени ....134
5.1.4. Іон-радикали ....140
5.2. Електрофільні і нуклеофільні реагенти ....142
5.2.1. Електрофільні реагенти ....143
5.2.2. Нуклеофільні реагенти ....144
5.3. Типи органічних реакцій ....145
5.4. Термодинамічні і кінетичні умови реакцій ....150

**Глава 6. Кислотність і основність органічних сполук** ....155
6.1. Кислотність і основність за Бренстедом–Лоурі ....156
6.1.1. Типи органічних кислот ....159
6.1.2. Типи органічних основ ....162
6.2. Кислоти та основи Льюїса. Принцип ЖМКО Пірсона ....163

**Глава 7. Визначення будови органічних сполук** ....167
7.1. Хімічні методи ....167
7.2. Фізичні методи ....168
7.2.1. Спектральні методи ....170
7.2.1.1. Електронна та емісійна спектроскопія ....170
7.2.1.2. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія ....177
7.2.1.3. Спектри комбінаційного розсіювання (КР) ....178
7.2.1.4. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) 182
7.2.1.5. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) ....185
7.2.1.6. Метод електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА) ....187
7.2.2. Мас-спектрометрія ....188

**Глава 8. Класифікація і номенклатура органічних сполук** ....190
8.1. Класифікація органічних сполук ....190
8.2. Номенклатура органічних сполук ....192

**ЧАСТИНА ІІ. АЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ** ....201

***РОЗДІЛ А.* Аліфатичні вуглеводні з відкритим ланцюгом** ....203

**Глава 9. Алкани** ....203
9.1. Номенклатура алканів ....207
9.2. Методи одержання ....209
9.2.1. Промислові методи одержання ....209
9.2.2. Лабораторні методи одержання ....210
9.3. Фізичні властивості ....212
9.4. Хімічні властивості ....213
9.4.1. Основні реакції заміщення ....214
9.4.1.1. Галогенування ....214
9.4.1.2. Нітрування ....219
9.4.1.3. Сульфохлорування та сульфоокиснення ....220
9.4.2. Реакції розщеплення ....222
9.4.3. Окиснення алканів ....222
9.4.4. Крекінг алканів ....224
9.5. Практичне застосування ....228

**Глава 10. Алкени** ....229
10.1. Методи одержання ....231
10.1.1. Промислові методи одержання ....231
10.1.2. Лабораторні методи одержання ....232
10.2. Фізичні властивості ....234
10.3. Хімічні властивості ....235
10.3.1. Реакції приєднання ....236
10.3.2. Окиснення алкенів ....246
10.3.3. Реакції полімеризації ....249
10.3.4. Реакції заміщення ....250
10.4. Практичне застосування ....252

**Глава 11. Алкадієни** ....254
11.1. Методи одержання ....255
11.1.1. Дегідрування алканів або їх сумішей з алкенами ....255
11.1.2. Дегідратація спиртів ....256
11.1.3. Конденсація алкенів з альдегідами ....257
11.1.4. Одержання хлоропрену ....257
11.2. Фізичні властивості ....258
11.3. Хімічні властивості ....261
11.3.1. Реакції приєднання ....262
11.3.1.1. Приєднання галогенів ....262
11.3.1.2. Приєднання галогеноводнів ....264
11.3.2. Дієновий синтез ....264
11.3.3. Полімеризація алкадієнів ....265

**Глава 12. Алкіни** ....268
12.1. Методи одержання ....268
12.1.1. Промислові методи одержання ....268
12.1.2. Лабораторні методи одержання ....270
12.2. Фізичні властивості ....271
12.3. Хімічні властивості ....271
12.3.1. Реакції приєднання ....272
12.3.1.1. Гідрування ....272
12.3.1.2. Електрофільне приєднання ....273
12.3.1.3. Нуклеофільне приєднання ....274
12.3.1.4. Приєднання альдегідів і кетонів ....276
12.3.2. Реакції окиснення ....276
12.3.3. Полімеризація алкінів ....277
12.3.4. Ізомеризація алкінів ....278
12.3.5. Реакції заміщення ....278
12.4. Практичне застосування ....280

***РОЗДІЛ Б.* Функціональні похідні аліфатичних вуглеводнів** ....281

**Глава 13. Галогенопохідні** ....281
13.1. Моногалогенопохідні алканів ....281
13.1.1. Методи одержання ....282
13.1.2. Фізичні властивості ....284
13.1.3. Хімічні властивості ....285
13.1.3.1. Реакції нуклеофільного заміщення ....285
13.1.3.2. Реакції заміщення галогену воднем ....297
13.1.3.3. Реакції заміщення галогену металами ....298
13.1.3.4. Реакції відщеплення (елімінування) ....298
13.2. Полігалогенопохідні алканів ....302
13.2.1. Методи одержання ....302
13.2.2. Фізичні і хімічні властивості ....303
13.2.3. Окремі представники ....304
13.3. Ненасичені галогенопохідні ....305
13.3.1. Методи одержання ....305
13.3.2. Фізичні і хімічні властивості ....307

**Глава 14. Спирти** ....309
14.1. Одноатомні насичені спирти ....309
14.1.1. Методи одержання ....311
14.1.2. Фізичні властивості ....316
14.1.3. Хімічні властивості ....317
14.1.3.1. Реакції з розщепленням O–H-зв'язку ....317
14.1.3.2. Реакції з розщепленням C–O-зв'язку ....321
14.1.4. Окремі представники ....325
14.2. Ненасичені одноатомні спирти ....326
14.3. Двоатомні насичені спирти ....329
14.3.1. Методи одержання ....331
14.3.2. Фізичні і хімічні властивості ....331
14.3.3. Практичне застосування ....335
14.4. Триатомні спирти ....336
14.4.1. Методи одержання ....336
14.4.2. Фізичні і хімічні властивості ....337
14.5. Багатоатомні спирти (поліоли) ....339

**Глава 15. Етери. Органічні оксиди. Пероксиди** ....341
15.1. Діалкілові етери ....341
15.1.1. Методи одержання ....342
15.1.2. Фізичні властивості ....345
15.1.3. Хімічні властивості ....346
15.2. Циклічні етери ....348
15.2.1. Методи одержання ....350
15.2.2. Фізичні і хімічні властивості ....352
15.2.3. Практичне застосування ....355
15.3. Органічні пероксиди ....357

**Глава 16. Аліфатичні альдегіди і кетони** ....361
16.1. Методи одержання ....361
16.2. Фізичні властивості ....364
16.3. Хімічні властивості ....366
16.3.1. Реакції приєднання ....366
16.3.1.1. Приєднання водню (гідрування) ....366
16.3.1.2. Реакції нуклеофільного приєднання ....366
16.3.1.2.1. Реакції простого приєднання ....367
16.3.1.2.2. Приєднання – відщеплення ....371
16.3.1.2.3. Приєднання вуглецевих нуклеофілів ....374
16.3.2. Реакції конденсації ....375
16.3.3. Реакції заміщення ....382
16.3.4. Реакції окиснення ....383
16.3.5. Реакції полімеризації ....384
16.3.6. Окремі представники ....385
16.4. Ненасичені альдегіди і кетони ....386
16.5. Дикарбонільні сполуки ....388

**Глава 17. Карбонові кислоти** ....393
17.1. Монокарбонові насичені кислоти ....393
17.1.1. Методи одержання ....395
17.1.2. Фізичні властивості ....396
17.1.3. Хімічні властивості ....398
17.2. Монокарбонові ненасичені кислоти ....407
17.2.1. Методи одержання ....408
17.2.2. Хімічні властивості ....411
17.2.3. Жири ....412
17.3. Дикарбонові насичені та ненасичені кислоти ....414
17.3.1. Методи одержання ....415

17.3.2. Хімічні властивості насичених кислот ....417
17.3.3. Хімічні властивості ненасичених кислот ....421

**Глава 18. Аліфатичні нітросполуки** ....423
18.1. Методи одержання ....424
18.2. Фізичні властивості ....425
18.3. Хімічні властивості ....426

**Глава 19. Аліфатичні аміни** ....429
19.1. Методи одержання ....429
19.2. Фізичні властивості ....432
19.3. Хімічні властивості ....432
19.4. Аліфатичні діаміни ....436
19.5. Аліфатичні діазосполуки ....438
19.6. Аліфатичні азосполуки ....441

**Глава 20. Сірковмісні сполуки** ....443
20.1. Тіоли ....443
20.1.1. Методи одержання ....444
20.1.2. Фізичні і хімічні властивості ....444
20.2. Сульфіди ....445
20.2.1. Методи одержання ....446
20.2.2. Фізичні і хімічні властивості ....446
20.3. Сульфокислоти ....447
20.3.1. Методи одержання ....448
20.3.2. Фізичні і хімічні властивості ....448

***РОЗДІЛ В.* Аліфатичні сполуки зі змішаними функціями** ....451

**Глава 21. Галогенозаміщені кислоти** ....451
21.1. Методи одержання ....452
21.2. Фізичні і хімічні властивості ....454

**Глава 22. Гідроксикислоти** ....457
22.1. Методи одержання ....458
22.2. Фізичні і хімічні властивості ....459
22.3. Стереоізомерія гідроксикислот ....461
22.4. Стереохімія реакцій приєднання ....464
22.5. Реакції заміщення біля хірального атома вуглецю ....466
22.6. Методи розділення рацемічних сумішей на енантіомери ....468
22.7. Похідні карбонатної кислоти ....469

**Глава 23. Амінокислоти. Білки** ....479
23.1. Методи одержання ....479
23.2. Фізичні і хімічні властивості ....483
23.3. Поліпептиди і білки ....487

**Глава 24. Оксокислоти** ....494
24.1. Методи одержання ....494
24.2. Фізичні і хімічні властивості ....496

**Глава 25. Вуглеводи** ....507
25.1. Моносахариди ....508
25.1.1. Особливості будови ....508
25.1.2. Одержання моносахаридів ....518
25.1.3. Хімічні властивості ....520
25.2. Дисахариди ....528
25.3. Полісахариди ....532

***РОЗДІЛ Г.* Елементорганічна хімія. Основні положення** ....537

**Глава 26. Елементорганічні сполуки** ....537
26.1. Загальні методи одержання ....540
26.2. Елементорганічні сполуки лужних металів, магнію,бору, алюмінію .... 542
26.2.1. Сполуки лужних металів ....542
26.2.2. Сполуки магнію ....544
26.2.3. Сполуки бору ....547
26.2.4. Сполуки алюмінію ....549
26.3. Елементорганічні сполуки перехідних металів (π-комплексні) .. 550
26.4. Силіційорганічні сполуки ....554
26.4.1. Методи одержання ....556
26.4.2. Хімічні властивості ....557
26.5. Фосфорорганічні сполуки ....559
26.5.1. Методи одержання ....560
26.5.2. Хімічні властивості ....561

**ЧАСТИНА ІІІ. ЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ** ....565

***РОЗДІЛ Д.* Неароматичні вуглеводні** ....567

**Глава 27. Аліциклічні вуглеводні** ....567
27.1. Класифікація, ізомерія, номенклатура ....567
27.2. Методи одержання ....577
27.3. Фізичні і хімічні властивості ....580
27.4. Ненасичені аліциклічні вуглеводні ....586
27.5. Терпени ....589

***РОЗДІЛ Е.* Ароматичні вуглеводні** ....595

**Глава 28. Арени** ....595
28.1. Особливості будови бензолу. Поняття про ароматичність .....595
28.2. Ізомерія, номенклатура ....605

28.3. Методи одержання ....607
28.4. Фізичні властивості ....608
28.5. Хімічні властивості ....609
28.5.1. Реакції заміщення ....609
28.5.2. Реакції приєднання ....618
28.5.3. Реакції окиснення аренів ....618
28.6. Промислове використання аренів ....620
28.7. Правила орієнтації при заміщенні у бензольному ядрі ....620

**Глава 29. Галогенопохідні аренів** ....631
29.1. Методи одержання ....631
29.2. Фізичні і хімічні властивості ....635
29.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення ....635
29.2.2. Реакції електрофільного заміщення ....640
29.2.3. Інші реакції галогенаренів ....641

**Глава 30. Нітропохідні аренів** ....643
30.1. Методи одержання ....643
30.2. Фізичні і хімічні властивості ....647

**Глава 31. Сульфопохідні аренів** ....654
31.1. Методи одержання ....654
31.2. Фізичні і хімічні властивості ....657

**Глава 32. Ароматичні аміни** ....662
32.1. Методи одержання ....663
32.2. Фізичні і хімічні властивості ....665

**Глава 33. Ароматичні діазо- та азосполуки** ....672
33.1. Реакція діазотування (утворення солей діазонію) ....673
33.2. Хімічні властивості ....676
33.2.1. Реакції з виділенням азоту ....676
33.2.2. Реакції без виділення азоту ....679
33.3. Окремі представники ....682

**Глава 34. Феноли та ароматичні спирти** ....684
34.1. Феноли ....684
34.1.1. Одноатомні феноли ....685
34.1.1.1. Методи одержання ....685
34 1 1 2. Фізичні і хімічні властивості ....688
34.1.1.2.1. Реакції фенольного гідроксилу ....689
34.1.1.2.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі ....695
34.1.1.2.3. Реакції нуклеофільного заміщення ....703
34.1.1.2.4. Каталітичне гідрування ....704
34.1.1.2.5. Реакції окиснення ....704
34.1.2. Двоатомні феноли ....706
34.1.3. Триатомні феноли ....708
34.2. Ароматичні спирти ....710

**Глава 35. Ароматичні альдегіди і кетони. Хінони** ....712
35.1. Ароматичні альдегіди і кетони ....712
35.1.1. Методи одержання ....713
35.1.2. Фізичні і хімічні властивості ....717
35.2. Хінони ....723

**Глава 36. Ароматичні карбонові кислоти** ....726
36.1. Ароматичні монокарбонові кислоти ....726
36.1.1. Методи одержання ....726
36.1.2. Фізичні і хімічні властивості ....728
36.1.3. Окремі представники ....732
36.1.4. Ароматичні полігідроксикарбонові кислоти ....735
36.2. Дикарбонові і полікарбонові ароматичні кислоти ....736
36.3. Ароматичні кислоти з карбоксильною групою у бічному ланцюгу ....740

**Глава 37. Багатоядерні арени** ....742
37.1. Сполуки з ізольованими бензольними ядрами ....742
37.2. Сполуки з конденсованими бензольними ядрами ....752
37.2.1. Нафтален (нафталін) ....753
37.2.1.1. Методи одержання ....753
37.2.1.2. Фізичні і хімічні властивості ....754
37.2.1.3. Правила орієнтації для похідних нафталену ....762
37.2.2. Антрацен ....764
37.2.2.1. Методи одержання ....764
37.2.2.2. Фізичні і хімічні властивості ....766
37.2.3. Фенантрен ....768
37.2.4. Вищі поліциклічні арени ....770

***РОЗДІЛ Є.* Хімія гетероциклів. Основні положення** ....773

**Глава 38. Гетероциклічні сполуки** ....773
38.1. П'ятичленні сполуки з одним гетероатомом ....775
38.1.1. Фуран та його похідні ....776
38.1.1.1. Методи одержання ....776
38.1.1.2. Хімічні властивості ....777
38.1.2. Тіофен та його похідні ....779
38.1.2.1. Методи одержання ....779
38.1.2.2. Хімічні властивості ....780
38.1.3. Пірол та його похідні ....781
38.1.3.1. Методи одержання ....781
38.1.3.2. Хімічні властивості ....782
38.2. Конденсовані гетероцикли з одним гетероатомом ....787
38.2.1. Індол ....787
38.2.1.1. Методи одержання ....787

38.2.1.2. Хімічні властивості....788
38.2.2. Індиго....791
38.2.3. Карбазол....792
38.3. П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами....792
38.3.1. Піразол....793
38.3.2. Імідазол....795
38.4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом....795
38.4.1. Піридин....795
38.4.1.1. Одержання піридину та його гомологів....797
38.4.1.2. Фізичні і хімічні властивості....798
38.4.2. Хінолін....804
38.4.2.1. Методи одержання....804
38.4.2.2. Хімічні властивості....805
38.4.3. Акридин....807
38.5. Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами....808
38.5.1. Піридазин....809
38.5.2. Піримідин....809
38.5.3. Піразин....811
38.6. Конденсовані азотовмісні гетероциклічні сполуки....811

***РОЗДІЛ Ж.*** **Хімія полімерів. Основні положення**....814

**Глава 39. Високомолекулярні сполуки**....814
39.1. Класифікація високомолекулярних сполук....814
39.2. Методи синтезу полімерів....818
39.2.1. Вплив будови мономеру на здатність до реакції полімеризації.819
39.2.2. Радикальна полімеризація....821
39.2.3. Іонна полімеризація....823
39.2.3.1. Катіонна полімеризація....823
39.2.3.2. Аніонна полімеризація....825
39.2.4. Ступінчаста полімеризація....827
39.2.5. Поліконденсація....828
39.2.6. Синтез кополімерів....830
39.3. Полімераналогічні перетворення....834

**Список рекомендованої літератури**....836

**Абетковий покажчик**....837



## Передмова

Сучасна форма викладання органічної хімії для студентів хіміко-технологічних спеціальностей вимагає певного вдосконалення. Це пов'язано у першу чергу з переорієнтацією системи вищої освіти з інженерного рівня на рівень магістра, що потребує підвищення теоретичної підготовки з таких фундаментальних дисциплін, як математика, фізика, хімія. Не викликає сумніву доцільність такого підходу до органічної хімії як базової науки спеціальностей органічного профілю. Високий рівень знань з цього предмету забезпечує майбутньому фахівцю можливість найкращого засвоєння наступних дисциплін професійного спрямування, кваліфіковано вирішувати питання, пов'язані зі швидко зростаючим прогресом теоретичних досліджень, направленим синтезом нових сполук і розширенням можливостей їх застосування, потребами новітніх технологій хімічних виробництв тощо. Тобто допоможе йому бути конкурентноспроможним у науковому та технологічному просторі сучасного світу

З метою посилення теоретичної складової значну увагу в підручнику приділено принципам формування хімічного зв'язку із залученням методів ВЗ і МО, питанням будови і реакційної здатності органічних сполук, проміжних частинок, реагентів, природи електронних ефектів, кислотно-основних властивостей, реакцій нуклеофільного заміщення для аліфатичних і електрофільного заміщення для ароматичних сполук. Це, на думку авторів, дозволяє грунтовніше ознайомити студентів із сучасним трактуванням природи хімічного зв'язку; простежити за реакційною здатністю молекули залежно від природи її атомів, реагентів, середовища тощо; розглянути хімічну реакцію як фізичний процес перебудови електронних оболонок атомів.

Певна увага приділяється положенням про просторову будову органічних сполук, які допомагають з'ясувати взаємозв'язок між стереохімією молекули та її властивостями і є необхідною умовою вищої хімічної освіти. Поряд з тим для ефективного засвоєння курсу органічної хімії необхідні відповідні знання фізико-хімічних методів аналізу при визначенні будови органічних речовин. Це спонукало авторів дати необхідну інформацію з висвітлення фізичної суті сучасних спектральних методів.

Підручник написаний з урахуванням досвіду викладання цієї дисципліни на кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" за останні 20 років.

Підручник побудовано за традиційною схемою – спочатку викладаються аліфатичні вуглеводні та їх функціональні похідні, потім ароматичні і, нарешті, гетероциклічні та високомолекулярні сполуки. При висвітленні основних типів реакцій значну увагу приділено їх теоретичному обґрунтуванню за допомогою сучасних уявлень про будову, стереохімію, енергетику і механізм відповідних процесів.

Необхідна увага приділена також питанням хімічної термінології і номенклатурі органічних сполук за правилами IUPAC. Автори користувалися рекомендаціями Української національної комісії з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТерН), розуміючи, що становлення української номенклатури є справою поступовою і потребує певного часу. Тому на сучасному перехідному етапі автори вважали за доцільне залишити традиційні назви таких елементів, як вуглець, водень, кисень, азот, сірка, оскільки в органічній хімії існує значна кількість назв, що походять саме від цих термінів (вуглеводні, вуглеводи, вуглецевий ланцюг, окиснення, окисник, діазотування, діазотуючий, азотосполучення, азогрупа, сірковмісні тощо).

При підготовці підручника до третього видання авторами були усунуті деякі помилки та неточності.

Підручник, як основа початкового курсу органічної хімії, розрахований на студентів хімічних спеціальностей технічних університетів за напрямком "Хімічна технологія та інженерія" і може бути використаний для напрямків "Біотехнологія", "Фармація", "Харчова технологія та інженерія", "Екологія", а також для всіх, хто цікавиться цією наукою.

Автори вдячні рецензенту професору М. І. Ганущаку, а також провідному науковому співробітнику ІнФОВ НАН України Ол. П. Швайці за ретельний перегляд рукопису та зауваження, що сприяли його покращенню

Автори також будуть вдячні за всі зауваження та пропозиції, які будуть використані при подальшому вдосконаленні підручника.

*Частина I*

# ОСНОВИ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

## Глава 1. Історичний нарис розвитку органічної хімії

### 1.1. Виникнення органічної хімії

Знайомство людини зі сполуками органічного типу почалося приблизно чотири тисячі років тому у так званий передалхімічний період (від початку цивілізації до IV ст. н.е.). Так, у Стародавньому Єгипті та інших країнах покоління жерців вже мали рецепти приготування спиртних напоїв (вино, пиво) за допомогою бродіння виноградного соку; фарбували тканини натуральними барвниками (індиго, пурпур, марена, шафран); добували оливкову, касторову, трояндову та інші запашні олії; оцет, рослинні та тваринні жири, парфуми, гас, ліки. Пліній Другий (23–79 рр.) у "Природній історії" описав приготування мила обробкою жирів рослинною золою, вапном і лугами природного походження. У ті часи на Далекому Сході (Індія, Китай) розвивається мистецтво фарбування, виготовлення тканин, паперу.

В алхімічний період (від IV ст. н.е. до XVI ст.) завдяки "арабській", "греко-єгипетській" і "західній" алхімії проведено значну кількість емпіричних досліджень з метою застосування органічних сполук у фармації. Арабський алхімік Абу Мансур (975 р.) у "Трактаті про основи фармакології" згадує застосування в медицині тростинного цукру, деяких рослинних кислот (танін). У "Книзі таємниць" Абу Бакр Мухаммед ібн Закарія ар-Разі (865–925 рр.), ймовірно, першим навів класифікацію відомих на той час речовин, розділивши їх на три групи: землисті (мінеральні), рослинні та тваринні.

Незважаючи на відсутність наукових понять і тлумачень у хімічній галузі, на безпорадну спробу добути "еліксир життя" або "філософський камінь", "універсальний розчинник", існування алхімії допомагало становленню різних ремісничих виробництв, лікуванню людини.

У наступному періоді розвитку хімії – періоді її об'єднання (XVI–XVIII ст.) – виділяється так звана "ятрохімія" (лікарняна хімія). Її засновник Парацельс (Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, 1493–1541 рр.)

вважав, що мета хімії – приготування не золота, а ліків. Завдяки такому підходу органічна хімія поступово збагачується новими речовинами і лабораторними прийомами роботи. У цей період було введено в практику назви діетиловий етер (ефір), або "сірчаний" етер, і алкалоїд опій ("лауданум") (Парацельс, 1560 р.), алкалоїд колхіцин ("колхікум") (Д. Зеннерт), тартрат натрію і калію, або "сеньєтова сіль" (Е. Сеньєт, 1655 р.), відома нам як сегнетова сіль. Парацельсом було також встановлено, що виннокам'яний спирт (від лат. *spiritus tartari*) є продуктом піролізу винного каменю і містить піровиноградну кислоту. Тоді ж А. Любавій першим добув бурштинову кислоту при сухій перегонці бурштину, хоча сама кислота тоді ще не була ідентифікована.

У період нагромадження знань про нові речовини, добуті з рослинного і тваринного світу, одночасно розвивалося виробництво барвників, бавовни, тканин, паперу, цукру, що, у свою чергу, тією чи іншою мірою стимулююче впливало на наукові дослідження. Так, 1806 р. Н. Воклен відкриває хінну кислоту, 1811 р. К. Кірхгофф добуває виноградний цукор з крохмалю під дією кислоти. Ж. Гей-Люссак і Л. Тенар встановлюють склад цукру, крохмалю, клітковини (целюлози), відкривають деревний спирт, нафтален; А. Маргграф розробляє метод вилучення цукру з буряків. Далі Ф. Сертюрнеру вдалося видобути з опію – складної суміші алкалоїдів, морфін і показати, що останній має основні властивості та утворює солі з кислотами. Пізніше П. Пеллетьє, Ж. Кавенту і П. Робіке аналогічно отримали більше десяти алкалоїдних сполук (кофеїн, стрихнін, бруцин, хінін, цинхонін, вератрин тощо). Велика заслуга у відкритті нових органічних сполук належить К. Шеєле (1742–1786 рр.), який добув і охарактеризував 1769 р. винну кислоту при нагріванні її кальцієвої солі, 1775 р. бензойну кислоту при нагріванні бензойної смоли з вапняковою водою, 1779 р. гліцерин за допомогою нагрівання оливкової олії з оксидом плюмбуму (свинцю), 1780 р. молочну кислоту, 1784 р. щавлеву кислоту окисненням цукру нітратною (азотною) кислотою, 1785 р. цитритну, галову, слизову кислоти. Він же перший отримав естери (складні ефіри) оцтової (ацетатної) та бензойної кислот з етиловим спиртом.

Незважаючи на деякі досягнення, органічна хімія ще не піднялася від ремесла до науки, перебувала в зародковому стані своєї описової фази розвитку, а дослідження йшли методом спроб і помилок.

Одночасно формується думка про відмінність між органічними та неорганічними сполуками. Так, Ю. Валеріус (1747 р.) і незалежно від нього М. Ломоносов (1752 р.) розглядали всі речовини ("тіла") як органічні та неорганічні. Пізніше Т. Бергман (1784 р.) провів межу між неорганічними речовинами та сполуками рослинного і тваринного світу. Але цього було недостатньо для подолання емпіричного стану хімічних досліджень. До того ж на розвиток хімічної науки того часу суттєво



впливали віталістичні погляди (від лат. *vis vitalis* – життєва сила). Віталістична теорія стверджувала, що органічні сполуки утворюються тільки під дією "життєвої сили" в організмах людини, тварини чи рослини, тому перехід однієї групи сполук в іншу неможливий. Вперше таку думку висловив ще Парацельс, вважаючи, що життям людини і тварин керує так званий світовий дух "Архей". Визнаний авторитет серед хіміків того часу Я. Берцеліус також заперечував можливість добути органічні речовини з неорганічних. Визначення "органічна хімія" було зроблено Я. Берцеліусом (1779–1848 рр.) у "Лекціях з тваринної хімії". Він вважав, що "та частина фізіології, яка описує склад живих тіл хімічними процесами, що там відбуваються, має назву органічна хімія".

Інтенсивне зростання промисловості в Європі XVIII–XIX ст. сприяло активізації наукових досліджень у галузі органічної хімії для створення виробництв барвників, вибухових речовин, ліків. Тому діалектично виникла потреба в певних теоретичних знаннях, які дозволяли б цілеспрямовано отримувати ті чи інші необхідні сполуки для потреб суспільства. Починається бурхливий розвиток теоретичних досліджень в органічній хімії.

## 1.2. Історичний огляд розвитку теоретичних уявлень

Теорія віталізму певний час гальмувала матеріалістичне пізнання органічного світу. Завдяки створенню кількісних законів хімії (атомна теорія Дж. Дальтона, атомно-молекулярна теорія А. Авогадро, визначення експериментальним методом атомних мас; атомна реформа С. Канніццаро тощо) став можливим подальший розвиток теоретичних поглядів. Це, звичайно, завдало значного удару по теорії віталізму. До того ж у першій половині XIX ст. існував певний фактичний матеріал, що однозначно свідчив про можливість синтезу органічних сполук з типово неорганічних або з тих органічних, що, у свою чергу, добувалися лише з рослин і тварин. Так, 1824 р. Ф. Велер синтезував типово органічну сполуку рослинного походження – щавлеву кислоту – методом гідролізу диціану:

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + 4H_2O \longrightarrow HOOC{-}COOH + 2NH_3$$

Крім того, йому вдалося (1828 р.) добути іншу органічну сполуку тваринного походження – карбамід (сечовину) – при нагріванні ціанату амонію:

$$N{\equiv}C{-}O{-}NH_4 \xrightarrow{T^\circ C} H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

Ціанат амонію — Сечовина

Хронологічний перелік найважливіших синтезів того часу наведено нижче:

1824 р. — Ф. Велер, щавлева кислота з диціану;
1825 р. — Х. Гмелін, кротонова кислота з оксиду вуглецю і калію;
1828 р. — Ф. Велер, сечовина з ціанату амонію;
1831 р. — Т. Пелуз, мурашина кислота з ціанідної кислоти;
1842 р. — М. Зінін, анілін з нітробензолу;
1845 р. — Г. Кольбе, оцтова кислота з вугілля, сірки, хлору і води;
1854 р. — М. Бертло, жири з гліцерину і відповідних кислот;
1861 р. — О. Бутлеров, прості вуглеводи з формальдегіду.

Успіхи органічного синтезу привели до появи різних теорій, які більш або менш задовільно пояснювали результати експерименту і сприяли наближенню пізнання будови органічних сполук. Із широкого кола теоретичних поглядів, що з'явились у першій половині XIX ст., до органічної хімії належали такі теорії: електрохімічна Я. Берцеліуса, етерину Ж. Дюма, радикалів Ю. Лібіха та Ф. Велера, заміщення Ж. Дюма, ядер О. Лорана, багатоосновних кислот Ю. Лібіха, унітарна Ш. Жерара, типів Ш. Жерара, О. Лорана. З наведеного переліку найбільшої уваги заслуговують *теорія радикалів* і *теорія типів*, які відіграли певну роль у теоретичному розвитку органічної хімії.

**Теорія радикалів.** Радикали розглядались авторами як незмінні групи атомів у хімічних реакціях. Наприклад, радикал бензоїл (у сучасному написанні $C_6H_5CO-$) міститься в ряду сполук, що перетворюються одна в одну: бензальдегід $C_6H_5CO-H$, бензойна кислота $C_6H_5CO-OH$, хлористий бензоїл $C_6H_5CO-Cl$, бензамід $C_6H_5CO-NH_2$. 1840 р. Р. Бунзен відкрив інший радикал "какодил" (диметиларсин $(CH_3)_2As-$). Були відомі також радикали етил, метилен, ціан, аміак тощо. Завдяки працям, в основному Ж. Дюма, було встановлено, що в радикалах можна замінювати атоми водню іншими. Наприклад, при хлоруванні оцтової кислоти $CH_3COOH$ утворюються монохлоро-, дихлоро- і трихлороцтова кислоти. Першим, хто експериментально сприяв спростовуванню теорії радикалів, був М. Фарадей, який ще 1821 р. дією хлору на дихлоретан отримав гексахлоретан.

**Теорія типів.** Усі органічні сполуки розглядались авторами як похідні найпростіших речовин (типів): водню, хлороводню, води, аміаку і метану, для яких атоми водню (гідрогену) можуть бути заміщені відповідними радикалами:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Тип водню | H, H | $CH_3$, H | $CH_3$, $C_2H_5$ | $C_2H_5$, $C_2H_5$ |
| | Водень | Метан | Пропан | Бутан |

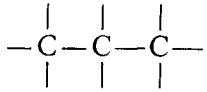


| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Тип хлороводню | H, Cl | $CH_3$, Cl | $C_2H_5$, Cl | $C_3H_7$, Cl |
| | Хлороводень | Хлорометан | Хлоретан | Хлоропропан |
| Тип води | H, H, O | $CH_3$, H, O | $CH_3$, $CH_3$, O | $CH_3CO$, H, O |
| | Вода | Метанол | Диметиловий етер | Оцтова кислота |
| Тип аміаку | H, H, H, N | $CH_3$, H, H, N | $C_2H_5$, $C_2H_5$, H, N | $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, N |
| | Аміак | Метиламін | Діетиламін | Триметиламін |
| Тип метану | H, H, H, H, C | $CH_3$, H, H, H, C | $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, H, C | $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, C |
| | Метан | Етан | Бутан | Нонан |

Завдяки працям А. Вюрца (1849 р.) та А. Гофмана (1850 р.), які отримали відповідно первинні і вторинні аліфатичні аміни, а також дослідженням У. Вільямсона, присвяченим спиртам і етерам (1848–1851 рр.), за неповних десять років теорія типів була прийнята більшістю вчених того часу. При цьому у своїй унітарній теорії Ш. Жерар (1848 р.) вже чітко розмежував такі поняття, як атом, молекула, еквівалент. Теорія типів відбивала аналогію у властивостях багатьох органічних сполук або їх здатність вступати в реакції, але не торкалася будови речовин, яка, на думку авторів, була непізнаваною. Отже, теорія типів не встановлювала зв'язку між складом і властивостями, хоча і була, по суті, першим кроком у створенні науки про валентність або чисельної характеристики валентності.

Подальшого розвитку хімічна теорія набула в працях У. Олдінга, Е. Франкланда, А. Кекуле, А. Купера, Г. Кольбе, О. Бутлерова та інших. Так, Е. Франкланд (1852 р.) і У. Олдінг (1851 р.) незалежно один від одного запропонували розглядати поняття валентності елементів як властивість приєднувати тільки певну кількість атомів або груп атомів інших елементів. А. Кекуле встановив атомність

(валентність, від лат. *valentia* – сила) радикалів і елементів, завдяки чому сформувалось уявлення про чотиривалентність вуглецю (карбону). Такий же висновок був зроблений А. Купером і Г. Кольбе. Сучасне написання структурних формул уперше запропонував А. Купер. Атоми вуглецю можуть з'єднуватись у ланцюги (Г. Кольбе, А. Кекуле):



Такі теоретичні розробки дозволили О. Бутлерову 1861 р. сформулювати *структурну теорію будови органічних сполук*:

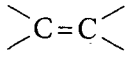
1. Природа органічної речовини визначається якісним, кількісним складом і хімічною будовою її молекули.

2. Хімічна будова – це певний порядок у сполученні та взаємному впливі атомів у молекулі.

3. Хімічна будова речовини визначає її фізичні та хімічні властивості, тому їх знання дозволяє з'ясувати хімічну будову сполуки.

4. Речовини, що мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, називаються ізомерами.

Структурна теорія будови органічних сполук дозволила систематизувати величезний експериментальний матеріал, вийти на шлях цілеспрямованого синтезу нових сполук, що було зроблено в першу чергу самим О. Бутлеровим. Так, він синтезував невідомі тоді *трет*-бутиловий спирт (1863 р.) та ізобутан (1866 р.). Інший російський хімік В. Марковников уперше одержав ізобутиратну (ізомасляну) кислоту, існування якої передбачалося структурною теорією. В. Марковников дослідив також взаємний вплив атомів у молекулі. Було встановлено, що цей вплив передається по насиченому вуглецевому ланцюгу сполуки і зникає зі збільшенням його довжини. Фактично це було емпіричним дослідженням індуктивного впливу атомів. 1862 р. Г. Кольбе та Е. Ерленмейєр дійшли висновку про існування при вуглецевих атомах подвійних зв'язків:



Того ж року А. Кекуле розробив теорію будови молекули бензолу, що розв'язало деякі теоретичні питання для ароматичних сполук. Пізніше К. Гребе (1868 р.) встановив формулу нафталену, а К. Ліберман (1869 р.) – формулу іншого аналога бензолу – антрацену. Слід зауважити, що і на сьогодні остаточно не сформувалася об'єктивна думка історіографів щодо пріоритету поглядів О. Бутлерова та



А. Кекуле у створенні теорії хімічної будови, але значення їх праць для нащадків переоцінити важко.

Наступний крок у розвитку теоретичних питань органічної хімії пов'язують із виникненням стереохімічних понять завдяки працям Я. Вант-Гоффа і незалежно від нього Ж.А. Ле Беля (1874 р.). Було встановлено, що атоми в молекулі розташовані певним чином у просторі. Крім того, сформульовано поняття про тетраедричну конфігурацію найпростіших органічних сполук (рис. 1.1) та пояснено явище стереоізомерії.

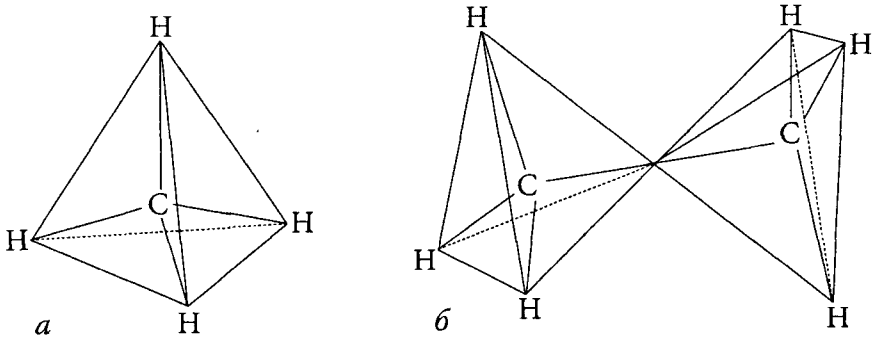



Рис. 1.1. Тетраедричні конфігурації метану (*а*) та етану (*б*).

Наведений матеріал свідчить, що для органічної хімії фактично закінчується аналітичний період розвитку і настає синтетичний завдяки створенню теорії хімічної будови. Дійсно, починаючи з середини XIX ст. було синтезовано значну кількість органічних сполук (барвників, вуглеводів, терпенів, алкалоїдів тощо), встановлено структуру багатьох з них.

Таким чином, до кінця XIX ст. класична теорія хімічної будови в основному була створена. Однак залишалася нез'ясованою природа валентних сил, які зв'язують атоми в молекулі. Непізнаваною у той час була будова самого атома.

На початку XX ст. завдяки працям Дж. Томсона, Е. Резерфорда, Н. Бора, В. Косселя, Дж. Льюїса був закладений фундамент електронних уявлень про будову атомів і молекул. Це дозволило вирішити багато питань валентності і хімічного зв'язку. Так, 1916 р. незалежно один від одного Дж. Льюїс і В. Коссель сформулювали правило октету, що стало на той час основою теорії природи хімічного зв'язку. Дж. Льюїс зробив також принципово важливий крок, показуючи узагальнення двох електронів від різних атомів як засіб утворення хімічного зв'язку. Пізніше І. Ленгмюр назвав такий зв'язок ковалентним. Цікаво, що це було за десять років до відкриття спіна електрона та принципу

Г. Паулі, необхідних складових сучасного тлумачення природи хімічного зв'язку.

Наступним етапом розвитку органічної хімії стало застосування методів квантової механіки для розгляду природи зв'язку. Так, В. Гайтлером і Ф. Лондоном була створена квантова хімія, включаючи теорію валентних зв'язків Дж. Слейтера, Л. Полінга та теорію молекулярних орбіталей Ф. Хунда, Дж. Леннард-Джонсона і Р. Маллікена. Методи квантової хімії застосовують для розрахунків будови і реакційної здатності органічних сполук, використовуючи для цього сучасний математичний апарат та ЕОМ.

## 1.3. Сучасна органічна хімія

Сучасну цивілізацію неможливо уявити без застосування органічних речовин. Тепер відомо понад 10 млн. органічних сполук, тоді як неорганічних близько 700 тис. Підраховано, що кожні декілька хвилин у лабораторіях світу синтезується нова органічна сполука. Органічна хімія посідає провідне місце в природознавстві не тільки тому, що її сполуки складають основу біологічного життя, а і тому, що завдяки їм людина одержала для своїх потреб паливо, гуму, фарби, клеї, миючі засоби, ліки, одяг і взуття, їжу, речі побуту, праці, відпочинку тощо.

Органічна хімія за К. Шорлеммером (1889 р.) є хімією вуглеводнів та їх похідних. Крім вуглецю і водню до складу органічних сполук входять елементи-органогени O, N, S, Hal, P. Предметом органічної хімії є встановлення порядку сполучень атомів у молекулі, їх взаємного впливу і просторового розміщення, вивчення їх реакційної здатності. За останній час з органічної хімії виділились як самостійні дисципліни хімія елементорганічних сполук, хімія високомолекулярних сполук, біоорганічна хімія, хімія природних сполук, фізична органічна хімія, квантова органічна хімія, стереохімія.

Основою органічної хімії був і залишається синтез. Завдяки його постійному розвитку за останній час отримані такі важливі сполуки, як нуклеїнові кислоти, вітаміни, гормони, біополімери, пігменти, ліки, алкалоїди, напівпровідники тощо.

Органічна хімія створила теоретичний фундамент для розвитку багатьох галузей промисловості: нафтової і газової, нафто- і коксохімічної, харчової, фармацевтичної, текстильної.

Сучасний промисловий синтез умовно можна поділити на три великі групи:



1. Основний (важкий) органічний синтез, до якого відносять газо-, коксо- і нафтохімічні процеси переробки сировини. При цьому отримують мономери, розчинники, синтетичне паливо та мастила, поверхнево-активні речовини і миючі засоби, плівкоутворювачі тощо.

2. Тонкий органічний синтез – виробництво барвників, ліків, фото- і отрутохімікатів, вибухових речовин, вітамінів, гормонів.

3. Виробництво високомолекулярних сполук – синтетичних каучуків, смол, синтетичних і штучних волокон, пластмас, біополімерів, композиційних матеріалів.

## 1.4. Основні джерела сировини

До основних сировинних джерел належать: нафта, газ, кам'яне і буре вугілля.

**Нафта** – природна рідка суміш вуглеводнів різної будови з домішками інших органічних сполук. Нафта являє собою олійсту рідину від коричневого до чорного кольору, нерозчинну у воді. Переважна більшість добутої нафти переробляється на пальне. Однак з року в рік збільшується кількість нафти, що використовується як сировина для органічного синтезу.

Нафта складається з суміші алканових, циклоалканових і ароматичних вуглеводнів, кисневмісних (оксигеновмісних), сірко- (сульфуро-) та азотовмісних (нітрогеновмісних) сполук. До кисневмісних сполук належать нафтенові кислоти, феноли, асфальто-смолисті речовини, до сірковмісних – сірководень, меркаптани, сульфіди, тіофени. Азотовмісні сполуки існують у нафті у вигляді гомологів гетероциклічних сполук на зразок піридину та хіноліну. Компонентами нафти є також розчинені в ній гази, вода та мінеральні солі. Залежно від географічного розташування джерела нафта може містити в переважній кількості той або інший тип вуглеводнів і тоді називається парафіновою, чи алкановою (Борислав, Україна; Грозний, Росія; Пенсільванія, США), ароматичною (Урал, Росія), циклопарафіновою, чи циклоалкановою (Баку, Азербайджан).

**Природний газ** містить від 80 до 97% метану, 0,5–4% етану, до 1,5% пропану, азот та інші домішки. З природного газу добувають ацетилен, синтез-газ (суміш CO і $H_2$), водень, газову сажу, хлоропохідні продукти тощо. Ректифікацією за умов низьких температур з природного газу виділяють етан, пропан, бутан, які використовуються як пальне і сировина для органічного синтезу.

**Кам'яне та буре вугілля** – важливе джерело ароматичних і гетероциклічних сполук. При коксуванні кам'яного вугілля утворюються

чотири основних продукти: кокс (вуглець), кам'яновугільна смола, аміачна вода, коксовий газ.

Кам'яновугільна смола методом фракційної розгонки розділяється на декілька фракцій, у кожній з яких міститься певний тип ароматичних і гетероциклічних сполук (гл. 34.1.1.1(7)). Цінною сировиною є також коксовий газ (етилен, пропілен, водень тощо). Не втратив свого значення процес гідрування вугілля до утворення суміші рідких вуглеводнів, які є сировиною для добування різних сполук, у тому числі палива.

Органічні речовини — клітковина (целюлоза), крохмаль, вуглеводи, рослинні та ефірні олії, терпени, смоли та інші є продуктами життєдіяльності рослин і добуваються з них. Органічні речовини тваринного походження – білки, ферменти, гормони використовуються як сировина для тонкого органічного синтезу та потреб біотехнології.

Перспективним джерелом органічних сполук є світовий океан, оскільки в морських рослинах та планктоні міститься основна маса органічних речовин нашої планети.

Не втратили свого значення продукти переробки сільського та лісового господарства, значна частина яких є вуглеводами (полісахаридами), а також торф, сланець. Зазначимо, що в біосфері вуглеводів більше ніж усіх інших органічних сполук разом взятих. За деякими прогнозами експертів запаси нафти можуть бути вичерпані приблизно до 2100 р., природного газу – до 2050р., а вугілля – до 2500 р.

Вважають, що рослинні полісахариди можуть слугувати відновлювальною природною сировиною, яка утворюється під дією сонячної енергії і яка з часом замінить нафту, природний газ у промисловому органічному синтезі. Актуальним також є використання відходів хімічних та інших виробництв як сировини. Їх застосування дозволяє перейти до прогресивних безвідходних технологій, підвищує екологічну безпеку виробництва і є критерієм науково-технічного розвитку цивілізованого суспільства.

# Глава 2. Природа хімічного зв'язку

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

## 2.1. Типи хімічних зв'язків

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

### 2.1.1. Іонний зв'язок

Природу іонного зв'язку пояснили В. Коссель (1916 р.) і незалежно від нього Дж. Льюїс (1916 р.) як результат перерозподілу зовнішніх електронів до стану октету або дублету, тобто до стабільної конфігурації інертних газів. Наприклад, іонний зв'язок для флуориду натрію (рис. 2.1) виникає в результаті переходу електрона від атома натрію до атома флуору з подальшою електростатичною взаємодією утворених іонів ($Na^+$ і $F^-$) між собою. Зв'язок такого типу ще називається

*Іонний зв'язок — зв'язок, який утворюється внаслідок електростатичної взаємодії між двома іонами.*

електровалентним, або гетерополярним. Іонний зв'язок не має певної напрямленості у просторі, і кожний іон оточує себе максимальною кількістю іонів протилежного заряду. Отже, ізольовані молекули, наприклад флуориду натрію, за нормальних умов не спостерігаються, і дана сполука існує у формі іонного кристала.

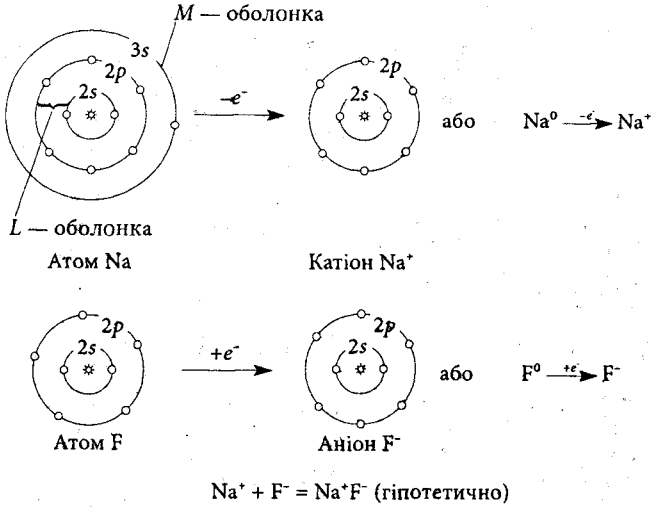



Рис.2.1. Схема утворення іонного зв'язку флуориду натрію (для спрощення електрони *K*-оболонки ($1s^2$) не наведені).

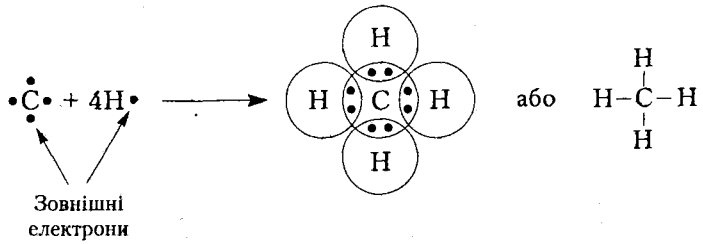
Пояснення іонного зв'язку за Косселем та Льюїсом тепер суттєво не змінилося, хоча отримало квантово-механічне обгрунтування.

## 2.1.2. Ковалентний зв'язок

З появою ядерно-електронної будови атома (Н. Бор, 1913 р.) і поглядів про електростатичну взаємодію частинок між собою процес утворення хімічного зв'язку став зрозумілішим. Неясним залишався зміст валентного штриха (рисочки) в структурних формулах. Одним з перших висвітлив це питання Дж. Льюїс (1916 р.), який розробив октетну теорію на таких засадах:

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

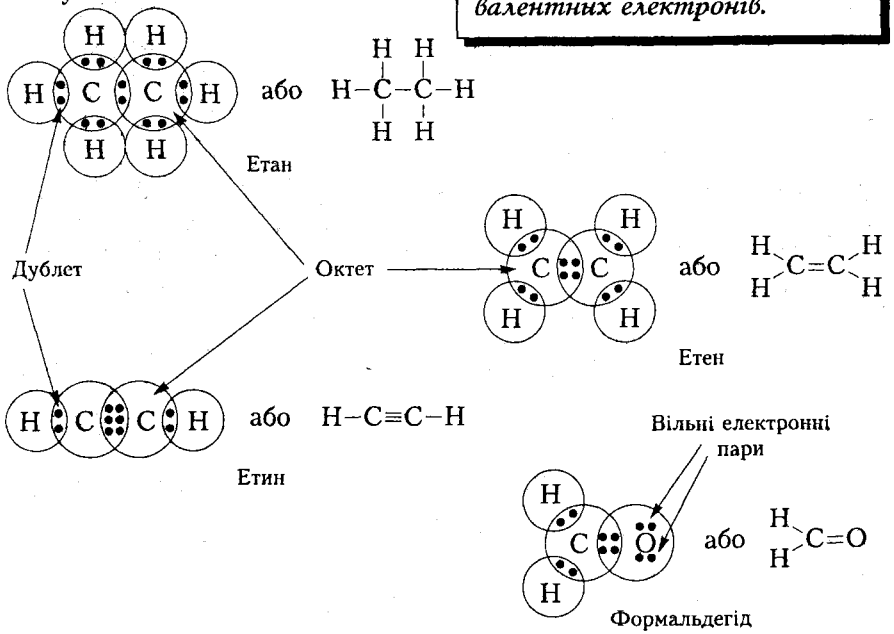





2. Найстабільнішими є сполуки, в атомах яких загальна кількість зовнішніх валентних електронів становить вісім (октет) або два (дублет).

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

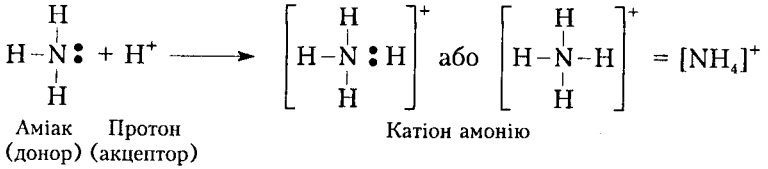
> ***Ковалентний зв'язок — зв'язок, утворений між атомами внаслідок узагальнення їх зовнішніх валентних електронів.***




Положення Дж. Льюїса були розвинуті І. Ленгмюром (1919 р.), який запропонував принцип заповнення електронних оболонок і розбив їх на комірки. За І. Ленгмюром кількість валентних електронів дорівнює октету, ковалентний зв'язок між атомами утворюється їх спільною електронною парою, а іонний – внаслідок переходу електронів від одного атома до іншого. Поняття валентність пов'язувалось із кількістю спільних електронних пар, і таку валентність було названо

ковалентною. Заслуговує на увагу допущення І. Ленгмюра щодо можливості утворення октету біля ядер не одного, а двох атомів, які утримуються між собою електронною парою. Це було правильним з погляду квантово-механічної теорії зв'язку, яка виникла пізніше. Однак теорія Льюїса – Ленгмюра не могла пояснити сучасної картини утворення хімічного зв'язку, оскільки уявлень про хвильові властивості електрона ще не було.

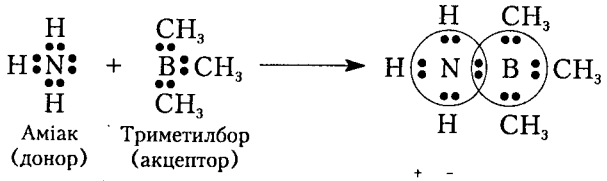
На підставі октетної теорії Перкінс (1921 р.) і незалежно від нього Н. Сіджвік (1927 р.) запропонували варіант, у якому для утворення ковалентного зв'язку один атом надає пару неподілених електронів (донор), а інший, якому до октету не вистачає двох електронів (акцептор), їх приймає. Такий різновид ковалентного зв'язку отримав назву *донорно-акцепторний*:



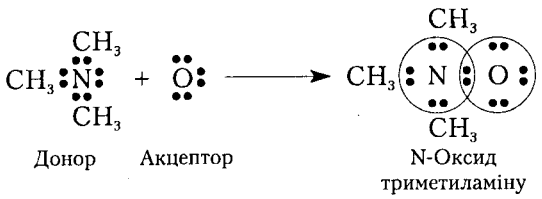

У наведених прикладах спостерігаємо появу відповідних іонів (амонію, оксонію) внаслідок утворення ковалентного зв'язку донорно-акцепторної природи без перерозподілу електронної густини атомів, учасників зв'язку.

***Донорно-акцепторний зв'язок — ковалентний зв'язок, що утворюється в результаті взаємодії пари електронів атома-донора і вільної орбіталі атома-акцептора.***

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



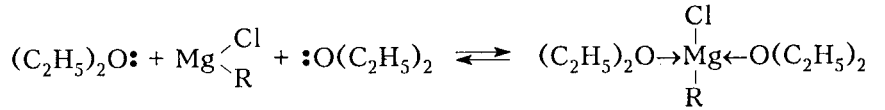


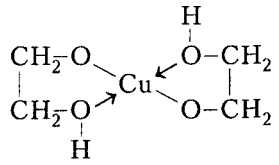

Даний різновид зв'язку поєднує в собі риси ковалентного та іонного і називається *семіполярним (напівполярним).* Наявність ковалентної складової зумовлює нездатність його до дисоціації на іони. Характерними сполуками з семіполярними зв'язками є диметилсульфоксид $(CH_3)_2S^+-O^-$, нітроалкани $R-N^+(O)-O^-$, оксиди амінів $R_3N\rightarrow O$ тощо.

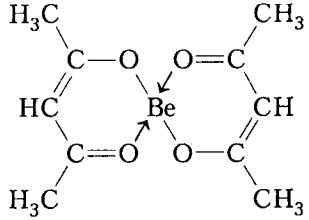
Донорно-акцепторний зв'язок поширений у металорганічних комплексних сполуках, тому його ще називають координаційним. Наприклад, розчинність реактивів Гріньяра (магній-галогеналканів) в етері пояснюється утворенням комплексу з донорно-акцепторними зв'язками між молекулами етеру (донор) і атомом магнію (акцептор):

***Семіполярний зв'язок — ковалентний зв'язок, що утворюється за донорно-акцепторним механізмом з появою іонної складової на атомах, учасників зв'язку.***



Існують численні комплексні, або хелатні (клішнеподібні), сполуки металів (гліколяти, гліцерати, ацетилацетонати), природні пігменти (гемін, хлорофіл) тощо, які мають координаційний зв'язок і відіграють велику роль у хімічних і біологічних процесах:

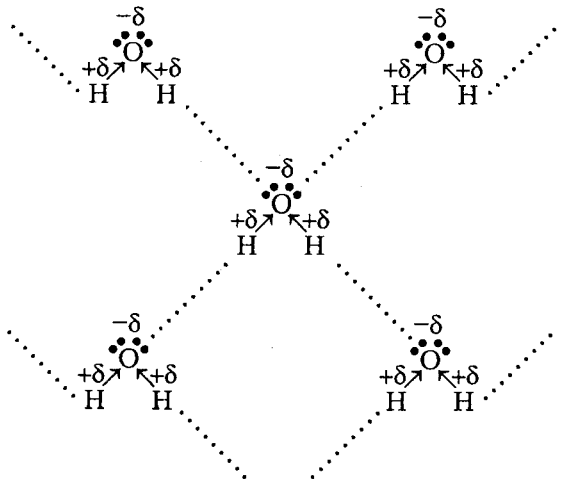

Гліколят міді


Ацетилацетонат берилію

### 2.1.3. Водневий зв'язок

*Водневий зв'язок — зв'язок, утворений між атомом водню і сильно електронегативним атомом унаслідок їх електростатичної взаємодії і частково донорно-акцепторної взаємодії.*

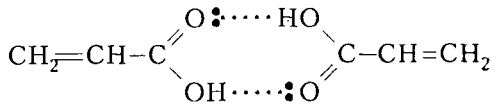
Ще одним різновидом хімічного зв'язку є водневий, який помітно впливає на хімічні та фізичні властивості речовин. Водневий зв'язок (В. Латімер, В. Родебуш, 1920 р.) виникає внаслідок як електростатичної взаємодії між електропозитивними атомами водню (гідрогену) і електронегативними атомами O, S, N, Hal (диполь-дипольна взаємодія), так і донорно-акцепторної взаємодії водню (електронно дефіцитні властивості) з вищезгаданими атомами, які володіють неподіленою парою електронів. Водневий зв'язок визначає міжмолекулярну взаємодію молекул води, спиртів, фенолів, органічних кислот, первинних і вторинних амінів, сполук флуору і позначається крапками:



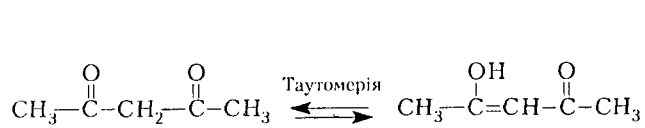

Енергія утворення водневих зв'язків мала (2–28 кДж/моль), однак завдяки значній їх кількості вони суттєво впливають на фізико-хімічні властивості речовин (розчинність, підвищення температури кипіння і топлення, в'язкість тощо). Наприклад, вода за своїм атомним складом повинна бути газоподібною речовиною і кипіти приблизно при −80°C, а не +100°C, мати температуру топлення приблизно −100°C, а не 0°C. Відсутність таких властивостей для води пояснюється її асоціативною будовою завдяки водневим зв'язкам.



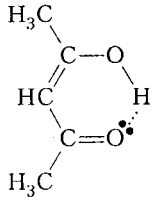
Аналогічні асоціати спостерігаються для спиртів і карбонових кислот. Так, акрилова кислота існує у вигляді димеру:




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




Кетонна форма ацетилацетону — Енольна форма




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

## 2.2. Квантово-механічні уявлення

Попередня розробка теоретичних і методологічних основ класичної теорії хімічної будови, а також бурхливий розвиток квантової механіки в першій половині XX ст. підготували сучасне трактування природи хімічного зв'язку, будови молекул, їх реакційної здатності.

Для опанування матеріалу цього підрозділу необхідні відповідні знання з курсу фізики і неорганічної хімії про будову атома.

### 2.2.1. Основні положення

Значним досягненням у з'ясуванні природи хімічного зв'язку була поява рівняння Е. Шредінгера (1926 р.), в якому відображена подвійна властивість електрона як частинки і хвилі:

$$\nabla^2\Psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0$$

де $\nabla^2$ – (набла) оператор П. Лапласа, який є сумою похідних 2-го порядку від $\Psi$ по координатах $x$, $y$, $z$; $\Psi$ – хвильова функція електрона, $m$ – маса електрона, $h$ – стала М. Планка, $E$ – повна енергія електрона, $V$ – потенційна енергія електрона.

Існує інша форма цього рівняння для стаціонарного стану $H\Psi = E\Psi$, де $H$ – оператор У. Гамільтона, або гамільтоніан, який визначає математичну операцію (послідовність) над функцією $\Psi$.

Внаслідок розв'язання рівняння Шредінгера обчислюють функції $\Psi$, кожну з яких характеризують набором чотирьох квантових чисел: $n$, $l$, $m$, $s$.

Число $n$ визначає розміри електронної хмари, набуває цілочисельних значень від 1 до $\infty$. Кожному $n$ відповідає енергетичний рівень, на якому знаходиться даний електрон. Чим більше $n$, тим більша енергія електрона. Число $l$ може набувати цілочисельних значень від 0 до $(n-1)$, число $m$ – цілочисельних значень від $-l$ до $+l$, включаючи нуль, число $s$ – значень $-1/2$ і $+1/2$.

*$n$ — головне квантове число, що характеризує енергію електрона та його віддаль від ядра.*

*$l$ — орбітальне (азимутальне) квантове число, що визначає форму електронної орбіталі.*

*$m$ — магнітне квантове число, що показує розташування електронних орбіталей у просторі (орієнтацію кожної відносно іншої).*

*$s$ — спінове квантове число, що характеризує обертання електрона довкола власної осі.*

Фізичний зміст функції $\Psi$, а точніше квадрата її модуля $|\Psi|^2$ – *ймовірність знаходження електрона в певній точці простору в певний момент часу.* Кожному значенню $E$ відповідає певне значення $|\Psi|^2$. Замість терміна "ймовірність знаходження електрона" часто застосовують термін *електронна хмара* (*електронна густина*). Під електронною хмарою розуміють квантовий аналог розпиленого заряду в певному об'ємі простору, в якому ймовірність знаходження електрона відмінна від нуля. Точнішої інформації про це не існує.

*Хвильова функція орбіталі* описує розміри і форму орбіталі та розподіл електронної густини в ній.

Орбіталі бувають *атомні* (АО) і *молекулярні* (МО). Числа $n$, $l$, $m$, разом взяті, описують певну атомну орбіталь, або електронну хмару.

*Орбіталь — та частина простору, де ймовірність знаходження електрона наближається приблизно до 95%.*



У свою чергу, атомні орбіталі залежно від значень $n$, $l$ поділяють на $s$-орбіталі, $p$-орбіталі, $d$-орбіталі тощо, назви яких найчастіше використовуються в органічній хімії (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. **Поділ електронів по орбіталях**

| Електронна оболонка | Квантові числа | | | Кількість електронів | Тип орбіталі | Позначення орбіталі | Елементи |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n$ | $l$ | $m$ | | | | |
| $K$ | 1 | 0 | 0 | 2 | $s$ | $1s^1, 1s^2$ | H, He |
| $L$ | 2 | 0 | 0 | 2 } 8 | $s$ | $2s^1, 2s^2$ | Li–Ne |
| | | 1 | −1, 0, +1 | 6 } | $p$ | $2p^1$–$2p^6$ | |
| $M$ | 3 | 0 | 0 | 2 | $s$ | $3s^1, 3s^2$ | Na–Ar |
| | | 1 | −1, 0, +1 | 6 } 18 | $p$ | $3p^1$–$3p^6$ | |
| | | 2 | −2, −1, 0, +1, +2 | 10 | $d$ | $3d^1$–$3d^{10}$ | |

Електронна конфігурація атома визначається декількома правилами.

*Правило 1* (*правило Ф. Хунда*). ***При заповненні орбіталей з однаковою енергією на кожній з них розміщується по одному електрону з паралельними спінами, і тільки після цього орбіталі починають заповнюватись іншими електронами з протилежними спінами.***

*Правило 2* (*принцип В. Паулі*). ***Кожен електрон характеризується своїми певними значеннями чотирьох квантових чисел, і в атомі не може бути хоча б двох електронів, які б мали всі однакові їх значення.***

*Правило 3* (*правило В. Клечковського*). ***Кожна нова орбіталь заповнюється лише після того, як будуть заповнені всі попередні орбіталі з нижчою енергією згідно з рис. 2.2.***

З наведених правил виходить, що на одній орбіталі може знаходитися не більше, ніж два електрони, спіни яких протилежні, а кількість орбіталей в оболонці з головним квантовим числом $n$ залежить від значень $l$ та $m$. Так, у кожній оболонці існує лише одна $s$-орбіталь ($l=0$, $m=0$). У другій, третій і вищих оболонках існують три $p$-орбіталі ($l=1$), які розташовані в просторі взаємно перпендикулярно одна до одної. У третій та більш високих оболонках з'являються $d$- і $f$-орбіталі. Порядок заповнення атомних орбіталей доповнює правило В. Клечковського (рис. 2.2).

## 2.2.2. Форми атомних орбіталей

Рівняння Шредінгера можна розв'язати в декартовій системі координат $x$, $y$, $z$. Вважають, що початок координат знаходиться в ядрі атома. Для спрощення розрахунків застосовують полярну систему координат $r$, θ, φ (рис. 2.3). Положення будь-якої точки $N$ визначається значенням $r$, яке дорівнює відрізку $ON$, а також кутами θ і φ. Кут θ – це кут між $r = ON$ і віссю $z$; кут φ – кут між віссю $y$ і відрізком $OM$, де $M$ – основа перпендикуляра з точки $N$ на площину $xy$. Таку систему полярних координат застосовують для визначення положення точки на поверхні Землі ($r$ – відстань до центра Землі, θ і φ – відповідно широта та довгота).

Рівняння для $Y$ у полярній системі координат виглядає як добуток двох функцій: кутової $Y(\theta,\varphi)$ і радіальної $R(r)$:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = Y(\theta,\varphi)\cdot R(r)$$

Розглянемо ці функції окремо.

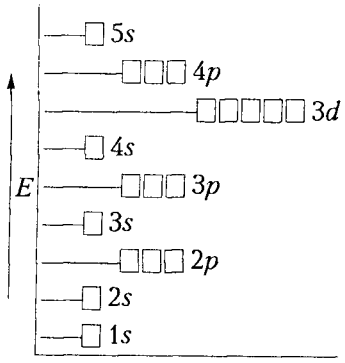



Рис. 2.2. Діаграми рівнів енергії АО або порядок їх забудови.

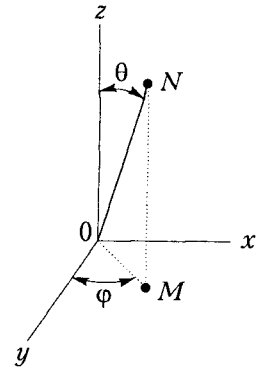



Рис. 2.3. Полярна система координат.

*Радіальна функція* $R(r)$ не залежить від кутів θ, φ і сферично симетрична. Сама по собі функція $R(r)$ фізичного змісту не має, але квадрат модуля $|R(r)|^2$, помножений на елемент об'єму $4\pi r^2 dr$ (об'єм сферичної смужки (шару) радіусом $r$ і товщиною $dr$), являє собою ймовірність знаходження електрона в цій сферичній смузі для різних значень відстані від ядра $r$ і дорівнює $4\pi r^2 R^2(r)dr$ (рис. 2.4). Така ймовірність називається радіальною функцією розподілу (рис. 2.5), тобто функція $R(r)$ показує, як змінюється ймовірність знаходження електрона із зростанням відстані до ядра.



*Кутова функція* $Y(\theta,\varphi)$ залежить від кутів θ, φ і відноситься до $p$-електронів, оскільки $s$-електронам ($l=0$, $m=0$) властива сферична симетрія і залежність від згаданих кутів (θ,φ) відсутня. При $l=1$ ($p$-електрони) характерний стан, що описується трьома функціями Ψ, а відповідно і трьома кутовими функціями $Y(\theta,\varphi)$, які відповідають трьом значенням $m$ (–1; 0; +1). Аналогічно можна показати, що при $l=2$ електронний стан описується п'ятьма значеннями кутової функції ($d$-електрони), а для $f$-електронів ($l=3$) існує сім кутових функцій.

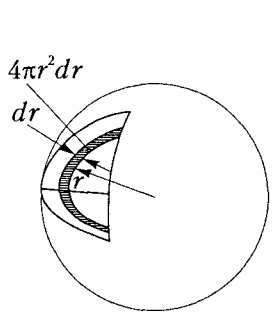



Рис. 2.4. Сферична смужка.

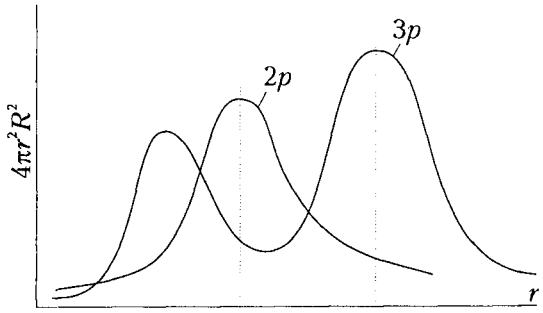



Рис. 2.5. Залежність $R(r)$ від $r$ для $p$-електронів.

Використовуючи функції Ψ відповідним чином, можна графічно показати форми $Y(\theta,\varphi)$ у вигляді діаграм. Інколи їх називають діаграмами атомних орбіталей, але не слід забувати, що це діаграми тільки кутових функцій, тому доцільніше їх називати *полярними* (рис. 2.6).

Орбітальні діаграми використовують у схемах утворення хімічного зв'язку. З рис. 2.6 виходить, що для $s$-електрона функція $Y$ існує у вигляді кола, а для $p$-електрона характерна форма вісімки з різними знаками у кожному колі. Значення (+) відповідає додатній функції $Y$, а (–) – від'ємній $Y$. У точці "нуль" кутова функція $Y$, а відповідно і вся Ψ-функція, змінює свій знак на протилежний. Таку точку називають *вузловою*. Знаки (+) і (–) суто алгебраїчні і не мають нічого спільного зі знаками електричних зарядів. Значення $Y$ для певних кутів θ і φ визначається прямою $ON$ – відстанню між початком координат і певною точкою кола $N$. Таким чином, для $p_z$-електрона функція $Y$ має максимальне значення вздовж осі $z$, а для $p_x$-електрона – вздовж осі $x$.

При обертанні таких двовимірних діаграм довкола осей утворюються об'ємні фігури, які являють собою ймовірність розподілу електронів. Для $s$-електрона отримуємо сферичну (кулеподібну) фігуру, для $p$-електрона – об'ємну вісімку і для $d$-електрона – складніші фігури

у вигляді об'ємних пелюсток різної напрямленості. Для *p*-електронів утворені функції розділені між собою *вузловою площиною*, в якій імовірність знаходження електрона дорівнює нулю і функція Ψ змінює знак. Для $p_z$-електрона вузлова площина *xy*, для $p_x$-електрона *zy* тощо. Для *d*-електронів існують дві вузлові площини.

Особливістю розташування трьох p-орбіталей є поява стеричного спрямування, що приводить до просторової напрямленості ковалентного зв'язку.

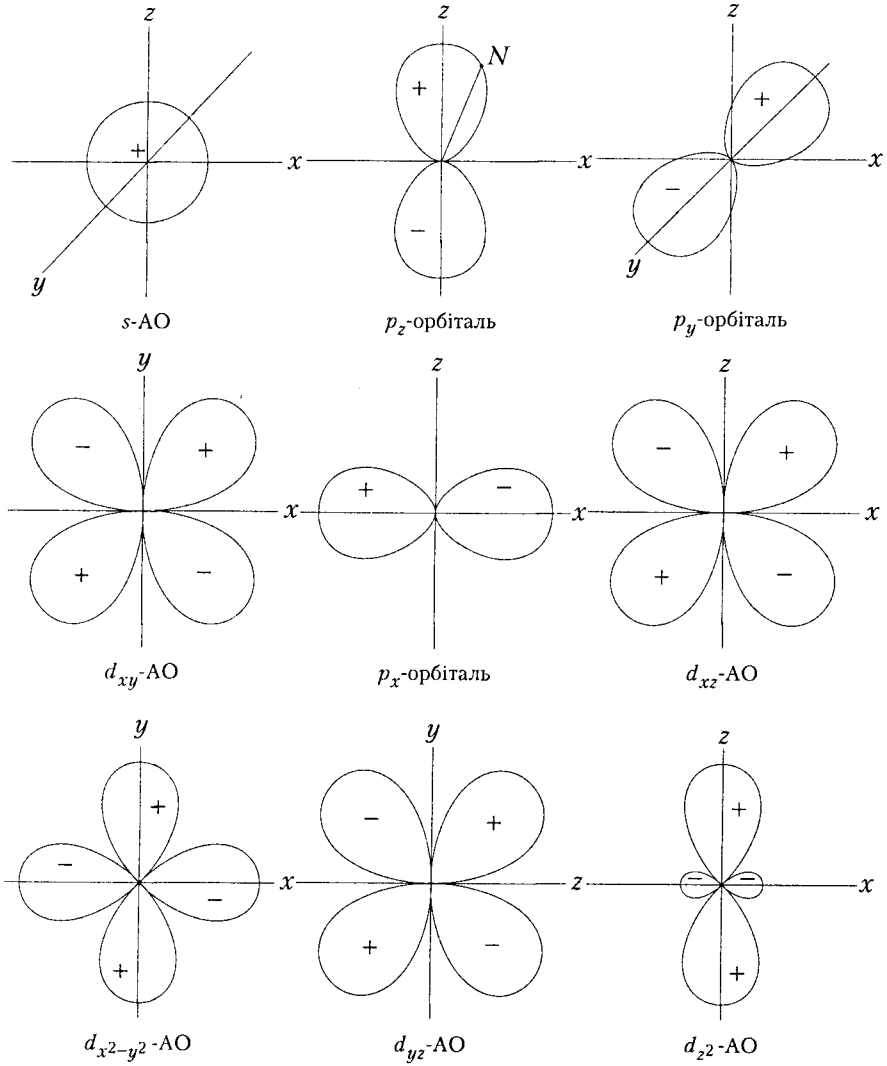



Рис. 2.6. Полярні діаграми *s*-, *p*- і *d*-електронів.



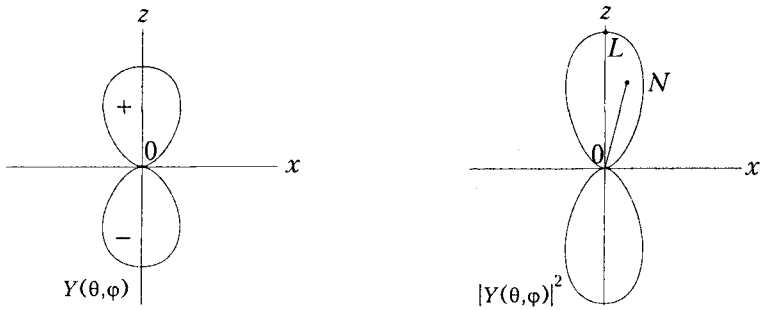



Рис. 2.7. Кутова функція та квадрат її модуля для *p*-електрона.

Для *p*-електрона можна розрахувати також функцію $|Y(\theta,\varphi)|^2$, яка за змістом стоїть ближче до шуканої $\Psi^2$. Розрахунки функції $|Y(\theta,\varphi)|^2$ показують, що вона подібна до деформованої об'ємної вісімки (рис. 2.7). Відрізок *OL* відповідає максимальному значенню електронної густини, чи густини ймовірності, у напрямку *z*. Відрізок *ON* < *OL*, і ймовірність знайти електрон у напрямку *ON* менша, ніж у напрямку осі *z* (*OL*).

Аналогічно будують діаграми $|Y|^2$ для $p_x$-, $p_y$-електронів, які подібні до відповідного контура на рис. 2.7 і завжди додатні.

Незважаючи на те, що орбітальні діаграми надають нам більш-менш достовірну інформацію про час перебування електрона вздовж певної осі (наприклад, на $p_x$-орбіталі електрон більшу частку часу знаходиться біля осі *x* і зовсім не буває у вузловій площині *zy*), вони не враховують іншої складової повної функції Ψ, а саме – радіальної *R*(*r*). Крім того, їх об'ємні зображення не відтворюють поступового зменшення електронної густини при віддаленні від ядра. Так, з урахуванням цього об'ємна фігура модуля кутової функції $|Y|^2$ для *p*-електрона нагадує "ялинкову верхівку", або "подвійну сигару", а не витягнуту об'ємну вісімку, хоча цим часто нехтують (рис. 2.8).

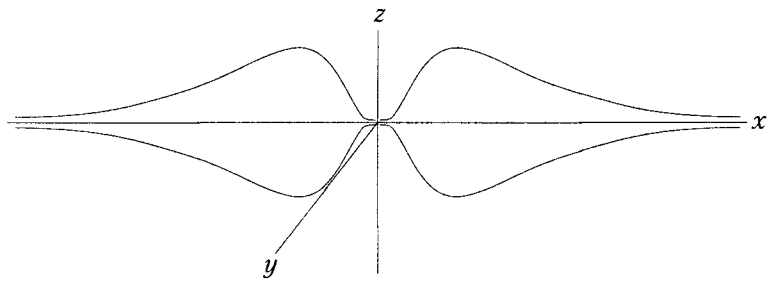



Рис. 2.8. Форма об'ємної фігури кутової функції $|Y^2|$ для *p*-електрона.

Крім наведених існують інші схеми графічного позначення атомних орбіталей.

Відомо, що електрони рухаються навколо ядра за невизначеними траєкторіями, але розподіл електронної густини, чи густини ймовірності, може бути проілюстрований *схемою масиву точок* у вигляді хмари (рис. 2.9). Між електронними хмарами *1s*- і *2s*-електронів (*б*) існує вузлова поверхня сферичної форми. Для *p*-електрона (*в*) вузлова площина *zy* перпендикулярна до осі *x*.

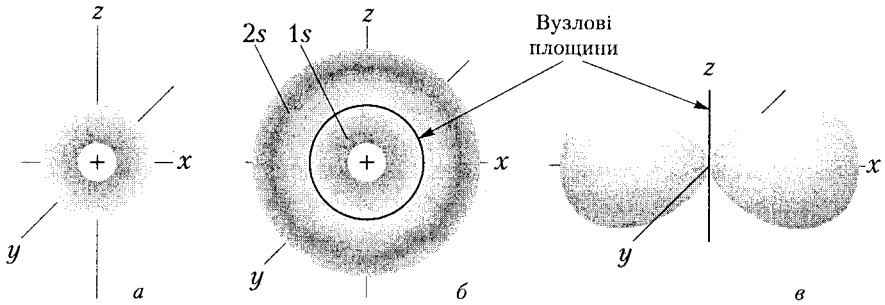



Рис. 2.9. Розподіл електронної густини: *а* – 1*s* в декартових кординатах, *б* – 1*s*, 2*s* і *в* – 2*p* у вигляді поперечних перерізів.

Замість схем масиву точок можна використовувати *схеми граничних поверхонь*. Ці поверхні уявляють як обмеження в просторі певною граничною поверхнею розподілу електронної густини (рис. 2.9). Вони охоплюють об'єм, у якому ймовірність знаходження електрона може досягати 95% і більше або у середині якого буде 95% і більше заряду електрона. Таке допущення допомагає уявити форму атомної орбіталі як модель, що приблизно відповідає дійсності (рис. 2.10).

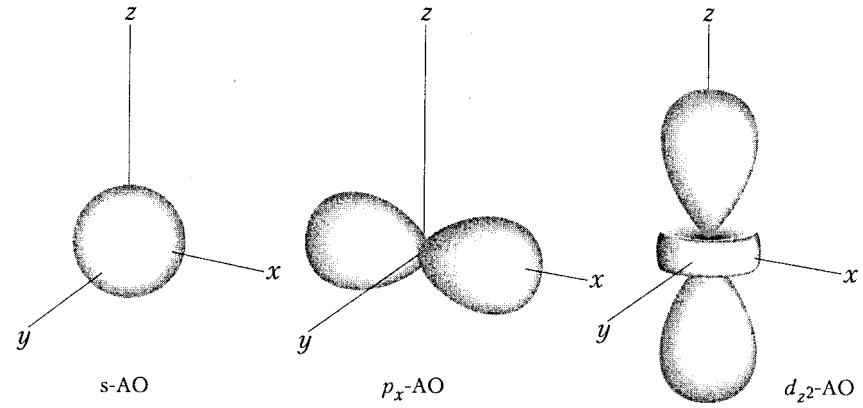



Рис. 2.10. Форми граничних поверхонь.



Наведені форми АО у вигляді граничних поверхонь нагадують орбітальні діаграми (рис. 2.6) для кутової функції $Y(\theta,\varphi)$. Так, *s*-орбіталям приписують сферичну форму, *p*-орбіталям – форму приблизно об'ємної вісімки і *d*-орбіталям – форму пелюсток різної напрямленості. Але схеми граничних поверхонь, ефективні в ілюстрованому плані, в принципі не відповідають дійсності, оскільки таких поверхонь просто не існує. Електронна хмара не має такої поверхні (межі).

Найінформативнішим прийомом зображення повної функції $\Psi^2$, для якої враховані обидві складові $Y(\theta,\varphi)$ і $R(r)$, є використання *контурних діаграм електронної густини* (рис. 2.11). Контурні діаграми є повноцінними діаграмами атомних орбіталей. Їх будують з великої кількості точок електронної густини, які розраховані з функції $\Psi^2$ у декартових координатах.

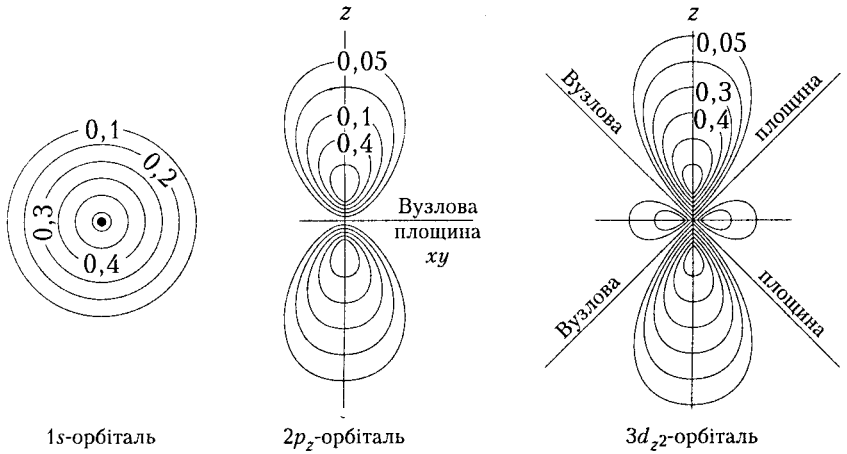



Рис. 2.11. Контурні діаграми електронної густини (одночасне суміщення функцій $Y(\theta,\varphi)$ і $R(r)$ для плоских фігур).

Точки з однаковим значенням електронної густини сполучають між собою контурними лініями. При цьому виникає чітке відображення області високої і низької електронної густини. При умовному обертанні таких контурних діаграм навколо осі *z* виникає певна просторова фігура, і вона, мабуть, буде максимальним наближенням до форми, яка розраховується з рівняння Шредінгера. Але користуватися такими діаграмами також незручно. Тому на практиці частіше застосовують об'ємні зображення кутових функцій, яким довільно дано назву *граничних поверхонь* атомних орбіталей, чи електронної хмари. Не слід забувати, що при цьому фактично об'єднують в одному понятті кутову функцію і граничну поверхню, а це не зовсім коректно.

Загалом не слід плутати орбітальні діаграми кутової складової $Y$ повної функції $\Psi$ з граничними поверхнями і особливо з контурними діаграмами атомних орбіталей, хоча, на перший погляд, їх форми подібні між собою. Орбітальні діаграми мають алгебраїчні знаки (+) і (−), а два останні типи діаграм усюди додатні, оскільки відтворюють квадрат модуля $|\Psi(r,\theta,\varphi)|^2$. При розгляді утворення молекулярних орбіталей з атомних алгебраїчні знаки будуть мати велике значення. Крім того, орбітальні діаграми, з одного боку, і граничні поверхні АО, а також контурні діаграми АО, з другого, не ідентичні. Перші залежать тільки від $Y(\theta,\varphi)$, а другі – і від $Y(\theta,\varphi)$, і від $R(r)$.

Незважаючи на наведені термінологічні розбіжності, доцільно користуватися формою атомної орбіталі як просторовим виглядом квадрата кутової функції $Y$. Це спрощує практичне застосовування орбітальних уявлень при розгляді будови атома або утворення зв'язку, тим більш що кутова складова $Y$ вносить основну частку властивостей у повну хвильову функцію $\Psi$ (визначає основні властивості $\Psi$). Поверхню квадрата кутової складової $|Y(\theta,\varphi)|^2$ необхідно вважати поверхнею атомної орбіталі, або електронної хмари.

З другого боку, не слід також перебільшувати роль будови атомної орбіталі при утворенні хімічного зв'язку. Інколи це не має відносно великого значення, АО не претендують на високу точність і лише приблизно описують об'єм електронної хмари. Крім того, термін *атомна орбіталь* – чисто математичне поняття, яке характеризує функцію $\Psi$. Орбіталь має квантово-хімічну природу і описує ймовірність знаходження електрона. Вона не має реального фізичного змісту, як геометричний контур, на поверхні якого розташовані електрони. Труднощі в цьому плані часто пов'язані з тим, що ми переносимо просторово-часові співвідношення з макросвіту, наприклад координати $x$, $y$, $z$ і час, у мікросвіт квантових явищ, які побудовані за іншими принципами – невизначеності та заборони.

Поняття і методи квантової механіки щодо будови атомних орбіталей розглянуті на ізольованій одноелектронній системі атома водню. Його основний та збуджений стан був використаний як модель для приблизного розрахунку складніших атомів і молекул. При цьому необхідно враховувати вплив електронів один на одного, а також вплив на них і один на одного ядер атомів. Це суттєво ускладнює розрахунки, і тому точне розв'язування рівняння Шредінгера можливе лише для простих атомів або молекул – H, $H^+$, $H_2$, $H_2^+$. Для складних молекул розв'язати повністю рівняння $\Psi$ поки що неможливо. Тому застосовують методи наближення, з яких найбільше значення належить методам валентних зв'язків (ВЗ) і молекулярних орбіталей (МО).



## 2.2.3. Метод валентних зв'язків

Метод валентних зв'язків був започаткований після того, як В. Гайтлер і Ф. Лондон 1927 р. вперше знайшли приблизне рішення рівняння Шредінгера для молекули водню і показали, що воно може бути застосоване також для багатоатомних молекул. Розглядаючи зв'язок у молекулі $H_2$ як результат взаємодії (перекривання) двох одноелектронних *s*-орбіталей, Д. Слейтер і Л. Полінг у 1927–1934 рр. постулювали такі положення методу ВЗ:

1. Хімічний зв'язок між атомами утворюється при перекриванні атомних орбіталей двох електронів.

2. Пара електронів, яка утворює зв'язок, локалізується (зосереджується) між двома атомами, учасниками зв'язку.

3. Кожний зв'язок утворюється парою електронів з антипаралельними спінами.

Уявлення про локалізовану пару електронів є по суті квантово-механічним аналогом погляду Льюїса на зв'язок як пари електронів, спільних для двох атомів (гл. 2.1.2). У простішому наближенні перекривання АО електронів з антипаралельними спінами можна проілюструвати як накладання квантово-механічних комірок (рис. 2.12) для молекул водню, аміаку та метану.

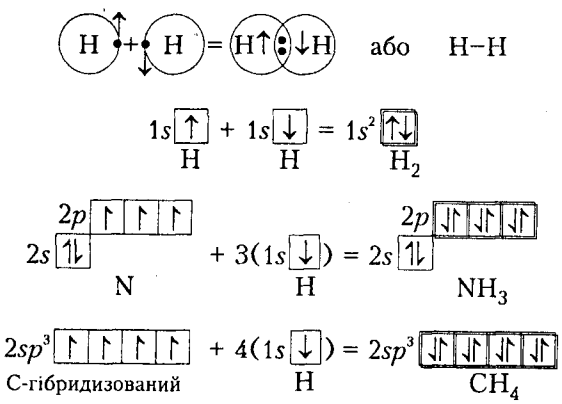
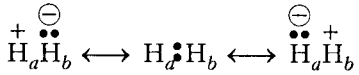



Рис. 2.12. Схема утворення хімічних зв'язків методом ВЗ.

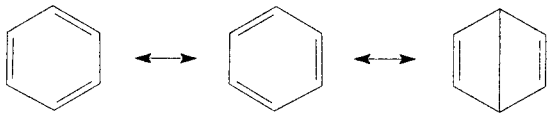
Таким чином, у методі валентних зв'язків, на відміну від методу молекулярних орбіталей, для пояснення електронної будови молекули застосовують ізольовані атомні орбіталі, взаємодію яких між собою не враховують. Метод ВЗ дозволяє пояснити насиченість хімічного зв'язку, його напрямленість у просторі, енергію активації. Але при поясненні фізичних і хімічних властивостей деяких ненасичених

сполук, особливо спряжених, використання принципу ізольованості двоелектронних зв'язків було помилковим. Такі ускладнення вимагали розширення існуючих теоретичних підходів. Тому суттєвим доповненням до методу ВЗ стала *теорія резонансу* Л. Полінга, яка допомогла розв'язати згадані ускладнення.

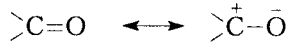
Теорія резонансу постулює, що будь-яка реальна молекула являє собою гібрид канонічних (граничних) структур. При цьому на кожну атомну орбіталь молекули розміщують по одному електрону і між двома такими АО утворюють двоелектронний зв'язок. Далі розглядають всі можливі варіанти розташування цієї пари електронів на атомах зв'язку. Наприклад, молекула водню зображається трьома граничними структурами, між якими ставляться резонансні стрілки (↔):



Класичні приклади граничних структур для молекули бензолу та карбонільної групи:



Структури Кекуле Структура Дюара



Теорія резонансу дозволяє розрахувати за рівнянням Шредінгера електронну конфігурацію з мінімальною енергією, а реальна конфігурація є сумішшю декількох первісних електронних розміщень і називається резонансним гібридом. Інакше кажучи, реальна молекула розглядається як гібрид, який утворився внаслідок накладання одна на одну граничних структур (суперпозицій) і характеризується проміжним (часто усередненим) розподілом електронної густини порівняно з граничними структурами. При цьому енергія реальної молекули завжди менша, ніж енергія граничних структур.

Вдалою аналогією резонансу є трохи відчинені двері, які нерухомі в проміжному положенні і проявляють певним чином властивості відчинених дверей (перший граничний стан) і повністю зачинених (другий граничний стан).

У теорії резонансу ведуть мову про внесок тієї або іншої структури в реальний стан молекули. Наприклад, внесок граничних структур $^{+}H_aH_b^{-}$ і $^{-}H_aH_b^{+}$ у реальній молекулі $H_2$ незначний, оскільки добре відома відсутність полярності у молекулі водню. Для карбонільної



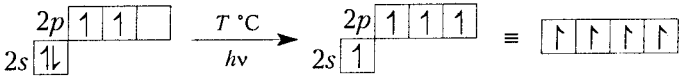
групи внесок іонної структури також не визначальний, оскільки її основні хімічні властивості пов'язані саме з існуванням подвійного >C=O зв'язку.

Теорія резонансу не універсальна, граничні структури абстрактні і реально не існують, але їх застосування дає плідні наслідки при розгляді реакційної здатності тих сполук, для яких немає можливості однозначно написати класичні структурні формули.

У рамках методу ВЗ з часом виникла необхідність розглянути природу орбіталей атома вуглецю, завдяки яким утворюються хімічні зв'язки в органічних сполуках. Було відомо, що атом вуглецю в простих сполуках на зразок метану $CH_4$ утворює чотири рівноцінних (еквівалентних) зв'язки C–H, хоча будова його атома $1s^2 2s^2 2p^2$ вказує на теоретичну двовалентність. Аналогічні факти спостерігаються і для інших елементів – B, Be, S тощо. Ці суперечності були розв'язані за допомогою концепції гібридизації атомних орбіталей (Л. Полінг, Д. Слейтер, 1927–1934 рр.).

## 2.2.4. Концепція гібридизації атомних орбіталей

Існування чотирьох еквівалентних зв'язків C–H у метані можна пояснити, застосовуючи таке допущення. При збудженні атома під дією тепла або опромінювання відбувається перехід одного електрона з нижнього підрівня на вищий:




Основний стан C
$1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^0$

Збуджений стан C*
$1s^2\,2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$

*Гібридизація АО — спосіб утворення гібридних орбіталей шляхом комбінування (складання, змішування) первісних АО s-, p- або d-типу*

Наприклад, для атома вуглецю електрон з 2*s*-підрівня переходить на 2*p*-підрівень (процес збудження потребує енергії) і залишкова *s*-орбіталь змішується, або комбінується (гібридизується), з трьома іншими *p*-орбіталями з утворенням чотирьох однакових $sp^3$-гібридних орбіталей. Доцільно зауважити, що термін "гібридизація" є, по суті, математичним, не має фізичного змісту і відповідає певним операціям над функціями Ψ.

***sp*³-Гібридизація**. Розглянутий варіант гібридизації є прикладом $sp^3$-гібридизації, і утворені орбіталі позначаються як $sp^3$-гібридні орбіталі (рис. 2.13).

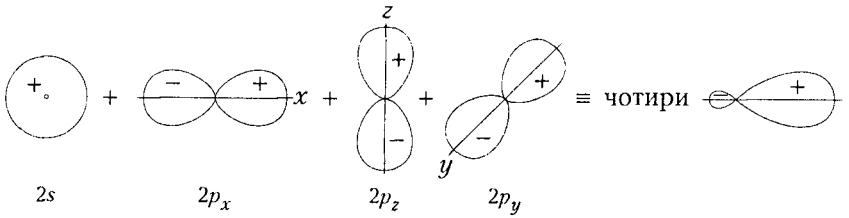



Рис. 2.13. Схема утворення $sp^3$-гібридних орбіталей.

*Стан $sp^3$-гібридизації (тетраедричний, тетрагональний) — результат гібридизації однієї s- і трьох p-атомних орбіталей.*

$sp^3$-Гібридна орбіталь складається з частки *s*-орбіталі (25%) і частки *p*-орбіталі (75%) і за формою нагадує витягнутий деформований еліпс. Між собою вони утворюють кут 109°28' і орієнтовані до вершин тетраедра, що пов'язано з їх максимальним віддаленням одна від одної (просторовою напрямленістю) внаслідок взаємного електростатичного відштовхування. У процесі перекривання $sp^3$-орбіталей з іншими орбіталями утворюються міцніші напрямлені до вершин тетраедра ковалентні s-зв'язки (енергія виділяється), внаслідок чого загальна енергія молекули зменшується. Подібне перекривання називається *осьовим*.

Таким чином, *σ-зв'язок* – зв'язок, утворений перекриванням *s*-, *p*- і гібридних орбіталей вздовж осі, що з'єднує ядра двох атомів. σ-Зв'язок має одну ділянку перекривання орбіталей, завжди одинарний (одна рисочка валентного зв'язку). Стан $sp^3$-гібридизації, або тетраедричний стан, характерний для алканів, наприклад метану, етану (рис. 2.14). Взагалі цей тип гібридизації властивий сполукам на зразок $AX_4$ ($CH_4$, $CCl_4$, $NH_4^+$, $BF_4^-$ тощо).

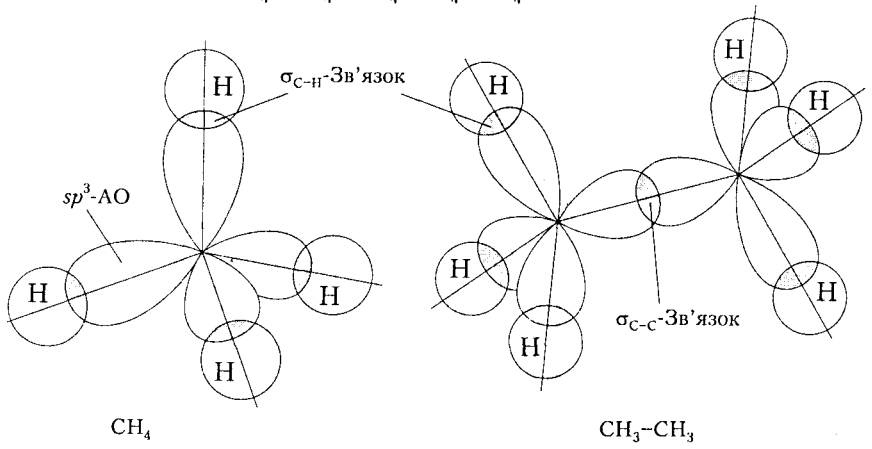



Рис. 2.14. Орбітальні будови метану та етану.



***sp*²-Гібридизація.** Гібридизація такої природи відбувається змішуванням трьох орбіталей (*s* + *p* + *p*), а одна 2*p*-АО залишається в негібридному стані (рис. 2.15). Осі трьох $sp^2$-гібридних орбіталей розміщені в одній площині під кутом 120°. Негібридизована *p*-АО розташована перпендикулярно до цієї площини. Така гібридизація характерна для сполук з подвійним зв'язком, наприклад етилену $CH_2=CH_2$ (рис. 2.16).

*Стан $sp^2$-гібридизації (плоский, тригональний) — результат гібридизації однієї s- і двох p-атомних орбіталей.*

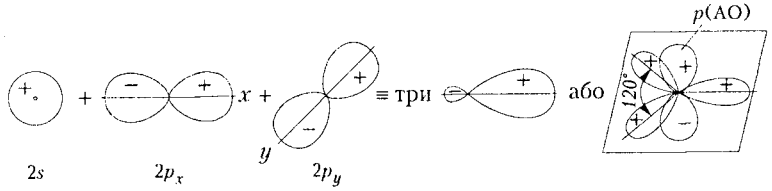



Рис. 2.15. Схема утворення $sp^2$-гібридних орбіталей.

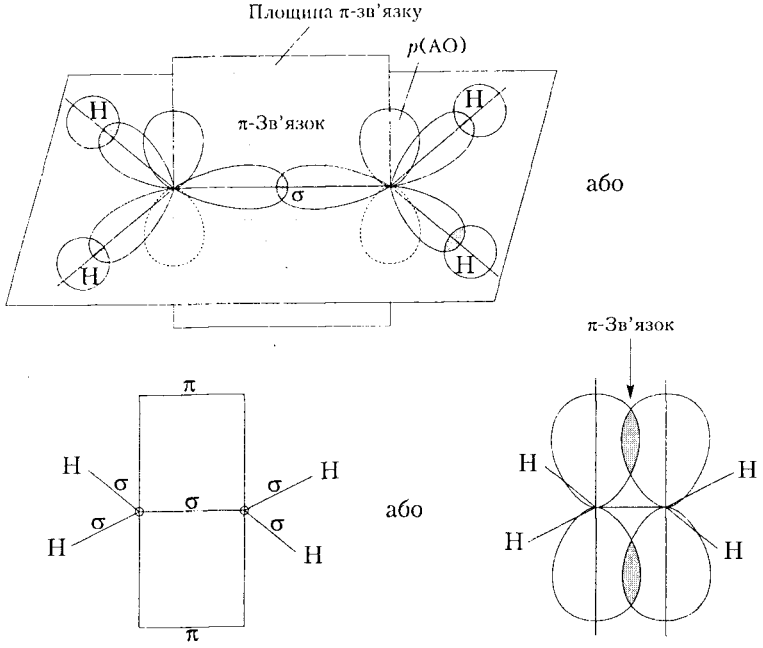



Рис. 2.16. Орбітальні будови π- та σ-зв'язків в етилені.

**π-Зв'язок** – зв'язок, утворений латеральним (бічним) перекриванням найчастіше *p*-орбіталей вздовж площини, що проходить крізь ядра двох

атомів. Ця площина є площиною π-зв'язку і зумовлює неможливість вільного обертання атомів, наприклад водню в молекулі етилену, або груп інших атомів довкола осі С–С. Частка *s*-орбіталі для $sp^2$-гібридної складає 33%, а частка *p*-орбіталі – приблизно 67%.

**sp-Гібридизація.** Утворення *sp*-гібридних орбіталей відбувається аналогічно попереднім випадкам (рис. 2.17). Вони розташовані одна до одної під кутом 180°, а дві залишкові *p*-атомні орбіталі – перпендикулярно. Такий тип гібридизації характерний для сполук з потрійним зв'язком –С≡С–, наприклад для ацетилену: Н–С≡С–Н.

*Стан sp-гібридизації (лінійний, діагональний) — результат гібридизації однієї s- і однієї p-атомних орбіталей.*

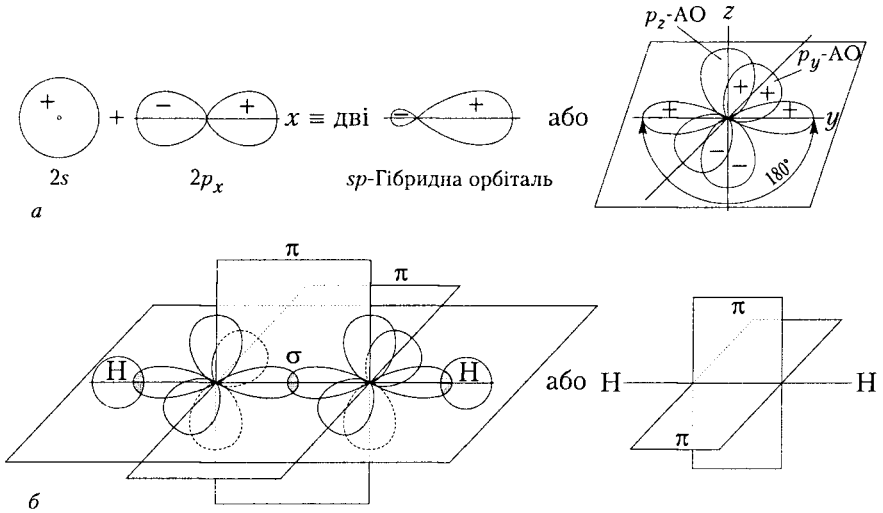



Рис. 2.17. Схема утворення *sp*-гібридних орбіталей (*а*) і орбітальної будови π- та σ-зв'язків в ацетилені (*б*).

Частка *s*-орбіталі для *sp*-стану гібридизації складає 50%.

Розподіл електронної густини гібридних орбіталей асиметричний відносно ядра, і вузлова площина має викривлений характер (рис. 2.18). У полярних графіках гібридизовані орбіталі мають, як було вже зазначено, форму еліпса або грушеподібну форму (рис. 2.19). Вони відрізняються між собою значенням радіуса-вектора *r* кутової функції $Y(\theta,\varphi)$, який для атомної орбіталі 2*s* був прийнятий за 1,00 (умовну одиницю).

З квантово-механічних розрахунків і наведених контурних діаграм (рис. 2.20) виходить, що гібридні орбіталі простягаються від ядра далі, ніж початкові *s*- і *p*-АО. Для цього достатньо порівняти їх



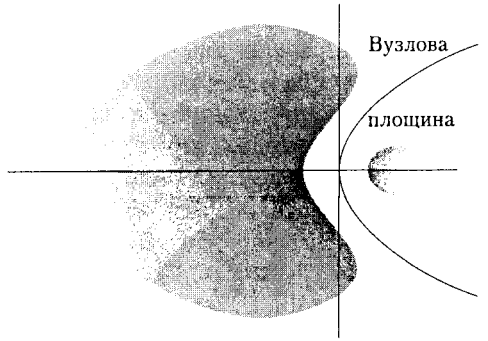



Рис. 2.18. Розподіл електронної густини *sp*-орбіталі у вигляді масиву точок.

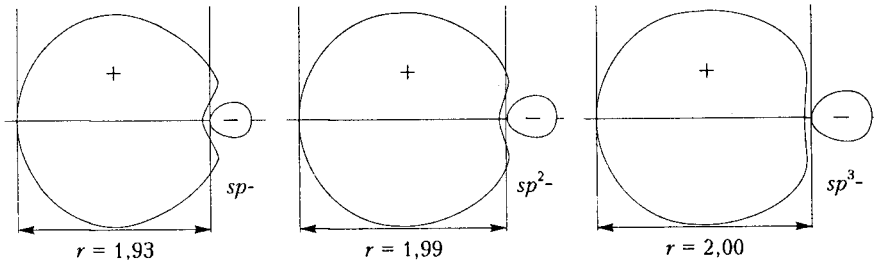



Рис. 2.19. Полярні графіки гібридних орбіталей.

радіуси (відповідно 1,00 і $\sqrt{3}$) з радіусами гібридних орбіталей (1,93–2,00). Тому перекривання гібридних орбіталей з іншими орбіталями ефективніше і викликає утворення міцніших зв'язків.

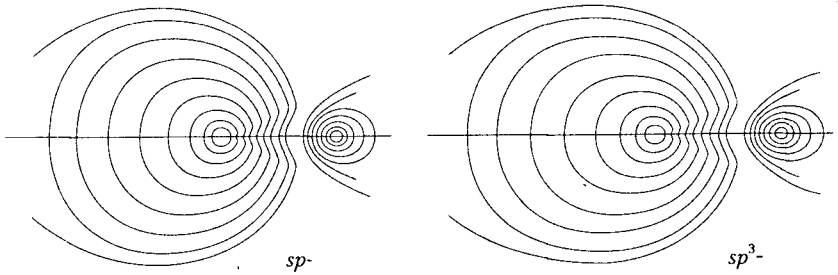



Рис.2.20. Контурні діаграми гібридних орбіталей.

Загалом всі гібридні орбіталі атомні, виникають лише за умов утворення зв'язку, не відповідають будові ізольованого атома, характеризуються напрямленістю, здатні до максимального перекривання з іншими орбіталями. Фактично гібридні орбіталі розглядаються як

допоміжні моделі, що пояснюють спосіб утворення зв'язку і будови молекули. Тому теорія гібридизації не претендує на остаточне з'ясування природи хімічного зв'язку. Розглянуті приклади для атома вуглецю – це всього-на-всього три приблизних рішення рівняння Шредінгера для певної комбінації первісних атомних орбіталей. Може існувати чимало альтернативних шляхів комбінацій АО інших елементів, у тому числі і вуглецю, на зразок $p^2$, $p^3$, *spd*, *pd*, *sd*, $d^2$ тощо.

## 2.2.5. Метод молекулярних орбіталей

Молекулярно-орбітальне трактування валентності та утворення зв'язку започатковано Ф. Хундом, Дж. Леннард-Джонсоном, Р. Маліке-ном та іншими в 1927–1930 рр. Згідно з методом молекулярних орбіталей хімічний зв'язок виникає при перекриванні атомних орбіталей. Відмінність МО від АО полягає в тому, що електронні хмари існують біля ядра вже не одного атома, а біля ядер двох і більшої кількості атомів. Подібні погляди були фактично викладені ще Ленгмюром (гл. 2.1.2), який розглядав молекулу як "багатоядерний атом" і припускав, що для неї можна застосовувати принципи, які використовуються при аналізі заповнення електронних оболонок атомів.

Метод МО розглядає молекулу як єдине ціле, де електрон рухається в полі дії всіх інших ядер і електронів. Він поширює квантово-хімічні закономірності для атомів на складнішу систему – молекулу. У методі МО всі електрони в молекулі знаходяться не на атомних, а на молекулярних орбіталях і розміщуються за принципом Паулі та правилом Хунда (гл. 2.2.1). Стан молекули описується сукупністю молекулярних дво- або багатоцентрових орбіталей, кожна з яких характеризується певним набором квантових чисел. Стан електрона в молекулі визначається числами *n*, *l*, *s*, λ, і першим трьом відповідає такий самий зміст, як і для атомних орбіталей. Молекулярне квантове число λ визначає розташування МО відносно атомних ядер (просторова напрямленість) і набуває значення 0, +1, +2 і т. д. При λ = 0 молекулярна орбіталь позначається σ, при λ = +1 – π, при λ = +2 – δ тощо, тобто залежно від способу перекривання атомних орбіталей розрізняють відповідно σ-, π- і δ-зв'язки.

При утворенні молекулярних орбіталей з атомних до останніх існують певні вимоги: 1) достатня довжина радіуса для перекривання; 2) близькі значення енергії; 3) однакова (осьова) симетрія щодо лінії зв'язку між ядрами атомів.

При утворенні локалізованого зв'язку кількість атомних орбіталей, які перекриваються, дорівнює двом. Внаслідок цього виникають дві молекулярні орбіталі (2АО=2МО). Одна з них називається зв'язуючою МО (σ- або π-) і має нижчу енергію, ніж первісна АО, інакше зв'язок



би не утворився. Друга МО називається розпушуючою і позначається зірочкою (σ*- або π*-) і має вищу енергію. Можна уявити, що, знаходячись на зв'язуючій орбіталі, електрон зв'язує і утримує атоми в молекулі, рухаючись в основному між ядрами атомів. Навпаки, знаходження електронів на розпушуючій орбіталі відбувається переважно за межами між'ядерної ділянки. Це веде до зменшення ступеня їх перекривання та зменшення міцності зв'язку. Отже, для розпушуючої орбіталі характерне існування на лінії зв'язку вузлової точки (гл. 2.2.2), в якій орбітальна функція змінює знак на протилежний і електронна густина дорівнює нулю. Утворення зв'язуючої МО відбувається з виділенням енергії, а розпушуючої – з поглинанням. Як правило, обидва електрони заповнюють зв'язуючу орбіталь, а розпушуюча залишається вакантною. Утворення хімічного зв'язку між атомами водню методом МО показано на рис. 2.21. Кореляційні діаграми такого типу для простих органічних сполук наведені на рис. 2.22.

Для етану й етилену ($C_2H_4$) кількість зв'язуючих і розпушуючих орбіталей збільшується, оскільки зв'язки $\sigma_{C-H}$, $\sigma_{C-C}$ і $\pi_{C-C}$ мають різну енергію. Суміжні зв'язуюча і розпушуюча орбіталі називаються відповідно *вища зайнята молекулярна орбіталь* (ВЗМО) і *нижча вільна молекулярна орбіталь* (НВМО).

Електрони можуть переходити з ВЗМО на вищі за рівнем енергії НВМО, якщо їм надати надлишок енергії (нагрів або УФ-опромінювання).

У методі МО існує декілька способів побудови молекулярних орбіталей виходячи з атомних. Найпоширенішим є *лінійна комбінація атомних орбіталей*, або *метод ЛКАО*. При цьому залежно від знака функції атомної орбіталі Ψ молекулярна орбіталь утворюється або при додаванні двох атомних орбіталей з однаковими знаками функції Ψ, або при відніманні (знаки функції двох атомних орбіталей Ψ протилежні). У першому випадку виникає зв'язуюча МО ($+\Psi_{зв}$), а у другому – розпушуюча МО ($-\Psi_{розп}$), що скорочено виглядає як

$$+\Psi_{зв} = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2;$$
$$-\Psi_{розп} = a_3\Psi_1 - a_4\Psi_2,$$

де $\Psi_1$ і $\Psi_2$ – функції двох атомних орбіталей; $a_1$–$a_4$ – відповідні коефіцієнти, які показують частку АО в МО. Зміст додавання полягає у зростанні електронної густини в між'ядерному просторі з одночасним взаємним притяганням атомних ядер, внаслідок чого утворюється хімічний зв'язок (σ- або π-). Зміст віднімання полягає в зменшенні електронної густини між ядрами, після чого вони відштовхуються один від одного, і зв'язок не утворюється.

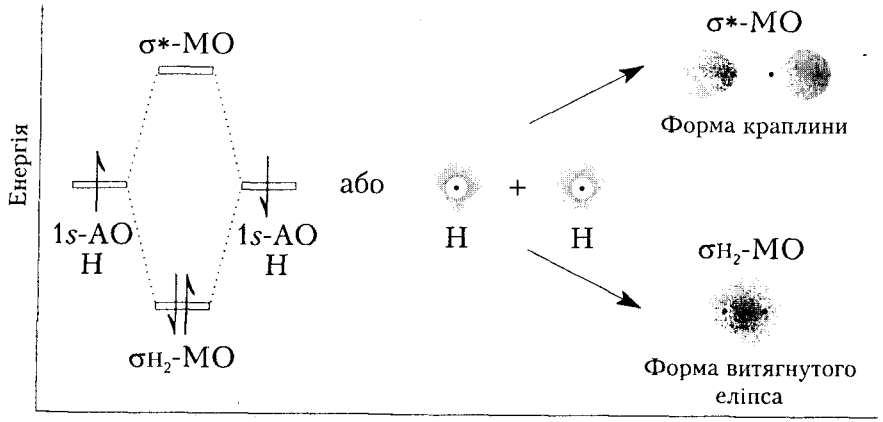



Рис. 2.21. Кореляційна діаграма утворення $H_2$.

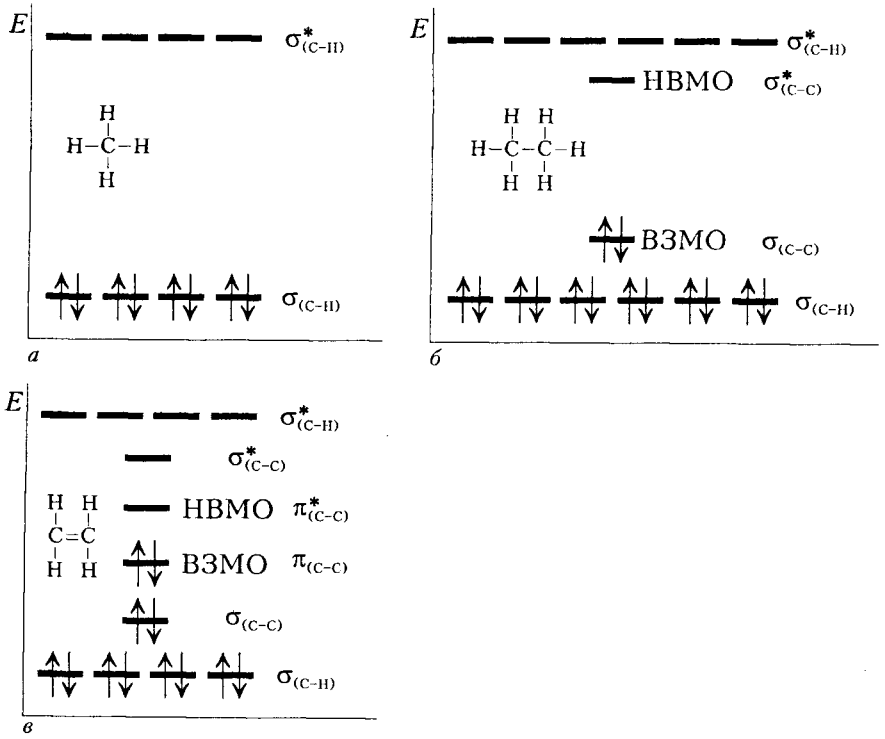



Рис. 2.22. Кореляційні діаграми:
*а* – метану $CH_4$ ; *б* – етану $C_2H_6$ ; *в* – етилену $C_2H_4$.



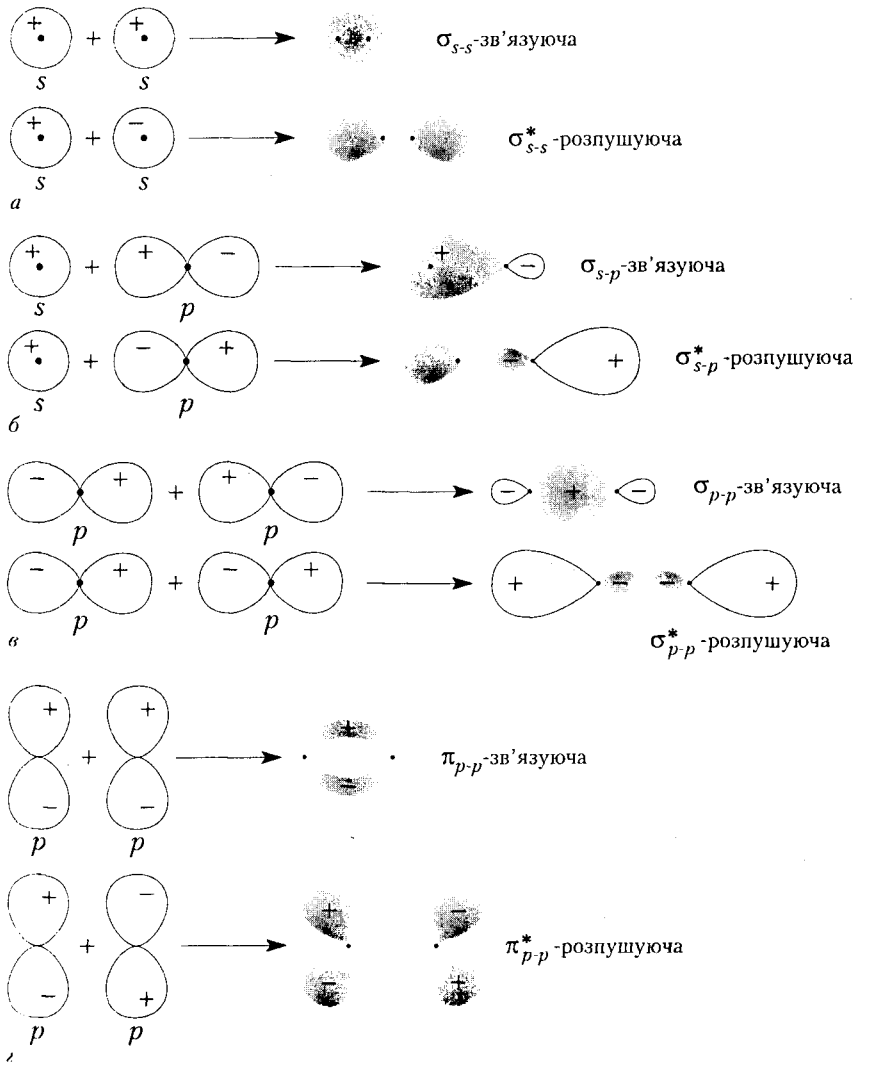



Рис. 2.23. Схеми утворення молекулярних орбіталей різних типів.

Умовне додавання або віднімання АО, яке відповідає принципам симетрії щодо лінії зв'язку, показано на схемі (рис. 2.23).

Таким чином, σ-зв'язок виникає при перекриванні відповідних орбіталей: двох *s*-електронів (*а*), одного *s*- і одного *p*-електрона (*б*), двох *p*-електронів (*в*), а також орбіталей інших конфігурацій, наприклад гібридної $sp^3$- і *s*- для метану або двох $sp^3$-гібридних для етану (рис. 2.14).

Утворенню π-зв'язку відповідає лінійна комбінація двох *p*-орбіталей (див. рис. 2.23, *г*, а також рис. 2.16, 2.17).

Важливою є інформація про заповнення зв'язуючих або розпушуючих молекулярних орбіталей. Якщо заповнені всі зв'язуючі МО – це *основний стан молекули*. При вбиранні енергії може відбуватися перехід електрона на НВМО. Молекула в такому стані збуджена, або знаходиться у *збудженому стані*. Такі електронні переходи спостерігаються в електронній спектроскопії (УФ-спектроскопії, спектроскопії у видимій області) (гл. 7.2.1.1).

При збудженні молекули, наприклад метану, відбувається електронний перехід (σ→σ*-перехід, рис. 2.24) за умови, що енергія, надана молекулі, достатня для цього.

Для ненасичених сполук у першу чергу відбувається π→π*-перехід, оскільки енергія збудження *p*-орбіталей менша, ніж енергія збудження σ-орбіталей (рис. 2.25), тобто електрони π-зв'язку рухливіші і збудливіші, ніж електрони σ-зв'язку.

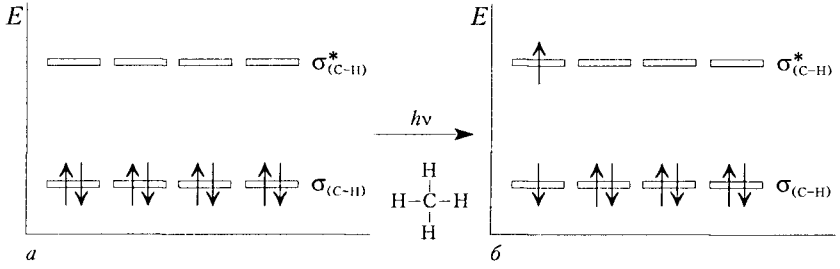



Рис. 2.24. Схема збудження та електронного переходу для $CH_4$: *а* – нормальний стан, *б* – збуджений стан.

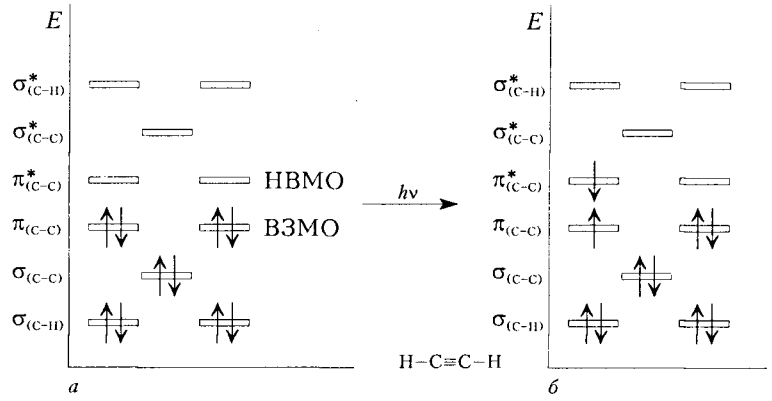



Рис. 2.25. Схема збудження та електронного переходу для ацетилену: *а* – нормальний стан, *б* – збуджений стан.



Крім вищезгаданих зв'язуючих і розпушуючих молекулярних орбіталей у молекулах сполук з гетероатомами O, N, Hal (спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, естери, аміни, галогенопохідні) існують незв'язуючі орбіталі (НЗО), на яких розташовані пари електронів. У методі ВЗ їх називають *n*-електронами. Незв'язуючі орбіталі утворюються головним чином при переході заповненої АО одного атома в молекулярну орбіталь, і її енергія практично не відрізняється від енергії первісної АО ізольованого атома. Тому утворення НЗО не впливає на стабільність молекули в цілому, і на кореляційних діаграмах вони розташовані приблизно на рівнях вихідних АО (рис. 2.26 і 7.3).

Для сполук вищезгаданої природи при збудженні характерні переходи електронів на зразок $n\rightarrow\sigma^*$- і $n\rightarrow\pi^*$-переходів (гл. 7.2.1.1). Якщо молекулі надати більшу енергію, наприклад при опромінюванні, ніж для зазначених переходів, відбувається повний відрив електрона й утворюється катіон-радикал (гл. 5.1.4). Така енергія є важливою характеристикою органічних сполук і називається *енергією іонізації* (ЕІ), яка вимірюється в електроновольтах (еВ) або кілоджоулях на моль (кДж/моль) і яку не зовсім вдало називають потенціалом іонізації.

ЕІ характеризує міцність, з якою молекула утримує найслабше зв'язаний з нею електрон. Одночасно вона є мірою енергії відповідної орбіталі електрона, переважно ВЗМО. Отже, чим міцніший зв'язок

***Енергія іонізації – мінімальна енергія, потрібна для відщеплення електрона від молекули в безмежність.***

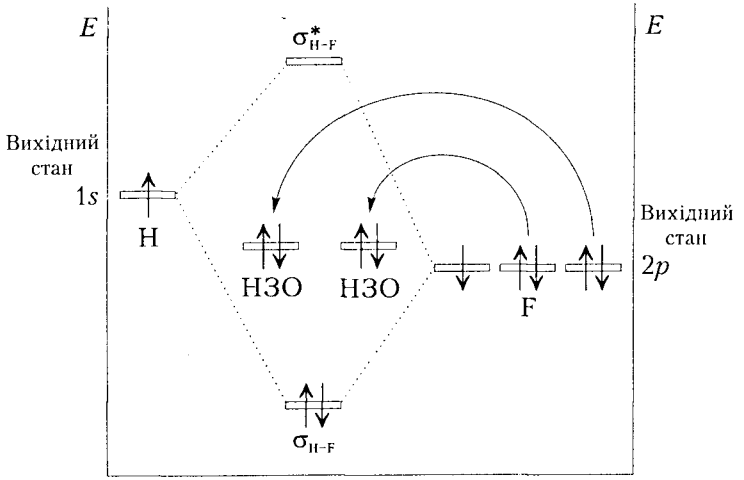



Рис. 2.26. Схема утворення молекулярних орбіталей молекули HF.

електрона з молекулою, тим вища енергія іонізації. Експериментально ЕІ вимірюють за допомогою методу електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА) (гл. 7.2.1.6). Для більшості органічних сполук значення енергії іонізації складає 9–12 еВ. Крім того, ЕІ характеризує донорні властивості молекули. Чим більше сполука має донорний характер, тим легше буде відщепити електрон від її молекули, і навпаки. При повному відриві електрона від молекули утворюється катіон-радикал $\cdot M^+$ (гл. 5.1.4), а місце вилучення електрона (конкретний зв'язок або конкретний атом) визначається енергіями існуючих зв'язків у молекулі та енергіями електронів в атомах, причому відщеплення одного електрона від зв'язуючої МО відбувається важче, ніж відщеплення від АО відповідного атома. Такий підхід застосовується при аналізі мас-спектрів органічних сполук (гл. 7.2.2).

Загалом метод МО у першому наближенні трактує хімічну реакцію між субстратом і реагентом як взаємодію (перекривання) низькорозташованої молекулярної орбіталі (НВМО) реагента і вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) або незв'язуючої молекулярної орбіталі (НЗО) субстрату.

Метод молекулярних орбіталей у цілому послідовніший, ніж метод валентних зв'язків. Він дозволяє описувати хімічний зв'язок у будь-яких молекулах, у тому числі багатоелектронний і багатоцентровий в органічних сполуках, металах, молекулах з непарною кількістю електронів – катіоні молекули водню $H_2^+$, оксиді азоту NO (II), оксиді бору BO (II), у той час як метод ВЗ пояснює лише двоелектронний і двоцентровий зв'язок між ядрами атомів і оперує, як правило, одноелектронними первісними атомними орбіталями (рис. 2.27).

Значною перевагою методу молекулярних орбіталей є застосування зв'язуючих МО для сполук з багатоцентровими зв'язками, що утворені не з двох, а з більшої кількості атомних орбіталей. Це стосується в першу чергу ненасичених спряжених дієнових і ароматичних сполук. При цьому обгрунтовуються енергетична стабільність таких зв'язків, властивості та реакційна здатність

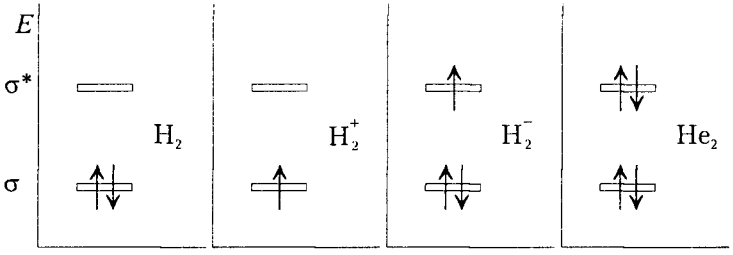



Рис. 2.27. Кореляційні діаграми молекул.



сполук з їх участю. Застосування методу МО дозволяє уникнути використання громіздких резонансних структур методу ВЗ для сполук складної будови.

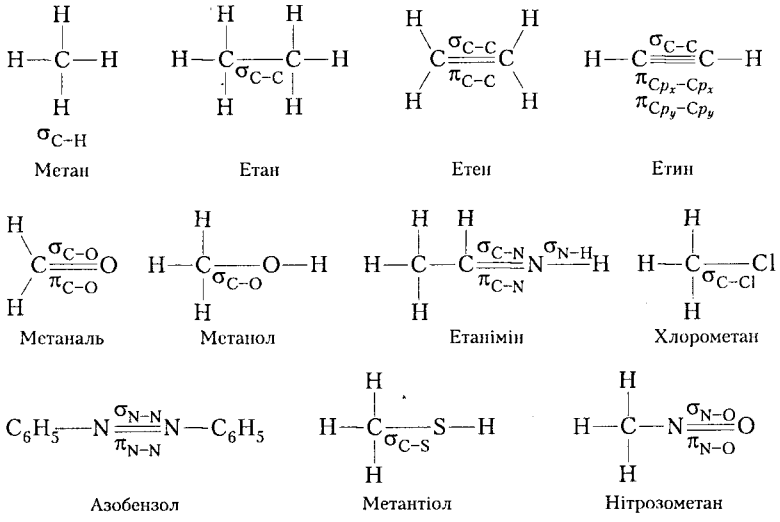
Таким чином, основна відмінність методу МО від методу ВЗ полягає в тому, що в ньому два електрони утворюють дві орбіталі зв'язку (зв'язуючу і розпушуючу) між ядрами двох і більшої кількості атомів, тоді як у методі ВЗ два електрони утворюють одну спільну орбіталь зв'язку (зв'язуючу) між ядрами двох атомів. Крім того, метод МО краще застосовувати для пояснення спектральних властивостей молекул, які пов'язані з $\sigma\rightarrow\sigma^*$-, $\pi\rightarrow\pi^*$-, $p\rightarrow\pi^*$-переходами тощо, а методом ВЗ краще описувати молекули з двоцентровими локалізованими зв'язками і користуватися для побудови граничних структур.

Для опису молекул, в яких електронна густина локалізована між двома суміжними атомами або два зв'язуючі електрони утворюють одиницю хімічного зв'язку, висновки методів МО і ВЗ збігаються. Для практичних цілей частіше використовують наочніший і зручніший метод ВЗ.

## 2.3. Основні характеристики ковалентного зв'язку

*Ковалентний зв'язок – зв'язок, утворений перекриванням електронних орбіталей і локалізований у просторі між атомами, учасниками зв'язку, з обов'язковим зменшенням енергії молекули.*

Ковалентному зв'язку відповідають σ- і π-зв'язки (гл. 2.2.4). Залежно від природи орбіталей, що утворюють зв'язок, існують різні типи σ- і π-зв'язків, які частково наведені на рис. 2.23, наприклад: $\sigma_{s-s}$, $\sigma_{s-p}$, $\sigma_{p-p}$, $\sigma_{p-d}$ і $\pi_{p-p}$, $\pi_{p-d}$, $\pi_{d-d}$ тощо. Крім того, залежно від природи атомів, що утворюють зв'язок в органічних сполуках, існують різні випадки утворення σ- і π-зв'язків:



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

*Довжина зв'язку* — відстань між ядрами атомів, які його утворили. Довжина вимірюється в нанометрах (нм), пікометрах (пм) або ангстремах(А°): 1 А° = 0,1 нм = 100 пм. Довжини основних ковалентних зв'язків наведені в табл. 2.2 і 2.3. Довжину зв'язку вимірюють за допомогою електронографії, рентгеноструктурного аналізу, спектроскопічних методів, а також розраховують теоретично.

Довжина неполярного або малополярного зв'язку $l$ приблизно дорівнює сумі ковалентних радіусів $r$ атомів, учасників зв'язку:

$$l_{A-B} = r_A + r_B.$$

Таблиця 2.2. **Довжини основних ковалентних зв'язків**

| Зв'язок | Тип зв'язків | Тип гібридизації | Довжина* $l$, нм | Сполука |
|---|---|---|---|---|
| C–C | σ | $sp^3$–$sp^3$ | 0,154 | $H_3C$–$CH_3$ |
| | | $sp^3$–$sp^2$ | 0,150 | $H_3C$–$CH$=$CH_2$ |
| | | $sp^3$–$sp$ | 0,146 | $H_3C$–$C$≡$CH$ |
| | | $sp^2$–$sp^2$ | 0,148 | $H_2C$=$HC$–$CH$=$CH_2$ |
| | | $sp^2$–$sp$ | 0,143 | $CH$≡$C$–$CH$=$CH_2$ |
| | | $sp$–$sp$ | 0,138 | $HC$≡$C$–$C$≡$CH$ |
| C=C | σ + π | $sp^2$–$sp^2$ | 0,134 | $H_2C$=$CH_2$ |
| | | $sp^2$–$sp$ | 0,131 | $H_2C$=$C$=$CH_2$ |
| | | $sp$–$sp$ | 0,128 | $H_2C$=$C$=$C$=$CH_2$ |
| C≡C | σ + π + π | $sp$–$sp$ | 0,120 | $HC$≡$CH$ |
| C–H | σ | $sp^3$–H | 0,111 | $H_3C$–**H** |
| | | $sp^2$–H | 0,110 | **H**–$CH$=$CH_2$ |
| | | $sp$–H | 0,108 | **H**–$C$≡$CH$ |
| C–O | σ | $sp^3$–O | 0,141 | $H_3C$–**O**–$CH_3$ |
| | | $sp^2$–O | 0,134 | $HC$(O)–**O**–H |
| C=O | σ + π | $sp^2$–O | 0,120 | $H_2C$=**O** |
| | | $sp$–O | 0,116 | O=$C$=**O** |
| C–N | σ | $sp^3$–N | 0,147 | $H_3C$–$NH_2$ |
| | | $sp^2$–N | 0,136 | $HC$(O)–**N**$H_2$ |
| C=N | σ + π | $sp^2$–N | 0,128 | $H_3C$–$HC$=**N**H |
| C≡N | σ + π + π | $sp$–N | 0,116 | $HC$≡**N** |
| C–S | σ | $sp^3$–S | 0,181 | $H_3C$–**S**H |
| | | $sp^2$–S | 0,175 | $H_5C_6$–**S**–$C_6H_5$ |
| C=S | σ + π | $sp$–S | 0,156 | S=$C$=**S** |

*Дж.Марч. Органическая химия. В 4-х т. Т.1.– М.: Мир, 1987.– 381 с. Значення $l$ може трохи відрізнятися від наведених в інших джерелах, що викликано застосуванням для вимірів різних методів, які дають неоднакові значення.



Таблиця 2.3. **Довжини основних ковалентних зв'язків C–Hal**

| Галоген | Тип гібридизації атома вуглецю | Довжина* $l$, нм | Сполука |
|---|---|---|---|
| F | $sp^3$ | 0,138 | $H_3C$–F |
| | $sp^2$ | 0,135 | $H_3C$–$CO$–F |
| | $sp$ | 0,127 | $CH_3$–$C$≡$C$–F |
| Cl | $sp^3$ | 0,178 | $H_3C$–Cl |
| | $sp^2$ | 0,173 | $CH_3$–$CO$–Cl |
| | $sp$ | 0,163 | $CH_3$–$C$≡$C$–Cl |
| Br | $sp^3$ | 0,194 | $H_3C$–Br |
| | $sp^2$ | 0,185 | $H_2C$=$CH$–Br |
| | $sp$ | 0,179 | $HC$≡$C$–Br |
| I | $sp^3$ | 0,214 | $H_3C$–I |
| | $sp^2$ | 0,203 | $CH_2$=$CH$–I |
| | $sp$ | 0,199 | $HC$≡$C$–I |

Для сильнополярних зв'язків довжина $l$ менша, ніж сума відповідних ковалентних радіусів:

$$l_{A-B} = r_A + r_B - 0{,}09(\chi_A - \chi_B),$$

де $\chi_A$ і $\chi_B$ – значення електронегативності елементів А і В.

Значення $r$ для кожного елемента залежить головним чином від заряду ядра або порядкового номера елемента, кратності зв'язку та його полярності, наприклад:

| Елемент | C($sp^3$) | C($sp^2$) | C($sp$) | N | O | F | H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$, нм | 0,077 | 0,067 | 0,060 | 0,070 | 0,066 | 0,064 | 0,033–0,037 |

Загалом довжина зв'язку $l$ залежить від радіусів атомів, що його утворюють, їх електронегативності, стеричного впливу замісників біля зв'язку, його полярності та локалізованості і головним чином від типу гібридизації атомів. Із збільшенням частки $s$-АО в гібридній орбіталі або ненасиченості (кратності) довжина зв'язку зменшується.

*Енергія зв'язку* належить до одного з фундаментальних понять у теорії хімічного зв'язку:

$$\underset{\text{Молекула}}{A–B} \rightleftharpoons \underset{\text{Радикали (атоми)}}{A + B}$$

Енергію зв'язку вимірюють у кілоджоулях на моль або кілокалоріях на моль (1 кДж = 4,187 ккал).

Енергія хімічного зв'язку є мірою його міцності та змінюється в широких межах залежно від природи від 2–20 кДж/моль для водневих зв'язків до 1000–1050 кДж/моль для міцних іонних. Для органічних

сполук з ковалентними зв'язками енергії коливаються в межах 220–500 кДж/моль.

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

*Енергію дисоціації*, або *ентальпію дисоціації*, зв'язку A-B позначають $D$, і вона дорівнює різниці між ентальпіями утворення в газовій фазі атомів A, B і ентальпією утворення молекули A–B:

$$D = \Delta_f H^\circ_A + \Delta_f H^\circ_B - \Delta_f H_{AB},$$

де $\Delta_f H^\circ$ — ентальпії утворення A, B і AB з простих речовин (вуглець у вигляді графіту, газоподібний водень тощо) за стандартних умов.

Енергію дисоціації зв'язку $D$ визначають за допомогою масспектроскопії, фотоелектронної спектроскопії ЕСХА (гл. 7.2.1.6 і 7.2.2).

Для молекул A–B значення *ентальпії атомізації* $\Delta_f H$ і *ентальпії дисоціації* однакові за модулем, але протилежні за знаком:

$$\Delta_f H = -\Delta_{дис} H = \Delta_{ат} H$$

З другого боку, ентальпія атомізації дорівнює сумі енергій всіх зв'язків у молекулі, але з протилежним знаком. Наприклад, для складніших молекул на зразок $AB_n$ з декількома ($n$) однаковими зв'язками A–B розрізняють енергію дисоціації одного зв'язку $D$ та середнє значення енергії цього зв'язку в молекулі $E$:

$$-\Delta_{ат} H = \Sigma D_n$$

$$E = \frac{\Sigma D_n}{n}$$

Так, для метану повна енергія дисоціації $\Sigma D_n$, або ентальпія атомізації $-\Delta_{ат} H$ (відповідні перетворення $CH_4 \rightarrow C + H + H + H + H$) складає 1642,8 кДж/моль, тоді середнє значення енергії одного зв'язку C–H ($E_{C-H}$) дорівнює 1642,8/4 = 410,7 кДж/моль. Експериментально ж визначена енергія дисоціації $D_{CH_3-H}$ становить приблизно 425 кДж/моль. Такий незбіг значень енергії одного конкретного зв'язку та її усередненого значення в молекулі пов'язаний з тим, що при дисоціації зв'язків відбувається зміна електронного та ядерного станів самої молекули, завдяки чому змінюється енергія взаємодії залишкових атомів між собою.

Часто використовують термін *загальна енергія зв'язку* $E$ між двома атомами, яка оцінює енергію всіх існуючих типів зв'язків, наприклад енергію зв'язку C=O, C≡C, C≡N тощо.

Значення $E$ розраховують шляхом підсумовування значень $D$ всіх однотипових зв'язків з подальшим поділом на їх кількість



або здебільшого за результатами згоряння органічних сполук у калориметричних приладах згідно з законом Г. Гесса.

У табл. 2.4 наведені значення енергії деяких ковалентних зв'язків для конкретних сполук і для їх відповідних аналогів. Вони вимірювалися різними методами і розраховувалися на основі значень ентальпій утворення атомів органічних сполук, а також енергій дисоціації двоатомних молекул.

З табл. 2.4 виходить, що енергія зв'язку залежить головним чином від природи атомів, їх електронегативності і способу гібридизації. Так, для зв'язків між атомами вуглецю (карбону) із збільшенням кратності зв'язку або частки *s*-АО в гібридній орбіталі міцність зв'язку зростає:

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

Таблиця 2.4. **Значення енергій деяких ковалентних зв'язків* при 298 К**

| Тип зв'язку | Діапазон, кДж/моль | *E*, кДж/моль | |
|---|---|---|---|
| C–C | 330–360 | 331,2 | $H_3C-CH_3$ |
| C=C | 590–640 | 591,6 | $H_2C=CH_2$ |
| C≡C | 810–840 | 813,9 | HC≡CH |
| C–H | 402–455 | 425 | $H_3C-H$ |
| C–O | 350–381 | 376,8 | $H_3C-OH$ |
| C=O | 680–760 | 686,7 | $H_2C=O$ |
| C–N | 270–314 | 278,4 | $H_3C-NH_2$ |
| C=N | 598–616 | 443,5 | SC=NH |
| C≡N | 650–896 | 647 | $CH_3C\equiv N$ |
| C–S | 260–276 | 267,9 | $H_3CH_2C-SH$ |
| C–F | 441–460 | 452 | $H_3C-F$ |
| C–Cl | 328–350 | 347 | $H_3C-Cl$ |
| C–Br | 276–299 | 293 | $H_3C-Br$ |
| C–I | 217–240 | 222 | $H_3C-I$ |
| O–H | 330–465 | 338 | $H_3CO-H$ |
| N–H | 360–408 | 365,4 | $CH_3NH-H$ |
| S–H | 340–370 | 366 | $CH_3S-H$ |

*У таблиці використані значення з книги: Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев и др.– М.: Наука, 1974.– С.351.

При цьому вплив природи атомів, учасників зв'язку, на його міцність багатоплановіший. Так, для зв'язку C–Hal зі збільшенням радіуса галогену міцність зменшується в ряду $E_{C-F} > E_{C-Cl} > E_{C-Br} > E_{C-I}$, а для зв'язку C–X (X – атоми II періоду) змінюється в ряду $E_{C-N} < E_{C-O} < E_{C-F}$, тобто міцність зростає зі збільшенням значень електронегативності атомів.

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

*Просторова напрямленість* зв'язків характеризує їх взаємну орієнтацію і в цілому визначає конфігурацію молекул. Відомо, що всі орбіталі мають певну конфігурацію у просторі. Внаслідок цього ковалентні зв'язки, що утворюються за допомогою орбіталей, також характеризуються певною просторовою напрямленістю і визначають конфігурацію молекул у цілому. Між собою хімічні зв'язки утворюють *валентні кути*, тобто кути між уявними лініями, що проходять крізь ядра атомів, учасників зв'язку, або між двома напрямками зв'язків, що мають спільний атом. Валентний кут залежить головним чином від типу гібридизації атомів, що його утворюють, та від кулонівських сил відштовхування. Наприклад, у метані, зв'язки якого утворені $sp^3$-гібридними орбіталями атома вуглецю, молекула набуває тетраедричної конфігурації з кутом 109°28′ (рис. 2.14). Доцільно розглянути конфігурації таких сполук, як аміак $NH_3$, вода $H_2O$ та метан $CH_4$ (рис. 2.28).

У всіх цих сполуках центральний атом знаходиться в стані $sp^3$-гібридизації, хоча не всі гібридні орбіталі утворюють зв'язки з іншими атомами. Умовно всім трьом сполукам можна надати тетраедричну будову. Тоді для аміаку четвертої вершини тетраедра фактично немає, але туди спрямована вільна пара електронів (*n*-електрони), яка дозволяє

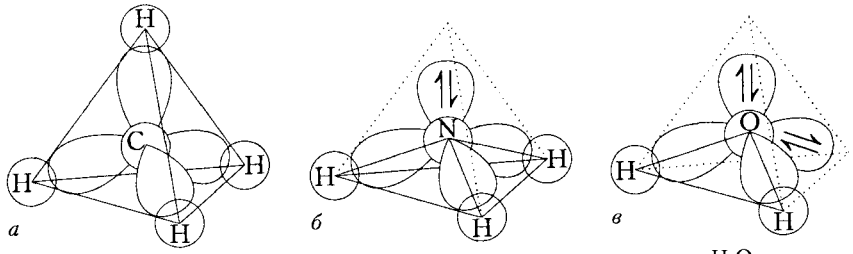



Рис. 2.28. Форми конфігурації сполук:
*а* – тетраедрична; *б* – пірамідальна; *в* – кутова.



трактувати таку будову як "псевдотетраедричну". Частіше вважають, що молекула $NH_3$ набуває пірамідальну будову, для якої атом азоту (нітрогену) розташований у вершині піраміди. Відхилення кута 107,3° від 109°28′ пояснюється тим, що орбіталь неподілених електронів дещо скорочена (сплющена) і тому займає відповідно більший об'єм. Це викликає зростання її здатності відштовхувати від себе інші електронні пари (зв'язки). При цьому зв'язки N–H, так би мовити, "туляться" один до одного, а кут H–N–H зменшується до 107,3°.

Для іншої молекули (води) існують дві пари неподілених електронів, які спрямовані в напрямку кутів тетраедра ("псевдотетраедрична" будова), хоча реальна конфігурація молекули – кутова. За аналогією з аміаком, дві пари *n*-електронів електростатично "тиснуть" на зв'язки O–H, у результаті чого кут між ними зменшується до 104,5°. На рис. 2.29 показано, як орбіталі з *n*-електронами відштовхують одна одну й орбіталі зв'язку O–H. Унаслідок такого відштовхування кут H–O–H зменшується, а кут між орбіталями *n*-електронів збільшується. Наведене пояснення вимагає $sp^3$-гібридного стану для азоту і кисню. Вважається, що N і O знаходяться у стані $sp^3$-гібридизації, але з різною часткою *p*-АО або *s*-АО, і в ряду $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$ посилюється *p*-характер гібридних орбіталей. Вони вже не мають суто $sp^3$-гібридного характеру, і кут між зв'язками визначається кулонівським відштовхуванням між електронами орбіталей. Орбіталі, утворені за допомогою нецілочисельної гібридизації *s*- і *p*-АО (співвідношення показників степеня (*x*, *y*) у виразі $s^x p^y$ не цілочисельні), називаються нееквівалентними на відміну від раніше розглянутих еквівалентних гібридних орбіталей $s^1p^3$, $s^1p^2$ і $s^1p^1$.

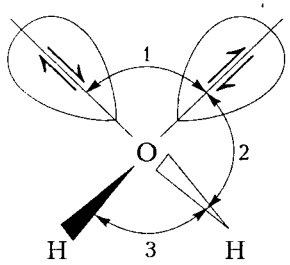
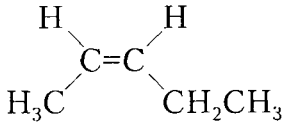



Рис. 2.29. Зростання відштовхування:
1 > 2 > 3.

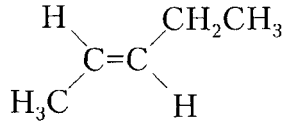
На напрямленість зв'язків впливає електронегативність атомів, учасників зв'язку. Наприклад, у дихлорометані $CH_2Cl_2$ кут між атомами Cl–C–Cl складає 112°, а не 109° внаслідок посиленого відштовхування зв'язків C–Cl, що приводить до деформації валентного кута і молекули в цілому.

Для стану $sp^2$-гібридизації атома вуглецю характерні зміна валентного кута і плоска будова з перпендикулярним положенням π-зв'язку до площини σ-зв'язків (гл. 2.2.4). Таке положення π-зв'язку не дає змоги атомам або групам атомів вільно обертатися довкола подвійного зв'язку C=C, оскільки латеральне перекривання *p*-орбіталей при його утворенні ефективно відбувається як над, так і під площиною, в якій розташовані σ-зв'язки. Це формує конфігурацію молекули у вигляді *цис-* або *транс*-ізомерів (рис. 2.16). Така просторова напрямленість зв'язків викликає появу геометричної ізомерії (гл. 4.3).

Наприклад, вуглеводень 2-пентен існує у вигляді двох ізомерів, які не здатні за нормальних умов перетворюватись один в одного без розриву π-зв'язку:



*цис*-2-Пентен

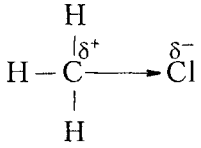


*транс*-2-Пентен

*Полярність* і *поляризовність зв'язку.* При утворенні зв'язку з двох однакових атомів його електронна хмара рівномірно розподілена між ядрами атомів. Такий ковалентний зв'язок називається неполярним. При сполученні двох різних атомів здебільшого утворюється зв'язок з нерівномірним розподілом електронної хмари внаслідок її зміщення до електронегативнішого атома. Такий ковалентний зв'язок називається полярним. При цьому на атомах зв'язку виникають ефективні часткові заряди δ±. Так, у молекулі хлорометану зв'язок C–Cl полярний, оскільки атом хлору має більшу електронегативність, ніж атом вуглецю:

***Полярність зв'язку*** *— зміщення електронної хмари зв'язку до одного з атомів завдяки їх різній електронегативності.*

***Електронегативність*** *— здатність атома або групи атомів притягувати до себе електрон (електрони).*



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

Значення електронегативності для елементів, обчислене за Л. Полінгом, збільшується в періодичній системі в напрямку верхнього правого кута. Для елементів 2-го періоду за шкалою Л. Полінга значення електронегативності складають (табл. 26.1):

| B | C | N | O | F | H |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,9 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 2,1 |

Максимальну електронегативність (4,0) проявляє флуор F.



При утворенні зв'язку між атомами елементів, значення електронегативності яких сильно розрізняються, наприклад $E_A >> E_B$, електронна хмара зміщується до атома А так, що у зв'язку А–В виникають риси іонного зв'язку. При цьому зростає частка іонної складової зв'язку А–В і одночасно зменшується частка ковалентної складової. Тоді зв'язок між атомами А і В може бути показаний у вигляді іонної пари $A^-{\cdot}B^+$. Більшість ковалентних зв'язків по суті проміжні між іонними і ковалентними. Межа між ними умовна, а їх природа за фізичним змістом однакова. За міру іонності зв'язку використовують *ступінь іонності ковалентного зв'язку* (%). У табл. 2.5 наведені деякі значення цього показника. Збільшення різниці значень електронегативності вуглець–метал викликає зростання ступеня іонності. Для зв'язку, наприклад, С–К характерне те, що він на 51% складається з іонної і на 49% з ковалентної складових. Сполуки вуглецю з неметалами також проявляють полярність і певною мірою іонність.

Електронегативність одного і того самого елемента залежить від стану валентних електронів (типу гібридизації). Для вуглецю значення *E* становить 2,5 ($sp^3$), 2,75 ($sp^2$) і 3,2 ($sp$), а для азоту – 3,51 ($sp^3$), 3,74 ($sp^2$) і 4,40 ($sp$). Прослідковується чітка закономірність зростання частки *s*-АО в гібридній орбіталі із збільшенням електронегативності елемента.

Електронегативність проявляють не тільки окремі елементи, але й групи атомів (табл. 2.6).

*Полярність зв'язку* оцінюють за допомогою дипольних моментів (μ) у сполуках. Одиниці виміру дипольного моменту дебай (D) або кулон·метр (Кл·м), 1 D = 3,33·10$^{-30}$ Кл·м. Значення диполів для сполук іонного типу становить приблизно 4–11, а для ковалентних – 0–4 D (гл. 7.2).

Полярність окремих зв'язків викликає часткову полярність молекули в цілому, а це впливає на її фізико-хімічні властивості. Так, полярні речовини, на відміну від неполярних, краще розчиняються в полярних розчинниках, у багатьох випадках мають вищі температури кипіння і топлення по відношенню до неполярних, легше реагують за іонним механізмом. Розрізняють статичну

Таблиця 2.5. **Характер зв'язку С–метал (*E* вуглецю 2,5)**

| Метал | K | Na | Li | Ca | Mg | Al | Zn | Sn | Pb | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Електронегативність металу | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 1,2 | 1,5 | 1,6 | 1,8 | 1,8 | 1,9 |
| Ступінь іонності зв'язку С–М,% | 51 | 47 | 43 | 43 | 35 | 22 | 18 | 12 | 12 | 9 |

Таблиця 2.6. **Електронегативність (*E*) груп атомів**

| Групи атомів | $-C\equiv N$ | $-C\equiv CH$ | $-C(=O)-OH$ | $-C(=O)-H$ | $-CH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *E* | 3,2–3,46 | 3,1–3,3 | 2,9–3,15 | 2,8–2,9 | 2,3–2,5 |
| Групи атомів | $-CH_2CH_3$ | $-CH_2Cl$ | $-CHCl_2$ | $-CF_3$ | $-CCl_3$ |
| *E* | 2,5–2,6 | 2,54 | 2,6 | 3,0–3,46 | 2,6–2,9 |
| Групи атомів | $-CBr_3$ | $-CI_3$ | $-C_6H_5$ | $CH_2=CH-$ | $-NO_2$ |
| *E* | 2,56–2,72 | 2,6 | 2,7–2,8 | 2,9 | 3,2–3,4 |
| Групи атомів | $-NH_2$ | $-OH$ | $-PH_2$ | $-N\cong C$ | $-SCN$ |
| *E* | 3,0 | 3,5 | 2,2 | 3,3 | 2,8 |

та динамічну полярність. Полярність зв'язку, зумовлена електронегативністю атомів, називається *статичною*. Існує ще *динамічна полярність*, або *поляризовність*, пов'язана з виникненням полярних центрів під впливом реагентів, розчинників, каталізаторів. До поляризовності схильні зв'язки з відносно високою рухливістю своїх зовнішніх електронних хмар. У першу чергу це π-зв'язки, елементи з великим атомним радіусом. Полярність зв'язку та його поляризовність зв'язані між собою певним чином: чим полярніший зв'язок, тим менше він здатний до поляризовності; поляризовність π-зв'язків більша, ніж σ-зв'язків; вплив її на перебіг хімічної реакції більший, ніж полярності. Полярність і поляризовність можуть змінюватись у зворотних напрямках. Так, для наведеного ряду галогенопохідних полярність зменшується зліва направо, а поляризовність, навпаки, зростає і найвищою є для С–І-зв'язку:

*Поляризовність зв'язку — це зміна розподілу його електронної густини (здатність до поляризації) під дією зовнішніх чинників (реагентів, розчинників, каталізаторів).*



$$\overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{F} > \overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{Cl} > \overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{Br} > \overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{I}$$

Отже, зі збільшенням атомного радіуса елемента здатність його зовнішніх електронних хмар до деформації (поляризовності) зростає. У цілому на реакційну здатність зв'язків більший вплив справляє динамічна полярність, а не статична.

## 2.4. Делокалізований зв'язок

Розглянутий у попередніх розділах хімічний зв'язок (гл. 2.2.3) характеризується певною локалізацією електронної густини в між'ядерному просторі і утворюється при перекриванні відповідних орбіталей. Зв'язок має певні параметри (довжина, валентні кути, енергія, дипольні моменти) і знаходиться в молекулі між двома атомами ("локалізовано або імпульсно тремтить" між двома атомами). Зв'язок такого типу називається *локалізованим* і позначається рискою в структурах Льюїса.

*Локалізований (двоцентровий) зв'язок — зв'язок між двома атомами, якому відповідають цілочисельні значення порядку зв'язку (кратності).*

Але існують випадки, особливо для ненасичених спряжених (гл. 11.2), елементорганічних π-комплексних (гл. 26.3), ароматичних (гл. 28) сполук, коли відбувається перерозподіл електронної густини і характер зв'язку змінюється. Внаслідок цього зв'язуюча орбіталь належить вже не двом атомам, а охоплює три ядра і більше, фактично делокалізуючись (розосереджуючись) між атомами. Таку делокалізацію зв'язків ще називають вирівнюванням, і вона енергетично завжди вигідна. Зв'язки даного типу називаються *делокалізованими*. У першу чергу це стосується сполук, біля подвійних зв'язків яких розміщені певні замісники. Так, у 1926–1933 рр. К. Інгольд встановив невідповідність реакційної здатності похідних етенаміну їх класичним електронним структурам. Для згаданих етенамінів розподіл електронної густини можна відобразити структурами 1–3:

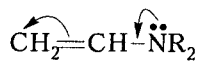
*Делокалізований (багатоцентровий) зв'язок — зв'язок у ненасичених сполуках, в якому існує перерозподіл валентних електронів між атомами, кількість яких більша ніж два.*

$$\underset{1}{CH_2{=}CH-\ddot{N}R_2} \qquad \underset{2}{\overset{\ominus\quad\oplus}{CH_2-CH-NR_2}} \qquad \underset{3}{\ddot{C}H_2-CH=\overset{\oplus}{N}R_2}$$

Реально їх хімічним властивостям відповідає структура 2 (мезомерна структура). Вона є проміжною між двома граничними структурами 1 і 3. Для наведених формул π-електрони локалізовані

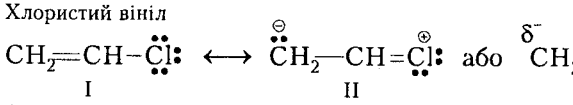
вже не між двома атомами вуглецю або вуглецю та азоту (C=C або C=N), а між трьома: >C=C=N<, тобто електрони делокалізовані.

Таке пояснення реакційної здатності виходить з мезомерних (від грецьк. *mesos* – середній, *meros* – частка) поглядів на будову молекул. Відхилення реальної будови молекул від класичного позначення зобов'язане існуванню мезомерії – можливості реалізації декількох структурних формул для конкретної молекули. Напрямок зміщення електронів (їх спряження) позначається вигнутими стрілками ↷ або ↶, які показують зміщення електронної густини в певному напрямку, наприклад для згаданого етенаміну:

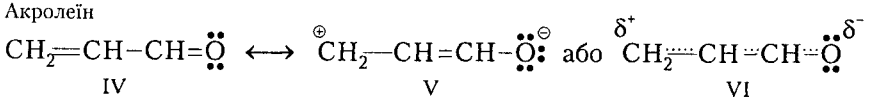


Концепція мезомерії з часом увійшла як складова частина до теорії резонансу (гл. 2.2.3), нею користуються дотепер при розгляді реакційної здатності і розподілу електронної густини в молекулах. Наведемо приклади розподілу електронної густини у деяких сполуках:

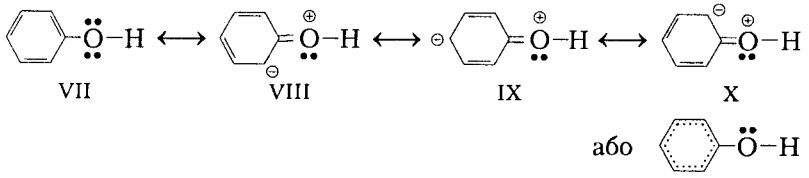
Хлористий вініл



Акролеїн



Фенол



Наведена делокалізація р-зв'язків називається мезомерією (гл. 3.2), або спряженням (позначається *C* від англ. *conjugation* – спряження), або резонансом (позначається *R*). Будова ненасичених сполук може позначатися за допомогою як мезомерних структур I, IV, VII, так і граничних II, V, VIII, IX, X (гл. 2.2.3). Вважають, що формули III, VI і XI відповідають максимальному наближенню до реальної будови молекул. Але як прості і достатньо показові частіше вживають мезомерні формули на зразок I, IV, VII.

Делокалізація зв'язків позначається на їх окремих характеристиках. Так, з'являються нецілочисельні порядки зв'язку, змінюється розподіл густини електронів і зарядів на атомах, індекс вільної валентності.



Значення перелічених параметрів наближено розраховують методом молекулярних орбіталей і відтак будують молекулярні діаграми (рис. 2.30). Найважливішими характеристиками делокалізованих зв'язків вважаються *порядок зв'язку* та індекс *вільної валентності*.

Порядок зв'язку *P* характеризує його довжину, міцність і реакційну здатність (позначається відповідним чисельним значенням над зв'язком).

Індекс вільної валентності – емпіричний параметр, який характеризує здатність сполуки з подвійним зв'язком брати участь у реакціях приєднання (позначається стрілкою ↑ над відповідним атомом).

Порядок зв'язку розраховують за допомогою підсумовування добутків коефіцієнтів $a_1$ і $a_2$ (метод ЛКАО, гл. 2.2.5) на кількість електронів ($n$), які розташовані на орбіталі: $P = \Sigma n a_1 a_2$. Так, порядок $\sigma_{C-C}$-зв'язку в етані $CH_3-CH_3$ дорівнює одиниці: $P = 2\cdot(1/\sqrt{2})\cdot(1/\sqrt{2}) = 1$. Аналогічно порядок окремого π-зв'язку в етилені відповідає одиниці. Загальний порядок подвійного зв'язку для етилену $CH_2=CH_2$ дорівнює двом ($\sigma_{C-C}= 1$ і $\pi_{C-C}= 1$), а для ацетилену HC≡CH – трьом ($\sigma_{C-C}= 1$ і $2\pi_{C-C}= 2$).

Таким чином, загальний порядок зв'язку C–C в етані, етилені та ацетилені дорівнює одному, двом і трьом відповідно, що збігається з класичними уявленнями про одинарний, подвійний і потрійний зв'язок у цих сполуках.

Для бензолу порядок зв'язку розраховують, виходячи із залежності відомих довжин простих, подвійних і потрійних зв'язків відповідно для етану, етилену та ацетилену (табл. 2.2) та їх порядку (рис. 2.31).

Визначений з рис. 2.31 порядок зв'язку для бензолу дорівнює 1,667 (зв'язок $\sigma_{C-C}= 1$ і зв'язок $\pi_{C-C}= 0{,}667$). Отже, в бензолі порядок зв'язку менший, ніж в етилені, але більший, ніж в етані. Значення 0,667

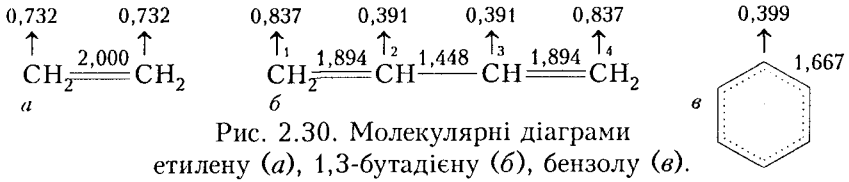


Рис. 2.30. Молекулярні діаграми етилену (*а*), 1,3-бутадієну (*б*), бензолу (*в*).

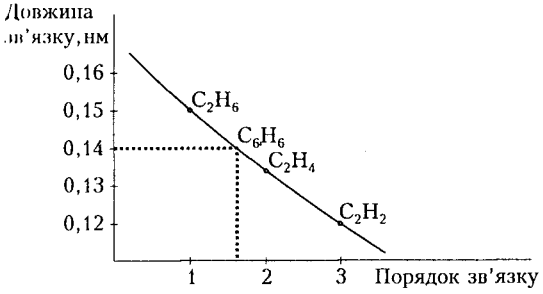
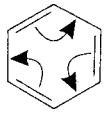


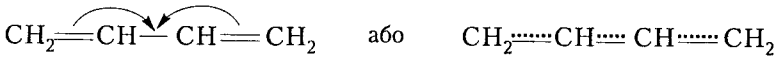
Рис. 2.31. Залежність довжини зв'язку від порядку зв'язку.

π-складової загального порядку для бензолу характеризує часткову делокалізацію подвійного зв'язку. Така делокалізація може бути проілюстрована відповідною мезомерною будовою (гл. 28.):



Крім мезомерних користуються ще резонансними структурами (гл. 2.2.3), які також відображають процес делокалізації зв'язку.

Аналогічні закономірності існують для 1,3-бутадієну. Для його зв'язків С1–С2 і С3–С4 порядок складає 1,894, а для зв'язку С2–С3 –1,448. При цьому порядок зв'язку С2–С3 більший, ніж в етані. Поява π-складової (0,448) означає проявлення в одинарному зв'язку рис подвійного внаслідок делокалізації електронної густини за всією довжиною молекули:




Індекс вільної валентності в бензолі на кожному атомі вуглецю однаковий і дорівнює майже 0,40, але це менше, ніж в етилені. Отже, за однакових умов бензол може вступати в реакції приєднання, але з меншою швидкістю, ніж етилен. Індекси вільної валентності не слід плутати з ефективними зарядами на атомах δ±.

Для бутадієну індекси вільної валентності свідчать про більшу електронну густину на С1 і С4-атомах порівняно з С2 і С3, а тому кінцеві атоми вуглецю здатніші вступати у реакції приєднання, ніж середні С2 і С3.

Таким чином, на підставі наведеного матеріалу можна відповісти на питання, чому взагалі утворюються хімічні зв'язки і чим вони відрізняються один від одного.

Хімічні зв'язки утворюються тому, що:

1) при зближенні атомів їх потенційна енергія знижується, оскільки електрони можуть знаходитись одночасно біля двох або більше ядер;

2) валентні орбіталі атомів, учасників зв'язку, повинні бути незаповненими або частково (наполовину) заповненими;

3) кожний атом доти здатен утворювати зв'язок, поки в нього буде хоча б одна повністю незаповнена орбіталь, яка може утворювати зв'язок;

4) коли два атоми мають різну електронегативність, виникає полярний зв'язок з ефективними частковими зарядами на них;

5) енергія зв'язку залежить від природи атомів, які його утворюють, їх електронегативності та способу гібридизації.

# Глава 3. Взаємний вплив атомів у молекулі

Існуючі в молекулах атоми або замісники електростатично впливають один на одного з відповідним перерозподілом (зміщенням) електронної густини. Такий взаємний вплив у статичних умовах (до реакції) визначає основні характеристики ковалентного зв'язку (полярність, довжину, напрямленість). У динамічних умовах (під час реакції) також може відбуватися частковий перерозподіл вже існуючої електронної густини. Це викликає зміну сталих параметрів зв'язку, особливо полярності, а внаслідок цього і реакційної здатності молекули в цілому.

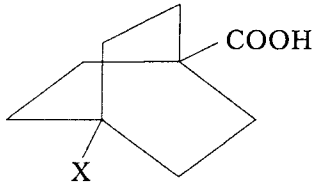
Таким чином, замісники, які містяться в молекулі, можуть суттєво впливати на характер розподілу в ній електронної густини. Передача електронного впливу шляхом зміщення електронної густини найчастіше відбувається за σ- і π-зв'язками і називаються *електронними ефектами.*

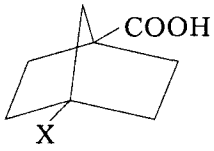
Вважають, що електронні ефекти існують окремо залежно від типу зв'язку. У разі поляризації σ-зв'язків ефекти називаються індукційними (*I*-ефектами), а при поляризації π-зв'язків – мезомерними (*M*-ефектами) або ефектами спряження (*C*-ефектами). Таке розмежування умовне і не повне, але допомагає класифікувати взаємний вплив атомів у молекулі. Реальна картина розподілу електронної густини складніша, часто ці ефекти існують одночасно. У деяких випадках дія електронних ефектів ускладнюється стеричними чинниками, ефектом поля тощо.

## 3.1. Індукційний ефект

Поява індукційного ефекту зумовлена різною електронегативністю атомів, учасників зв'язку. Але для іонного або сильнополярного ковалентного зв'язку дія електронного ефекту можлива не лише завдяки індукційному ефекту, але й внаслідок *ефекту поля* (*F*). Дія ефекту поля пов'язана з тим, що навколо іонів або сильнополярних зв'язків (диполів) утворюється електричне поле, яке діє як уздовж σ-зв'язків, так і в навколишньому просторі на суміжні фрагменти молекули. Цей вплив залежить від конфігурації і

конформації суміжних (сусідніх) груп атомів (фрагментів), тобто від їх просторового розташування. Доказ існування ефекту поля був отриманий на прикладі порівняння констант дисоціації заміщених біцикло[2.2.2]октан- і біцикло[2.2.1]гептанкарбонових кислот:




X – алкіли, галогени, триалкіламонієві катіони тощо

Для таких кислот донорний або акцепторний вплив замісника *X* на дисоціацію карбоксильної групи через відповідно п'ять або чотири атоми вуглецю за індукційним механізмом передаватися не може. Існуючий вплив замісника обгрунтовується лише передачею його через простір.

Аналогічно на користь існування ефекту поля вказує порівняння визначених у водному розчині етанолу констант дисоціації ($pK_a$) таких заміщених карбонових кислот:

$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH$ $\quad pK_a = 2{,}93$

$(CH_3)_3\overset{+}{N}-(CH_2)_2-COOH$ $\quad pK_a = 4{,}16$

$(CH_3)_3\overset{+}{N}-(CH_2)_3-COOH$ $\quad pK_a = 4{,}96$

Значення показника кислотності свідчать, що вплив електроноакцепторної триметиламонієвої групи залежить лише від її відстані до карбоксильної і при двох або трьох проміжних метиленових групах передається тільки через простір. Вважають, що ефект поля, на відміну від індукційного ефекту, відіграє певну роль, починаючи вже з віддалення замісника на два σ-зв'язки.

Розмежувати *I*- та *F*-ефекти практично неможливо, разом їх називають *полярним ефектом*, тобто індукційний ефект та ефект поля є складовими загального полярного ефекту. Часто ефектом поля нехтують і розглядають лише індукційний, приписуючи йому всі зміщення, які відбуваються за σ-зв'язками. Дійсно, на близьких відстанях від замісника (один або два атоми ланцюга молекули) проявлення *I*- та *F*-ефектів розрізнити неможливо. Але дія *I*-ефекту швидко затухає за ланцюгом молекули і вже після третього або

*Індукційний ефект — передача електронного впливу при поляризації σ-зв'язків внаслідок різної електронегативності атомів, учасників зв'язку.*

*Ефект поля — передача електронного впливу дією електростатичних сил іонного або сильнополярного зв'язку через простір.*

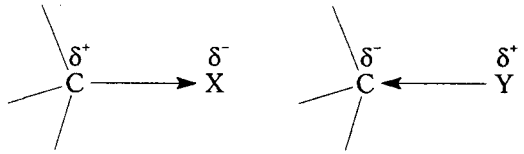


четвертого атома вуглецю практично не відчувається. Якщо при цьому в молекулі відбувається електронне зміщення, то його можна пояснити лише наявністю ефекту поля.

Таким чином, загальний полярний ефект складається з індукційного ефекту та ефекту поля. Яку частку кожного з них включає полярний ефект і що переважає – питання остаточно не вирішене. Але існують докази того, що в деяких випадках внесок ефекту поля вагоміший, ніж індукційного.

З метою спрощення замість терміна "полярний ефект" будемо вживати термін "індукційний ефект", пам'ятаючи, що бувають випадки з переважаючою дією ефекту поля і реально вищезгадані ефекти проявляються одночасно.

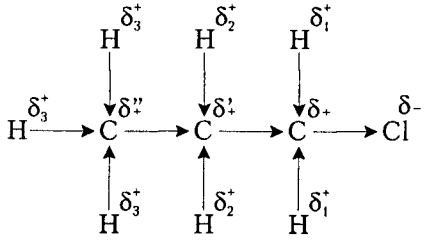
Індукційний ефект може діяти на електронну густину хімічного зв'язку у двох протилежних напрямках. Для електроноакцепторного замісника X, який притягує до себе електрони, проявляється негативний індукційний ефект $-I$. У разі електронодонорного замісника Y, який надає електрони, проявляється позитивний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




Для розмежування існуючих замісників на типи X і Y індукційний ефект атома водню вважається рівним нулю ($I_H = 0$), хоча зв'язок C←H слабополярний і має дипольний момент μ = 0,3 D.

### 3.1.1. Замісники, які проявляють $-I$-ефект

Індукційний ефект пов'язаний з полярністю σ-зв'язків і виникає внаслідок різної електронегативності атомів, які їх утворюють (гл. 2.3). Для 1-хлоропропану зв'язок C–Cl полярний, і електронна хмара $\sigma_{C\text{-}Cl}$-зв'язку зміщена до атома хлору уздовж лінії цього зв'язку, а на суміжних атомах вуглецю та водню утворюються ефективні заряди δ+ різного значення:



Такий зсув позначається рисочкою за σ-зв'язком у напрямку електронного зміщення (поляризації) $C^{\delta+}\longrightarrow Cl^{\delta-}$, тобто атом хлору проявляє $-I$-ефект, і зв'язок C–Cl стає полярним. Електронегативний атом хлору та утворений диполь $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ одночасно діють на інші атоми або зв'язки шляхом електростатичної індукції за σ-зв'язками і через простір завдяки ефекту поля. Це індукує появу додатних зарядів на відповідних атомах вуглецю $\delta'$ і $\delta''$ і водню $\delta_1^+$, $\delta_2^+$, $\delta_3^+$, причому $\delta^+ >> \delta' >> \delta''$. Отже, вплив атома хлору, як було вже згадано, швидко затухає за ланцюгом одинарних зв'язків і через два-три атоми практично не відчувається.

До замісників, які проявляють $-I$-ефект, належать елементи, електронегативніші, ніж вуглець (Hal, O, N, S), і групи атомів, що їх містять; фрагменти з ненасиченими зв'язками, а також групи атомів з повним позитивним зарядом на атомі, який безпосередньо сполучений з вуглецем. Виходячи з того що електронегативність зростає в таблиці елементів зліва направо і знизу догори, замісники за силою проявлення $-I$-ефекту розташовують у відповідні ряди (за К. Інгольдом):

$-F > -Cl > -Br > -I;$
$-OR > -SR > -SeR;$
$-\overset{+}{O}R_2 > -\overset{+}{S}R_2 > -\overset{+}{S}eR_2 > -\overset{+}{T}eR_2;$
$-\overset{+}{N}R_3 > -\overset{+}{P}R_3 > -\overset{+}{A}sR_3 > -\overset{+}{S}bR_3$, а також: $-F > -OR > -NR_2$

Для одного і того самого елемента $-I$-ефект збільшується із зростанням його електронегативності:

$$-\overset{+}{O}R_2 > -OR;\quad \diagdown C=\overset{+}{N}R_2 > -\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -NH_2;$$
$$\diagdown C=O > -OR.$$

На $-I$-ефект впливає також природа гібридизації атома, і при збільшенні частки *s*-АО в гібридній молекулярній орбіталі сила ефекту зростає:

$$\underset{sp}{-C\equiv CH} > \underset{sp^2}{-CH=CH_2} > \underset{sp^3}{-CH_2-CH_3};\quad \underset{sp}{-C\equiv N} > \underset{sp^2}{-CH=NR} > \underset{sp^3}{-NR_2}$$
$$+I\text{-ефект}$$

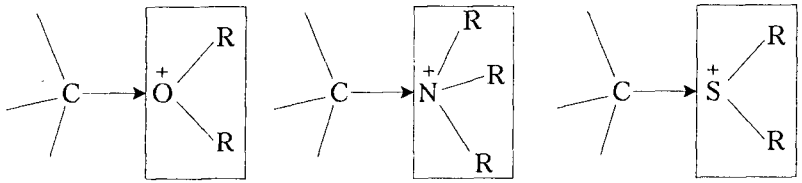
Унаслідок цього всі ненасичені замісники проявляють $-I$-ефект:

$$-C\equiv CR > -\langle\bigcirc\rangle > -CR=CR_2$$

$$-N=O > -\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}(=O)-R > -C\equiv N > -CR=NR$$



Для атомів з повним позитивним зарядом проявлення $-I$-ефекту виглядає таким чином:



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

$$-NO_2 > -C\equiv N > -SO_2OH > -F > -Cl > -Br > -I > -\langle\bigcirc\rangle >$$
$$> -CH=CH_2 > -H$$

Для порівняння сили $-I$-ефекту використовують значення констант дисоціації $K_a$ або показника кислотності $pK_a$ кислот $X-CH_2-COOH$, для яких вплив замісника X максимальною мірою відповідає дії індукційного ефекту. З цією ж метою застосовують ПМР-спектроскопію похідних метану $CH_3-X$, порівнюючи їх спектри із спектрами метану шляхом вимірювання хімічного зсуву протона в слабке поле для $CH_3$-фрагмента. Застосування вказаних методів дозволяє кількісно оцінити індукційний ефект окремих атомів або груп атомів. У принципі можна побудувати значний універсальний ряд послідовної зміни відносних значень $-I$-ефекту. Але не слід забувати, що такі ряди будуть показувати лише тенденцію дії ефекту, оскільки на вимірювані параметри ($K_a$ кислот, величина зсуву протона для ПМР-спектроскопії тощо) впливає багато чинників, і серед них ефект поля, стеричні перешкоди тощо. Цим фактом можна пояснити деякий незбіг місця того чи іншого замісника в рядах, що наведені з різних джерел.

### 3.1.2. Замісники, які проявляють $+I$-ефект

До замісників, які проявляють $+I$-ефект, відносять атоми елементів, менш електронегативні, ніж вуглець: лужні метали, бор; групи атомів з повним негативним зарядом на атомі, сполученому безпосередньо з вуглецем; алкільні групи. $+I$-Ефект тим більший, чим лівіше і нижче розташовані елементи в періодичній таблиці (протилежно $-I$-ефекту):

$$-\overset{\ominus}{N}R > -\overset{\ominus}{O}:;\quad -\overset{\ominus}{Se}: > -\overset{\ominus}{S}: > -\overset{\ominus}{O}:;\quad -\overset{\ominus}{C} > =\overset{\ominus}{N} > -\overset{\ominus}{O}:$$

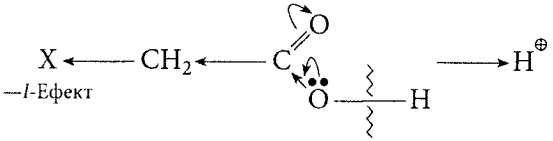
Для алкільних груп характерні слабкі електронодонорні властивості і проявлення їх $+I$-ефекту залежить від структури вуглеводневого

залишку. Так, третинні алкіли проявляють найбільший, а первинні – найменший +*I*-ефект:

$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3 > -H$

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

Класичним прикладом проявлення індукційного ефекту, як вже згадувалось, є залежність сили карбонових кислот від природи замісника біля карбоксильної групи (табл. 3.1). Більшість наведених замісників проявляють негативний індукційний ефект, відтягують до себе по σ-зв'язках електронну густину, ослаблюють зв'язок O–H внаслідок зменшення ступеня перекривання відповідних орбіталей атомів кисню і водню або збільшують його поляризацію, що сприяє утворенню протона $H^+$:




Замість $K_a$ користуються показником кислотності $pK_a$ ($pK_a = -\lg K_a$). Наприклад, для оцтової кислоти $Ka = 1{,}76 \times 10^{-5}$ і $pK_a = -\lg 1{,}76 \times 10^{-5} = 4{,}76$. Використовуючи $pK_a$ відповідних кислот, можна показати ослаблення дії індукційного ефекту із збільшенням відстані карбоксильної COOH-групи від замісника. Наприклад, для хлоропохідних бутанової кислоти $^4CH_3-^3CH_2-^2CH_2-^1COOH$ значення $pK_a$ у випадку положення хлору біля 2, 3 і 4-го атомів вуглецю складає відповідно 2,84; 4,06 і 4,52

Таблиця 3.1. **Залежність $K_a$ кислот від сили *I*-ефекту замісника**

| Кислота | Константа дисоціації $K_a \times 10^5$ | $pK_a$ | Знак *I* для X |
|---|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-COOH$ | 1,34 | 4,87 | + |
| $H-CH_2-COOH$ | 1,76 | 4,75 | 0 |
| $F-CH_2-COOH$ | 261 | 2,58 | – |
| $Cl-CH_2-COOH$ | 136 | 2,86 | – |
| $Br-CH_2-COOH$ | 125 | 2,90 | – |
| $I-CH_2-CH_2-COOH$ | 67 | 3,17 | – |
| $CH_2=CH-CH_2-COOH$ | 4,52 | 4,34 | – |
| $CH_3O-CH_2-COOH$ | 29,4 | 3,53 | – |



порівняно з $pK_a$ для бутанової кислоти – 4,82. Отже, найбільший вплив на силу кислоти проявляє атом хлору, розташований біля другого атома вуглецю (α-положення): $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$, а при розташуванні атома хлору на максимальній відстані від карбоксильної групи, біля четвертого атома вуглецю, вплив $-I$-ефекту вже слабкий.

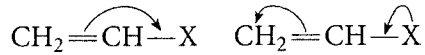
## 3.2. Мезомерний ефект

Виразніше, ніж при індукційному ефекті, електронні зміщення відбуваються в ненасичених сполуках загальної формули $CH_2=CH-X$, біля подвійного зв'язку яких знаходиться замісник X з π-електронами, неподіленою парою *n*-електронів або вакантною орбіталлю *p*-електронів (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. **Види замісників X, здатних до спряження**

| | | |
|---|---|---|
| Природа замісника X | π-Електрони ⊜ або ⊜ | $-CH\ominus CH_2$ $-C\equiv CH$ $-C\equiv N$ $>C\ominus O$ $-N\ominus O$ |
| | *n*-Електрони ⊙⊙ | $-\ddot{N}H_2$ $-\ddot{N}(CH_3)_2$ $-\ddot{O}CH_3$ $-\ddot{Cl}$ |
| | Вакантні *p*-орбіталі ⊕ | $-\overset{\oplus}{C}H_2$ $-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ $-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$ |

За фізичним змістом мезомерний ефект є фактично випадком мезомерії, або спряження (гл. 2.4). Для сполуки $CH_2=CH-X$ проявлення мезомерного ефекту позначають відповідним зміщенням електронної густини залежно від природи замісника X:

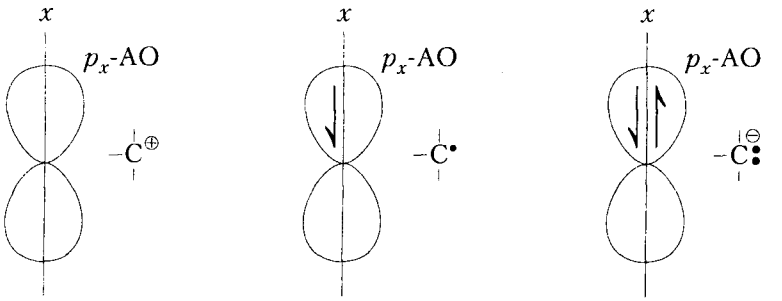



Спряження в молекулах ненасичених сполук зумовлене здатністю π-електронів взаємодіяти із замісником X за умов:

загальна енергія молекули зменшується;

*p*-АО π-зв'язку сполуки $CH_2=CH-X$ і *p*-АО π-зв'язку замісника X або *p*-АО *n*-електронів замісника X *компланарні*, тобто їх осі паралельні, інакше перекривання орбіталей буде не ефективним або взагалі не відбудеться;

*p*-електрони подвійного зв'язку сполуки $CH_2=CH-X$ здатні до донорно-акцепторної делокалізації свого заряду на суміжних *p*-АО замісника X залежно від ступеня їх заповнення:




Вакантна (вільна) орбіталь, акцепторні властивості, типовий електрофіл (карбокатіон)

Вільний неспарений електрон, слабкі акцепторні властивості, слабкий електрофіл (радикал)

Пара електронів, донорні властивості, нуклеофіл (карбаніон)

розміри (енергія) взаємодіючих p-орбіталей не дуже відрізняються один від одного, оскільки перекривання різних (наприклад $2p$- і $4p$-орбіталей) не ефективне.

Таким чином, мезомерний ефект проявляється для ненасичених сполук при розміщенні безпосередньо біля подвійного зв'язку: 1) електроноакцепторного замісника – атома з позитивним зарядом (катіона) або атома з низькою енергією вільної орбіталі НВМО; 2) електронодонорного замісника – атома з негативним зарядом (аніона) або атома з повністю зайнятою орбіталлю достатньо високої енергії ВЗМО, НЗО.

Здатність сполуки $CH_2$=CH–X до спряження можна показати за допомогою кореляційних діаграм (рис. 3.1). Енергія незв'язуючої орбіталі НЗО, на якій розташовані $n$-електрони гетероатома N, O, Cl (табл. 3.2), вища порівняно зі зв'язуючою зайнятою орбіталлю (ЗМО) π-електронів подвійного зв'язку. Метод молекулярних орбіталей припускає можливість їх взаємодії між собою (варіант 1) аналогічно утворенню МО з двох одноелектронних атомних орбіталей (рис. 2.21).

Крім того, можлива взаємодія НЗО ($n$-електронів) з розпушуючою вільною орбіталлю (ВМО) π-електронів (варіант 2). Остання комбінація веде до зниження сумарної енергії електронів, тобто енергетично вигідна. У методі МО (гл. 2.2.5) зайняті молекулярні орбіталі (ЗМО) і вільні молекулярні орбіталі (ВМО) позначають відповідно ВЗМО і НВМО. На рис. 3.1 вони позначені абревіатурою без літери В (вища) і Н (нижча), оскільки наведена діаграма не конкретної сполуки. В кореляційних діаграмах реальних сполук положення рівня $n$-електронів коливатиметься приблизно на рівні первісних АО, що не впливає на кінцеве зниження сумарної енергії.

За аналогією можна розглянути спряження подвійного зв'язку з вільною орбіталлю ($p$-АО) замісника X (рис. 3.1, б). У результаті



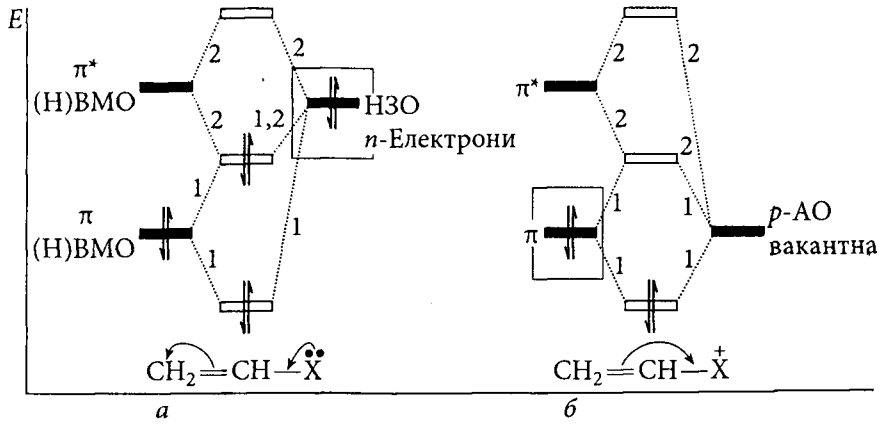


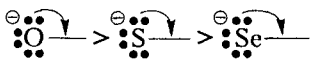

Рис. 3.1. Кореляційні діаграми делокалізації зв'язків у випадках: *а* – X – донор; *б* – X – акцептор.

спостерігається зниження сумарної енергії електронів. Кореляційні діаграми яскраво ілюструють нам фізичний зміст спряження, або мезомерного ефекту, за принципом донорно-акцепторної делокалізації.

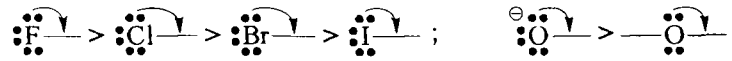
Мезомерний ефект замісника X вважається додатним ($+M$), якщо замісник набуває позитивного заряду, або від'ємним ($-M$), якщо замісник набуває негативного заряду.

### 3.2.1. Замісники, які проявляють +*M*-ефект

До таких замісників в першу чергу відносять аніони, найсильніші донори електронів. У межах однієї групи елементів $+M$-ефект аніонів зменшується зі збільшенням заряду ядра атома:




Для нейтральних атомів $+M$-ефект змінюється з такою самою послідовністю, однак його дія значно менша, ніж для відповідних аніонів:

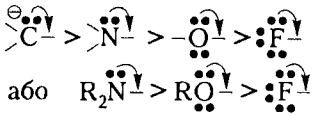



Дана закономірність пов'язана з такими чинниками:

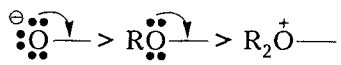
чим більший номер періоду, в якому знаходиться елемент, тим більший розмір його зовнішньої $p$-орбіталі і тим менша можливість її спряження з $p$-орбіталями вуглецю;

зі збільшенням розміру зовнішньої орбіталі елемента її середня електронна густина, а отже, і електронодонорні властивості цієї орбіталі зменшуються.

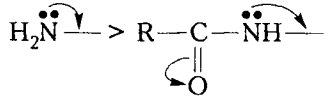
У межах періоду +*M*-ефект також зростає із зменшенням заряду ядра атома:



Крім того, здатність замісника проявляти +*M*-ефект зростає із зниженням електронегативності атома:

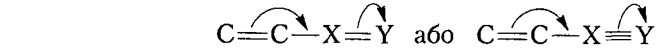


Нарешті, значення +*M*-ефекту зменшується при розташуванні електроноакцепторних груп біля гетероатома з *n*-електронами:

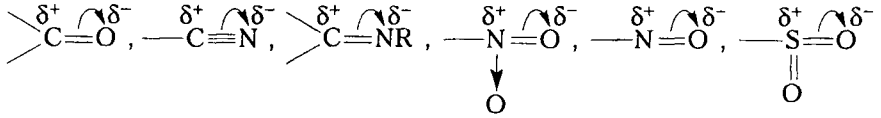


### 3.2.2. Замісники, які проявляють −*M*-ефект

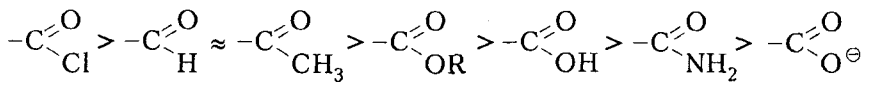
До замісників (акцепторів) з −*M*-ефектом належать такі, атоми яких мають вільну орбіталь або орбіталь з низькою енергією (карбокатіон вуглецю $\geqslant C^+$, атом бору), а також ненасичені зв'язки X=Y або X≡Y, оскільки найчастіше −*M*-ефект проявляється в сполуках будови



де X і Y являють собою:



Карбонільна група C=O в багатьох випадках входить до складу похідних карбоксильної групи, які при зменшенні дії −*M*-ефекту розташовуються в ряд:

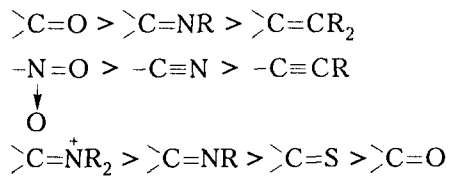


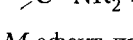
або

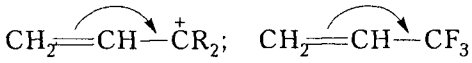




−*M*-Ефект збільшується зі зростанням різниці між значеннями електронегативності атомів, які утворюють угруповання C=Y:



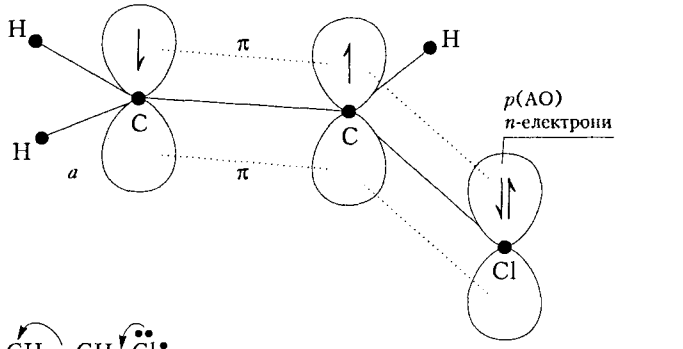
Крім того, −*M*-ефект проявляється для сполук будови  , де Y – не тільки катіони, але й такі акцепторні групи, як $-CF_3$, $-CCl_3$ тощо:



Проявлення мезомерного ефекту здебільшого сильніше, ніж індукційного. По ланцюгу сполуки з спряженою системою зв'язків мезомерний ефект передається на значну відстань. Це викликано тим, що здатність до поляризації π-електронів вища, ніж σ-електронів, унаслідок їх більшої відстані від ядра і меншої ядерно-електронної взаємодії з ним за умов виконання чотирьох положень, згаданих раніше.

> *На відміну від I-ефекту, коли електронна густина σ-зв'язку зміщується до більш електронегативного атома уздовж σ-зв'язку, для М-ефекту електронна густина π-зв'язку частково або повністю зміщується до суміжних σ- і π-зв'язків.*

Розглянемо проявлення *M*-ефекту на прикладі молекули вінілхлориду (рис. 3.2).



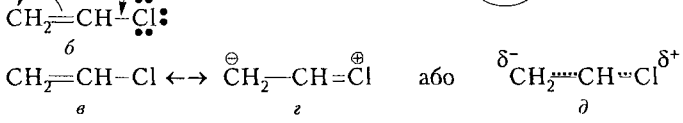
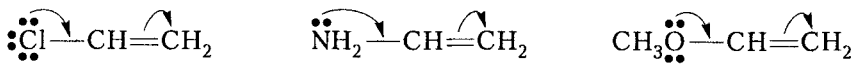




Рис. 3.2. Схема спряження в молекулі хлористого вінілу.

У молекулі вінілхлориду одна з 2*p*-орбіталей атома хлору (*n*-електрони) латерально перекривається з π-електронними хмарами подвійного зв'язку (донорно-акцепторна делокалізація), внаслідок чого виникає спряження між електронами π-зв'язку і *p*-електронами атома хлору. Завдяки цьому зв'язок C–Cl набуває рис слабкого подвійного (*г, д*, див. гл. 2.4). Одночасно електронний заряд передається від атома хлору на подвійний зв'язок (на кінцевий атом вуглецю) такою мірою, якою він втрачається хлором. Електронне зміщення у зворотному напрямку неможливе, оскільки всі орбіталі хлору заповнені і будь-який перехід електронів до нього суперечить принципу заборони Паулі (гл. 2.1). Як вже згадувалося, дві резонансні структури (*в, г*) позначають лише один реальний стан молекули (*д*), але з метою спрощення частіше користуються структурою (*в*) або (*б*).

Важливим є позначення *M*-ефекту, або спряження, відповідною стрілкою, початок якої показує звідкіля і які саме електрони (σ, π або *n*) зміщуються, а кінець стрілки – зв'язки або атоми, до яких напрямлено зміщення. Залежно від цього існують різні види мезомерії, або спряження:

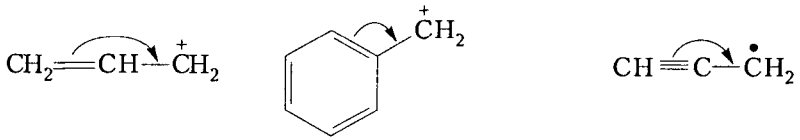
*p*-π-спряження



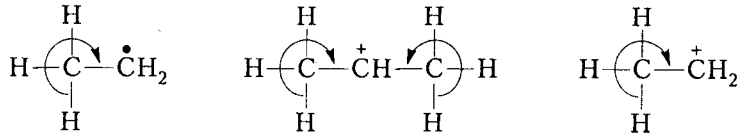
π-π-спряження



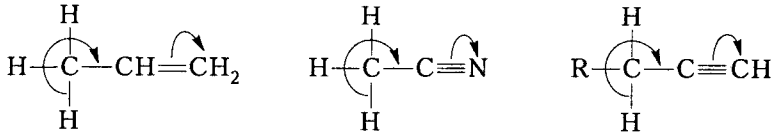
π-*p*-спряження



σ-*p*-спряження

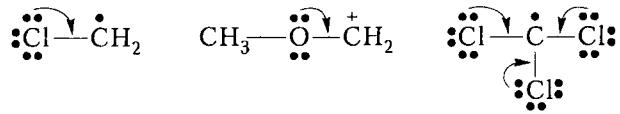


σ-π-спряження

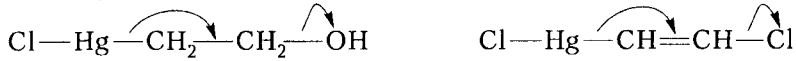




*p*-*p*-спряження



σ-σ-спряження



Етанолмеркурійхлорид

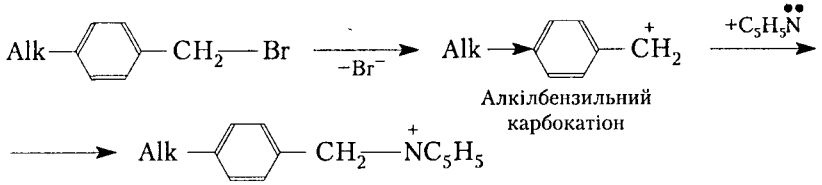
Хлоромеркурійвінілхлорид

σ-σ-Спряження відбувається при перекриванні відповідно σ-зв'язків Hg–C з C–O і Hg–C з C–Cl і нагадує перекривання спряжених π-зв'язків (π-π-спряження).

## 3.3. Ефект надспряження

При розташуванні метильної групи біля атома вуглецю, який знаходиться в $sp^2$- або *sp*-гібридному стані, тобто біля ненасиченого зв'язку або фрагмента молекули з вакантною *p*-орбіталлю тощо, існує особлива природа ефекту спряження – надспряження (гіперкон'югація), який ще називають ефектом У. Натана – І. Бейкера.

Зокрема, установлено, що при взаємодії *n*-алкілбензилбромідів з піридином алкільні групи збільшують швидкість реакції таким чином: $-CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$. Даний ряд є зворотним щодо індукційної дії алкілів:



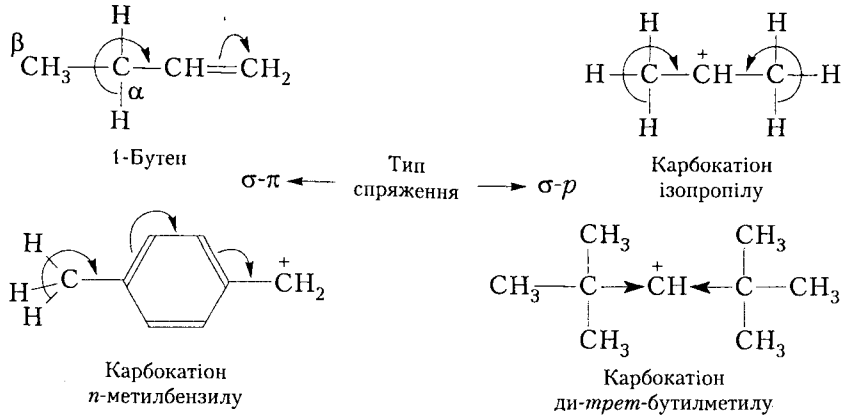
Алкілбензильний карбокатіон

Згідно з *I*-ефектом вплив *трет*-бутильної групи $-C(CH_3)_3$ на стабільність проміжного алкілбензильного карбокатіона повинен бути найбільшим, і це відповідало би найбільшій швидкості реакції. У дійсності максимальна швидкість процесу спостерігається для метилу, а найменша – для *трет*-бутилу, тобто навпаки. Такі залежності, для яких не підтверджуються розміщення алкілів згідно з їх індукційною дією, характерні для багатьох реакцій – гідрування алкілпохідних стилену, гідролізу галогенопохідних дифенілметану, дисоціації *n*-алкілбензойних кислот.

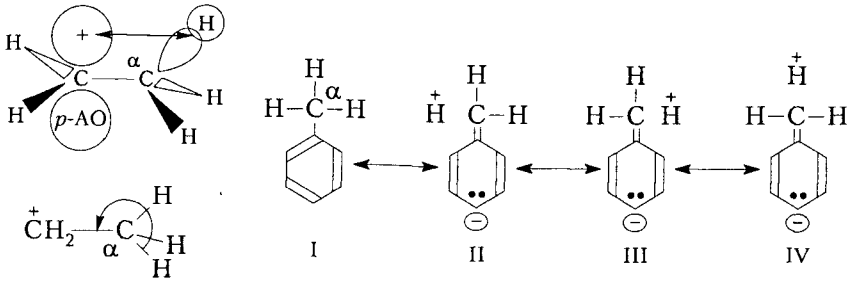
Методом молекулярних орбіталей обгрунтовується, що стабільність проміжного карбокатіона зумовлена безпосереднім перекриванням

(спряженням) електронних хмар $\sigma_{C-H}$-зв'язків алкілу з π-зв'язками або з вакантними *p*-орбіталями (Дж. Уеланд і Р. Маллікен). Така взаємодія молекулярних орбіталей пояснюється σ-π- або σ-*p*-спряженням і може бути показана за допомогою мезомерних формул:

> *Ефект надспряження — взаємодія, що виникає при перекриванні електронної хмари С—Н-зв'язку з вакантною або не повністю вакантною р-орбіталлю суміжного атома, розташованого в α-положенні до цього зв'язку.*




Ефект гіперкон'югації позначається також за допомогою орбітальних зображень (карбокатіона етилу – σ-*p*-спряження) і граничних структур (толуолу I–IV – σ-π-спряження):



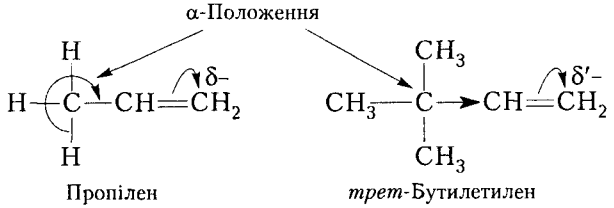

Наведені мезомерні, орбітальні та граничні структури ілюструють той факт, що атоми водню С–Н-зв'язків в α-положенні до ненасиченого зв'язку або до атома вуглецю з позитивним зарядом рухливіші і проявляють певною мірою властивості протона.

Так, для 1-бутену атоми водню в α-положенні проявляють "кислотний" характер, більш здатні до утворення протона $H^+$, ніж



атоми водню метильної групи в β-положенні. Крім того, гіперкон'югація пояснює, що ізопропільний карбокатіон стабільніший від карбокатіона ди-*трет*-бутилметилу, якому ефект гіперкон'югації не властивий.

Із наведеного стало зрозумілим, чому для пропілену заряд δ– більший порівняно з аналогічним атомом вуглецю δ'– в *трет*-бутилетилені:




$$\delta- > \delta'-$$
$$+I_{CH_3} < +I_{C(CH_3)_3}$$

Існують інші погляди на природу ефекту надспряження. Доведено, що для реакції в газовій фазі ефект надспряження не спостерігається, а виявлені залежності пояснюються лише дією +*I*-ефекту. З другого боку, гіперкон'югація частіше спостерігається для реакцій, які відбуваються в розчинниках. Розчинники беруть участь у сольватації фрагментів молекул і реакційних центрів і змінюють тим самим реакційну здатність сполук.

Загалом остаточно природа ефекту надспряження ще не визначена і для пояснення експериментальних результатів залучати його доцільно з певною осторогою. Ефект надспряження характерний для ненасичених сполук з атомами водню в α-положенні відносно ненасиченого зв'язку і особливо для карбокатіонів і радикалів. У деяких випадках аналогічна дія замісників пояснюється одночасною дією сольватаційних і стеричних чинників.

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




В останньому випадку такий напрямок дії електронних ефектів зменшує їх результуючу силу, тобто ефекти ніби "нейтралізують"

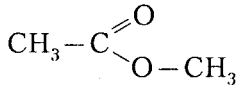
один одного, що впливає відповідним чином на реакційну здатність сполук. Частіше сила проявлення *М-ефекту більша, ніж І-ефекту*. Це пов'язано з тим, що π-електрони слабкіше утримуються ядрами, легше поляризуються й активніші до відповідних електронних зміщень.

# Глава 4. Просторова будова та ізомерія органічних сполук

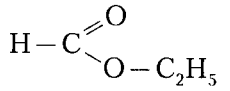
Для уявлення реальної будови молекул органічних сполук важливе значення має інформація про взаємне розташування атомів один відносно одного. Це дає змогу прогнозувати фізичні властивості сполук і особливо їх реакційну здатність. Для визначення будови молекули необхідно знати кількість і природу атомів, які входять до складу кожної сполуки – так звану брутто-формулу. При цьому часто сполуки з однаковою брутто-формулою проявляють зовсім різні фізичні та хімічні властивості. Наприклад, брутто-формула $C_2H_6O$ характерна як для етилового спирту $C_2H_5OH$, так і для диметилового етеру $CH_3–O–CH_3$, тобто для двох різних сполук з різними властивостями. Так, етиловий спирт має температуру кипіння +78,3°С, а диметиловий етер –24°С. Із структурних формул названих речовин зрозуміло, що це пов'язано з неоднаковим розташуванням (послідовністю) атомів у молекулі один відносно одного. Різне розташування атомів у молекулі викликає появу надзвичайно важливого для органічних сполук явища – ізомерії.

*Ізомерія – явище існування речовин з однаковою брутто-формулою, але з різними фізичними і хімічними властивостями.*

З існуванням ізомерії вперше зустрівся Ю. Лібіх (1823 р.), який отримав "гримучу ртуть" – срібну сіль гримучої кислоти (в сучасному вигляді Ag–O–N≡C:), яка за складом відповідала срібній солі ціанової кислоти Ag–O–C≡N, але проявляла інші властивості. З того часу кількість сполук з однаковою брутто-формулою, але різними хімічними властивостями неухильно зростала. Наприклад, Ж. Дюма і Е. Пеліго з'ясували, що метилацетат є аналогом етилформіату (брутто-формула обох сполук $C_3H_6O_2$):



Метилацетат



Етилформіат

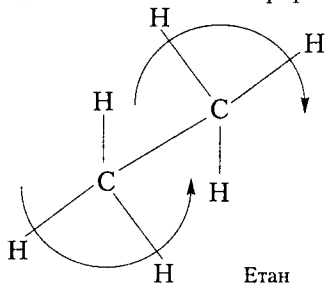
Я. Берцеліус 1830 р. запропонував для таких сполук термін *ізомери* (від грецьк. *isos* – однаковий, *meros* – частка), а явище їх існування отримало назву *ізомерія*. На той час відомі приклади ізомерії були пов'язані із структурою сполуки, і її назвали *структурною*. Грунтовне пояснення структурна ізомерія отримала після створення основ теорії хімічної будови (гл. 1.2). У процесі розвитку теоретичних поглядів органічної хімії Я. Вант-Гоффом і Ж. А. Ле Белем (1874 р.) був обгрунтований інший тип ізомерії – стереоізомерії, яка пояснювала просторове розташування атомів у молекулі та існування стереоізомерів. З часом були відкриті інші типи просторової ізомерії, які належать до конфігураційних і конформаційних особливостей будови молекул (*цис-*, *транс*-ізомерія, конформаційна ізомерія).

*Конфігурація* молекули по суті є якісним критерієм особливості її будови. Так, етен проявляє площинну конфігурацію (рис. 2.16) з кутами між С–Н-зв'язками 120° і перпендикулярним розташуванням до них π-зв'язку. Метан $CH_4$ та його похідні характеризуються тетраедричною конфігурацією з кутом між С–Н-зв'язками 109°28′ (рис. 2.14).

*Конфігурація – певне просторове розташування атомів у молекулі, що не може бути перетворено одне в інше при обертанні довкола простих зв'язків.*

*Конформація – певні просторові форми молекул, які виникають при внутрішньому обертанні груп атомів довкола простих зв'язків без їх розщеплення.*

Явище конформації належить до тонкішої деталізації особливостей будови молекули і пов'язане з обертанням замісників довкола σ-зв'язків, унаслідок чого виникає безліч станів існування молекули. Наприклад, в етані безперервно відбувається обертання шістьох С–Н-зв'язків довкола центрального $\sigma_{C-C}$-зв'язку і молекула весь час знаходиться в певних конформаціях:




Етан

При застосуванні поняття конфігурації або конформації молекул виникає проблема їх просторового зображення. Для цього використовують молекулярні моделі, відповідні формули та проекції. Останні застосовуються для графічного позначення структури на площині.



Молекулярні моделі – це механічні конструкції молекули в певному співвідношенні з фізичною реальністю. Найпоширеніші моделі трьох типів: кулестержньові, Стюарта–Бріглеба і Дрейдінга (рис. 4.1).

Кулестержньові моделі були одними з перших, за допомогою яких пояснювали просторову будову. Атоми виглядають у них різнокольоровими кульками, які з'єднані між собою стержнями. Подвійному зв'язку відповідають два стержні, потрійному – три. Для кулестержньових моделей можна дотримуватися певного геометричного співвідношення з реальними розмірами молекули (ковалентним радіусом, валентним кутом, довжиною зв'язку). Тому вони зручні при розгляді обертання атомів довкола простого зв'язку і порівнянні оптичних ізомерів між собою.

Моделі Стюарта – Бріглеба дають інформацію про розташування атомів у молекулах з реальними відстанями між атомами і відображають об'єми електронних хмар довкола атомів. Вони певною мірою

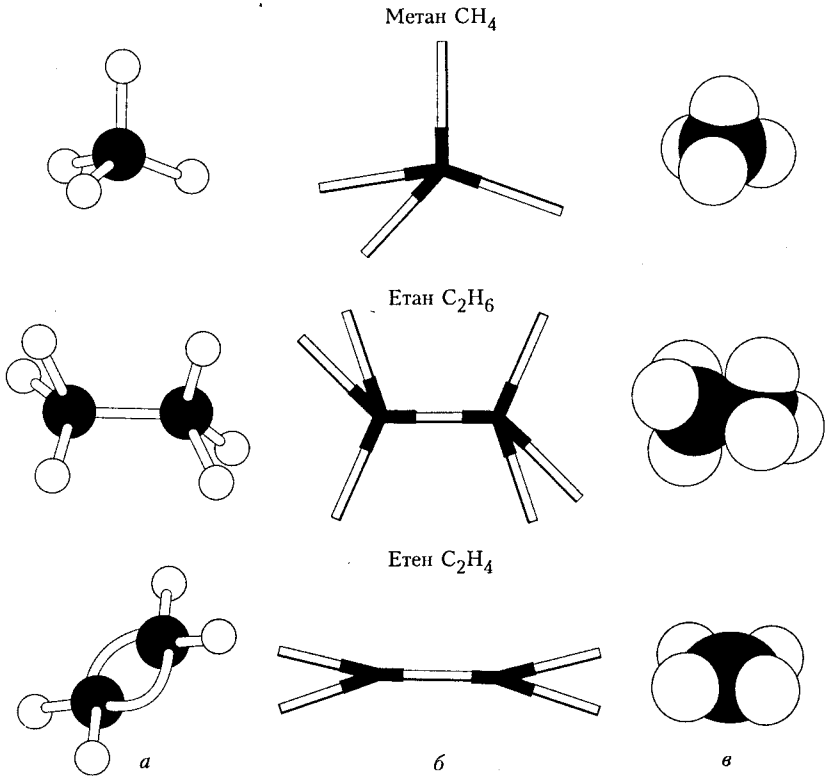



Рис. 4.1. Моделі молекул:
*а* – кулестержньові, *б* – Дрейдінга, *в* – Стюарта – Бріглеба.

відтворюють електронне упакування молекули. Але півсферичні моделі Стюарта – Бріглеба непридатні для пояснення величини валентних кутів і обертання замісників довкола зв'язків.

Моделі Дрейдінга демонструють лише зв'язки в молекулі, які розташовані під певними валентними кутами. Довжина зв'язків відповідає дійсним у масштабі 1A° = 0,1 нм = 2,5 см. Ці моделі показують лише скелет (ланцюг) молекули і корисні при розгляді особливо складних органічних сполук на зразок алкалоїдів, ферментів, біополімерів тощо.

Крім того, використовують інші набори моделей, зокрема Фізера – для аналізу геометрії і конформації молекул, Кохрейна – для загального розгляду будови органічних сполук тощо.

З короткої характеристики молекулярних моделей зрозуміло, що кожен їх різновид має свої переваги та недоліки. Вони зручні при безпосередній побудові механічних конструкцій молекул. Головним недоліком при цьому вважають значну витрату часу. Для скорочення процесу побудови молекулярних моделей доцільно застосовувати сучасні ЕОМ. Це дозволяє за допомогою комп'ютерної графіки змінювати та обертати як завгодно тривимірне зображення молекули з кінцевим графічним друком рисунка молекули.

Для показу будови відносно простих молекул на площині застосовують такі проекції або формули:

1. *Клиноподібні формули* використовують як для насичених, так і для ненасичених сполук (рис. 4.2).

Кожну молекулу показують як тетраедричні або тригональні конфігурації на площині креслення, і зв'язки, розташовані на цій площині, позначають звичайними рисками C–C (*а–г*), C=C (*д*), C–H (*а–г*). Зв'язки C–Cl (*а–г*) і C–$CH_3$ (*д*), розташовані над (перед) площиною (напрямлені

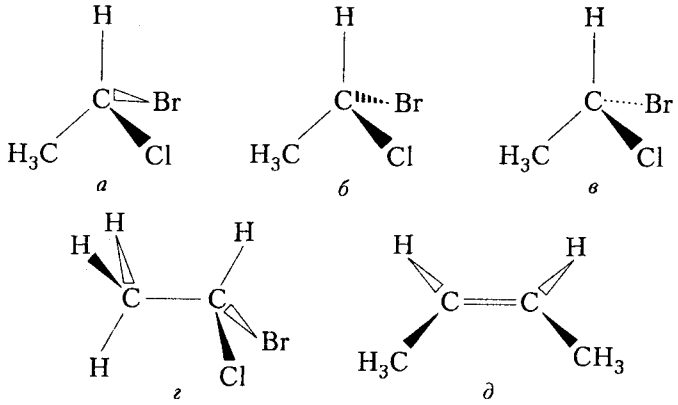



Рис. 4.2. Клиноподібні формули 1-бромо-1-хлоретану (*а–г*) і 2-бутену (*д*).



до спостерігача ◀), позначаються зафарбованими клинами, а зв'язки C–Br (*а–г*) і C–H (*д*), які знаходяться під (за) площиною (напрямлені від спостерігача ▷), – незафарбованими клинами протилежного напрямку (◁). Існують інші варіанти позначення зв'язків під площиною (*б–в*), але доцільно користуватися варіантом *а* (рис. 4.2).

2. *Перспективні формули* зображення молекулярних конфігурацій насичених і ненасичених сполук наведені на рис. 4.3. Вони зручні при розгляді обертання замісників довкола зв'язків для сполук відносно простої будови. Практично для цього частіше користуються проекціями перспективних формул – проекціями М. Ньюмена.

3. *Проекційні формули Ньюмена* отримують, розглядаючи перспективну формулу уздовж напрямку зв'язку C–C (з боку найближчих до спостерігача груп атомів) так, щоб вісь зв'язку C–C перетворилась у точку. Атом першого до спостерігача вуглецю позначають також точкою, а віддаленого – колом (рис. 4.3, *г–е*). Проекції Ньюмена використовують при розгляді конформаційних ізомерів.

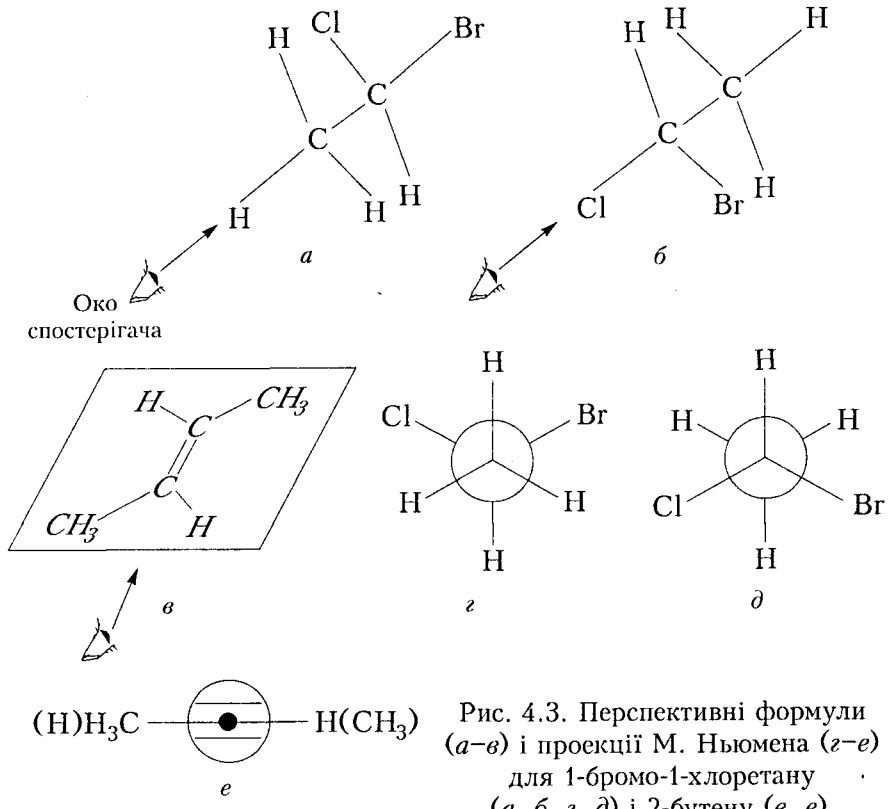


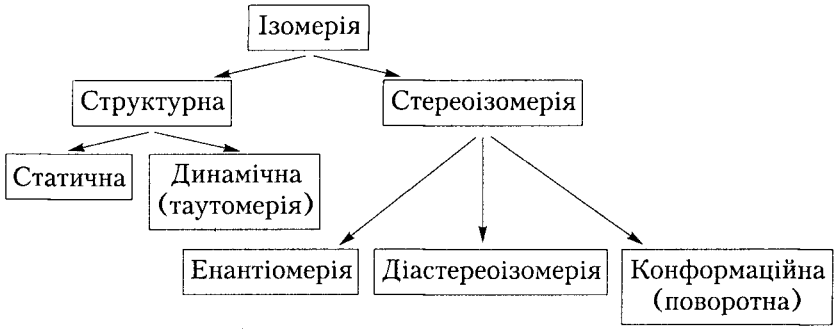

Рис. 4.3. Перспективні формули (*а–в*) і проекції М. Ньюмена (*г–е*) для 1-бромо-1-хлоретану (*а, б, г, д*) і 2-бутену (*в, е*).

4. *Проекційні формули Е. Фішера* застосовують з метою позбутися незручності клиноподібних формул і перейти до простіших при розгляді хімічних властивостей оптичних ізомерів (рис. 4.4).

Таким чином, крім структурної ізомерії існує ще ізомерія, пов'язана з просторовим розташуванням атомів у молекулі. Її називають узагальнюючим терміном – *просторовою ізомерією*, або *стереоізомерією* (від грецьк. *stereos* – просторовий).

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

Взагалі явище ізомерії можна класифікувати таким чином:




Діастереоізомерія включає σ- і π-діастереоізомерію. Остання відома як геометрична (*цис-*, *транс*-ізомерія). Особливості σ-діастереоізомерії будуть розглянуті нижче.

## 4.1. Структурна ізомерія

Структурна ізомерія була першою, яку досліджували хіміки. Тепер розрізняють статичну і динамічну структурну ізомерію. Перша, у свою чергу, може поділятися на *ізомерію вуглецевого ланцюга, ізомерію положення функціональної групи та ізомерію саме функціональних груп.*

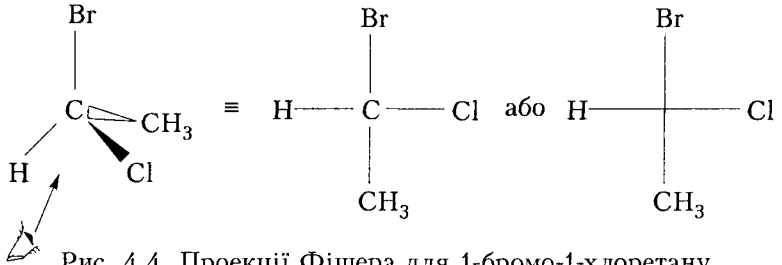
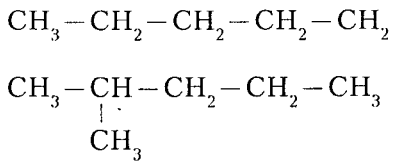



Рис. 4.4. Проекції Фішера для 1-бромо-1-хлоретану.



***Статична структурна ізомерія** – ізомерія речовин, яка пов'язана з певною послідовністю сполучення атомів між собою в молекулах і при якій ізомери не перетворюються один в одного.*

*Ізомерія вуглецевого ланцюга* зумовлена різною послідовністю сполучення атомів вуглецю в молекулі. Наприклад, для двох ізомерів гексану $C_6H_{14}$ спостерігається різний порядок сполучення атомів вуглецю:




Гексан




2-Метилпентан

Таку ізомерію можна навести і для аліциклічних вуглеводнів, наприклад для ізомерів із брутто-формулою $C_4H_8$:



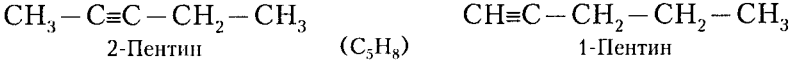

Циклобутан Метилциклопропан

*Ізомерія положення функціональної групи, або замісника*, пов'язана з можливістю різного положення цієї групи в ланцюгу молекули:



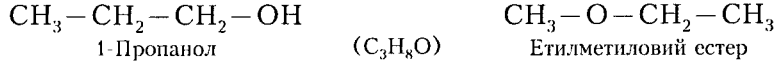

Пропіловий спирт ($C_3H_8O$) Ізопропіловий спирт

До функціональних груп можна віднести також подвійні і потрійні зв'язки:

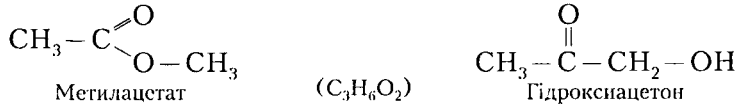



2-Пентин ($C_5H_8$) 1-Пентин

*Ізомерія функціональних груп* зумовлена присутністю в ізомерах різних за природою функціональних груп, наприклад:




1-Пропанол ($C_3H_8O$) Етилметиловий естер



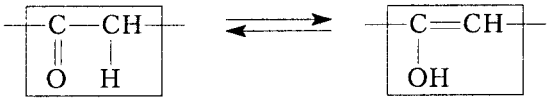

Метилацетат ($C_3H_6O_2$) Гідроксиацетон

Інший тип структурної ізомерії – динамічна, як правило, називається *таутомерією* (від грецьк. *tautos* – той самий). Для таутомерії характерне швидке оборотне перенесення атомів у вигляді катіона або аніона від однієї молекули до іншої. Таутомерія називається *катіонотропною*,

якщо переноситься катіон, і *аніонотропною* при перенесенні аніона. З катіонів частіше зустрічається міграція протона $H^{\oplus}$, і таку таутомерію називають *прототропною*. До неї належить таутомерія, пов'язана з підвищеною рухливістю атома водню в α-положенні до електроноакцепторних груп. Існує декілька різновидів такої таутомерії:

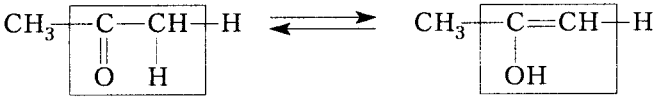
> *Динамічна структурна ізомерія — ізомерія, яка пов'язана зі взаємним перетворенням двох ізомерів у стані рівноваги.*

### Кето-енольна таутомерія*



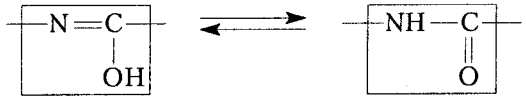

Кетонна форма — Енольна форма

або




Ацетон — Ізопропеніловий спирт

### Лактимно-лактамна (амідно-імідольна) таутомерія



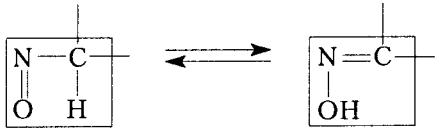

Лактимна форма — Лактамна форма

або




Бутиролактим — Бутиролактам

### Нітрозо-оксимна таутомерія

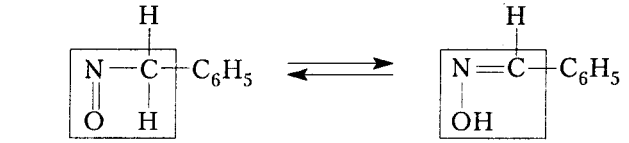



Нітрозоформа — Оксимна форма

*Співвідношення кетонної та енольної форм коливається в широких межах, наприклад, для ацетону вміст енольної форми за нормальних умов не перевищує, за різними джерелами, інтервал значень $1{,}5\cdot10^{-4} - 6\cdot10^{-7}$ %.

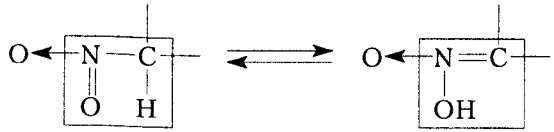


або



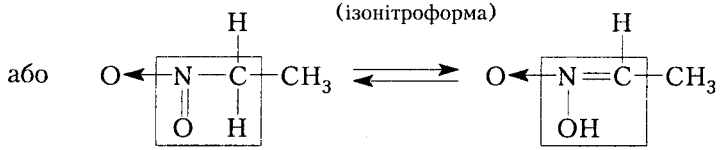

Фенілнітрозометан — Оксим бензальдегіду

### Нітро-ізонітротаутомерія (нітро-*аци*-нітротаутомерія)



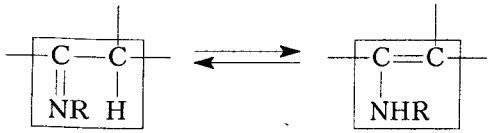

Нітроформа — *аци*-Нітроформа (ізонітроформа)

або



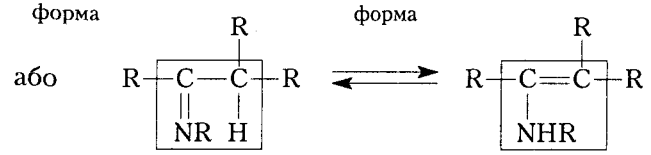

Нітроетан — *аци*-Нітроформа нітроетану

### Імін-енамінна таутомерія




Імінна форма — Енамінна форма

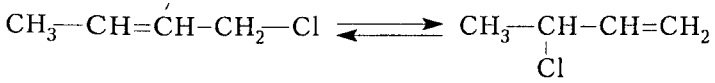
або




Імін, або кетімін (азометин) — Енамін

Енаміни стійкі лише для повністю заміщеної аміногрупи $-NR_2$, а при RNH-групі рівновага сильно зміщена вліво до імінного стану.

Крім розглянутих прототропних випадків динамічної ізомерії існує аніонотропна таутомерія, для якої міграційною частинкою виступають аніони галогенів $Hal^-$, алкоксидні аніони $RO^-$ тощо, наприклад:




Хлористий кротил, 75–85% — Метилвінілхлорометан, 15–25%

Чітку межу між статичною і динамічною ізомерією провести важко, оскільки статичні ізомери у збудженому стані здатні перетворюватись один в одного. Наприклад, 1-бромопропан при нагріванні до 250°С перетворюється у свій ізомер 2-бромопропан до рівноважного стану:

$$CH_3—CH_2—CH_2—Br \rightleftharpoons CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

1-Бромопропан 2-Бромопропан

З другого боку, деякі кетонні або особливо енольні форми карбонільних сполук при низьких температурах (приблизно −100°С) існують в ізольованому стані у вигляді не таутомерів, а статичних структурних ізомерів.

## 4.2. Енантіомерія

Існування оптичної активності було відкрито Ж. Біо 1815 р. і активно досліджувалося Л. Пастером, який, спостерігаючи форми кристалів подвійних натрійамонійних солей винних кислот, зробив припущення, що їх різна кристалічна форма пов'язана з неоднаковою просторовою будовою молекул (1848 р.). Пізніше Я. Вант-Гофф і Ж. А. Ле Бель (1874 р.) обгрунтували і пояснили це явищем стереоізомерії як здатності сполук існувати в різних просторових формах (гл. 1.2). До просторових ізомерів різної будови, що проявляють оптичні властивості, належать енантіомери (оптичні антиподи), діастереоізомери, аномери, епімери тощо.

Під оптичною активністю стереоізомерів розуміють здатність сполуки обертати площину поляризованого світла. Для спостерігання оптичної активності використовують поляриметр (рис. 4.5).

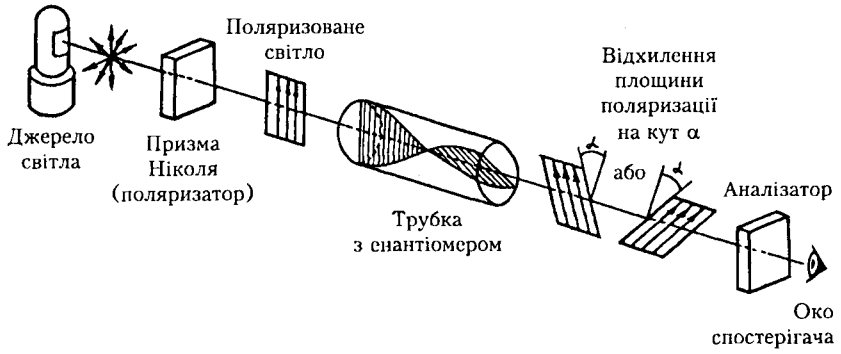



Рис. 4.5. Принципова схема поляриметра.



Поляриметр складається з двох призм Ніколя (кристалів ісландського шпату $CaCO_3$) і трубки циліндричної форми, всередині якої розміщується речовина. Поляризатор і аналізатор розташовуються таким чином, щоб коливання світла відбувалося в одній площині. При цьому площини поляризації світла повинні збігатися. Тільки при такому розташуванні крізь них проходить максимум світла. Після поляризатора світло стає площиннополяризованим, тобто всі коливання проходять в одній площині. При проходженні світла через трубку з енантіомером площина поляризації починає безперервно відхилятися від початкового стану і під кінець нагадує перекручену смугу. При цьому вона може відхилятися вліво або вправо, як показано на рис. 4.5, на певний кут α, тобто спостерігачу для одержання максимуму світла необхідно аналізатор повертати на кут α. У разі повороту аналізатора вправо (за годинниковою стрілкою) енантіомер називають правообертаючим і позначають (+), а вліво (проти годинникової стрілки) – лівообертаючим і позначають (–).

Для порівняння оптичної активності різних енантіомерів користуються значенням питомого обертання $[\alpha]_D^{20}$, вимірюваного при 20°С відносно *D*-лінії натрію (589,3 нм):

*Питоме обертання характеризує оптичну активність енантіомеру при його концентрації 1 г/мл і довжині трубки 1 дм.*

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc}$$

де α – експериментально визначений кут відхилення, град., $l$ – довжина трубки, дм, $c$ – концентрація енантіомеру, г/мл.

Для рідких оптичних ізомерів

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l\rho}$$

де ρ – густина речовини, г/мл.

Енантіомерія була теоретично обгрунтована на прикладі сполук з чотирма різними замісниками біля одного атома вуглецю. Такі сполуки існують у вигляді енантіомерів, чи оптичних антиподів, і відносяться один до одного як дзеркальні відбиття, які не збігаються при суміщенні чи накладанні (рис. 4.6). Дзеркальні відбиття, що не суміщаються між собою, називаються *енантіомерами*, а явище їх існування – *енантіомерією* (від грецьк. *enantio* – протилежний).

*Енантіомерія – явище існування двох дзеркальних енантіомерів, які не суміщаються у просторі.*

Хімічні властивості енантіомерів однакові, і вони відрізняються між собою лише знаком обертання поляризованого світла (±).

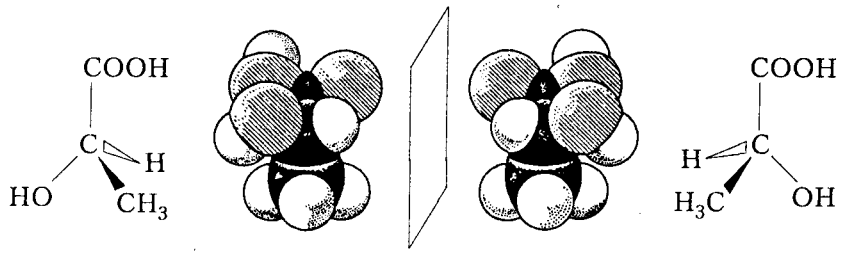



Рис. 4.6. Енантіомери молочної кислоти.

Крім того, вони ще можуть по-різному реагувати з енантіомерними реагентами певного знака обертання (+ або −) і проявляють різну біологічну активність. Як правило, при синтезі енантіомерних сполук утворюються рівні кількості ліво- і правообертаючих енантіомерів – так звані *рацемічні суміші*, властивості яких у розчинах подібні до властивостей складових енантіомерів. Для кристалічного стану енантіомерів здебільшого характерне утворення їх молекулярної сполуки – так званого *рацемату*, фізичні властивості якого відрізняються від властивостей кожного з цих енантіомерів. Наприклад, енантіомери винної кислоти мають температуру топлення 170°С, а їх рацемат (виноградна кислота) 205 ± 2°С. Рацемати позбавленні оптичної активності і позначаються через *r* або (±).

> ***Рацемат** — молекулярна сполука пари енантіомерів з індивідуальними фізичними властивостями.*

Існування енантіомерів можливе тоді, коли атом вуглецю сполучений з чотирма різними замісниками. Такий атом вуглецю називається *хіральним* (від грецьк. *cheir* – рука) і може позначатися зірочкою С*. Молекула молочної кислоти хіральна, атом вуглецю, сполучений з чотирма різними замісниками, – хіральний.

Спочатку для позначення такого атома вуглецю – С* і відповідних йому молекул використовували термін "асиметричний" (антисиметричний). Але в деяких випадках спостерігаються суперечності при його застосуванні щодо молекул, які проявляють енантіомерію, але одночасно характеризуються деякими елементами симетрії, про що буде сказано далі. Термін "асиметричний" однозначно вказує на відсутність будь-яких елементів симетрії. Тому його доцільно замінити універсальнішим і точнішим терміном "хіральний". Пропонують застосовувати термін "асиметричний" лише для позначення атома, який сполучений з чотирма різними замісниками.



> ***Хіральність** — здатність будь-якого предмета мати своє дзеркальне відбиття, не тотожне оригіналу.*

Що таке хіральність? Яскравий приклад хіральності – наші руки, кожна з них є дзеркальним відображенням іншої, і при накладанні вони не збігаються. Тому під виразом "хіральний атом" або "хіральна молекула" слід розуміти існування атома або молекули у вигляді пари після дзеркального відбиття.

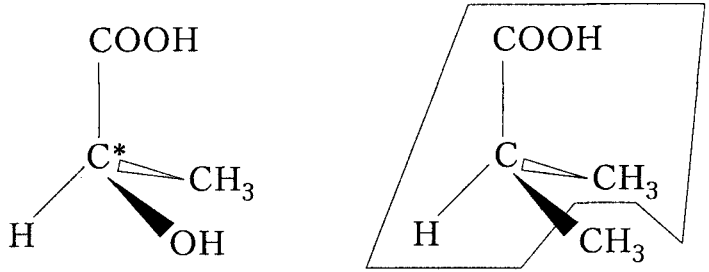
Загалом оптична активна молекула хіральна, якщо існує у вигляді пари енантіомерів. Навпаки, атом або молекула, які не існують у вигляді пари дзеркальних відображень (не проявляють оптичної активності), належать до ахіральних (антихіральних) об'єктів.

### 4.2.1. Елементи симетрії

Можна застосувати інший критерій визначення хіральності молекул, скориставшись для цього звичайними геометричними термінами елементів симетрії. Відомо, що симетрія будь-якої молекули зумовлена наявністю певних взаємозв'язків між її структурними фрагментами, їх ідентичністю та розташуванням у просторі. При цьому можливі найрізноманітніші варіанти такого сполучення і розташування. Але, незважаючи на їх велику кількість, можна виокремити певний набір *ідентичних елементів структурного упорядкування*, або *елементів симетрії*. Основними елементами симетрії є точка, чи центр (*i*), площина (σ), вісь (*c*) і дзеркально-поворотна вісь (*s*).

*Точка (центр) симетрії* – умовна точка всередині молекули (рис. 4.7, *а*), яка на однаковій відстані розташована між однаковими атомами (групами атомів) на лініях їх умовного з'єднання між собою.

*Площина симетрії* – умовна площина, яка розділяє молекулу на дві рівні частини, що відносяться одна до одної як дзеркальні відбиття (рис. 4.7, *б*). Наприклад, порівнюючи молочну та ізобутиратну кислоти:




Молочна кислота Ізобутиратна кислота

спостерігаємо, що молочна кислота елементів симетрії не має, вона хіральна та існує у вигляді двох енантіомерів. Ізобутиратна кислота має площину симетрії (де знаходяться зв'язки H–C–COOH) і, будучи ахіральною, оптичної активності не проявляє.

*Вісь симетрії* – умовна вісь, яка проходить крізь молекулу і при обертанні на кут 360°/*n* (*n* – ціле число 2, 3, 4) нова конфігурація збігається з початковою (рис. 4.7, *в*). Для тетраедричної конфігурації (*n* = 3) необхідний кут для обертання складає 360°/3 = 120°, тобто для бромоформу існує вісь третього порядку $c_3$, для 2,2-дихлоропропану – вісь другого порядку (360°/2 = 180°) $c_2$.

З наведеного виходить, що сполуки з одним хіральним атомом завжди оптично активні. Присутність у них хоча б одного з перелічених елементів симетрії приводить до їх ахіральності. Підкреслимо, що це стосується молекул з одним хіральним атомом.

*Дзеркально-поворотна вісь* симетрії існує при застосуванні відповідних операцій симетрії (поворот і віддзеркалення) з метою виявлення хіральності молекули і є важливою складовою елементів симетрії.

Так, при повороті якого-небуть фрагмента молекули X (рис. 4.8) навколо осі на кут 360°/*n* (*n* = 2, 3, 4) в положеннях X′ і подальшому віддзеркаленні його в площині, перпендикулярній до цієї осі, утворюється новий фрагмент X″. Останній є відбиттям фрагмента X′, тобто ідентичний до початкового X. Таким чином, початковий фрагмент X і віддзеркалений X″ ідентичні і хіральність не проявляють. Якщо вони не збігаються після повороту і відбиття, констатують присутність хіральності. Наведене пояснення суті дзеркально-поворотної осі симетрії ілюструється прикладами варіантів A і B на рис. 4.8.

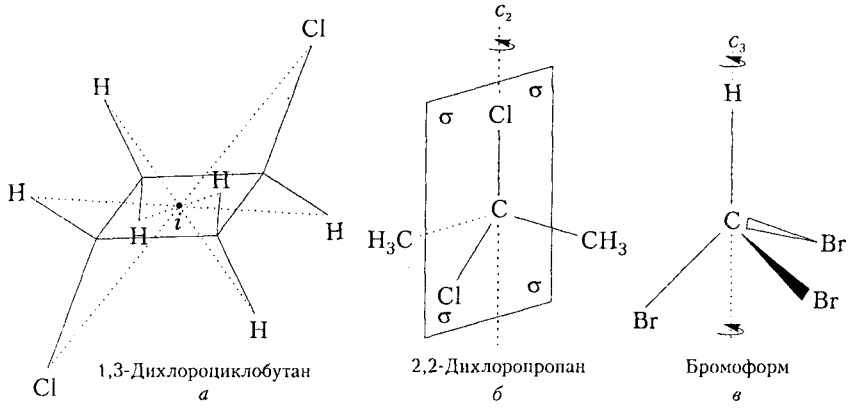



Рис. 4.7. Елементи симетрії:
*а* – точка *і*, *б* – площина σ, *в* – поворотна вісь *с*.



Так, для сполуки $C_{abcc}$ (варіант A) при повороті початкового тетраедра X навколо осі на кут 120° (360°/3 = 120°, *n* = 3) утворюється конфігурація X′, дзеркальне відбиття якої викликає появу конфігурації X″. Якщо тетраедр X″ переставити "з голови на ноги" і повернути навколо осі на кут 120°, спостерігається його суміщення з початковим тетраедром X. Це означає, що сполука $C_{abcc}$ ахіральна (не утворює енантіомерів).

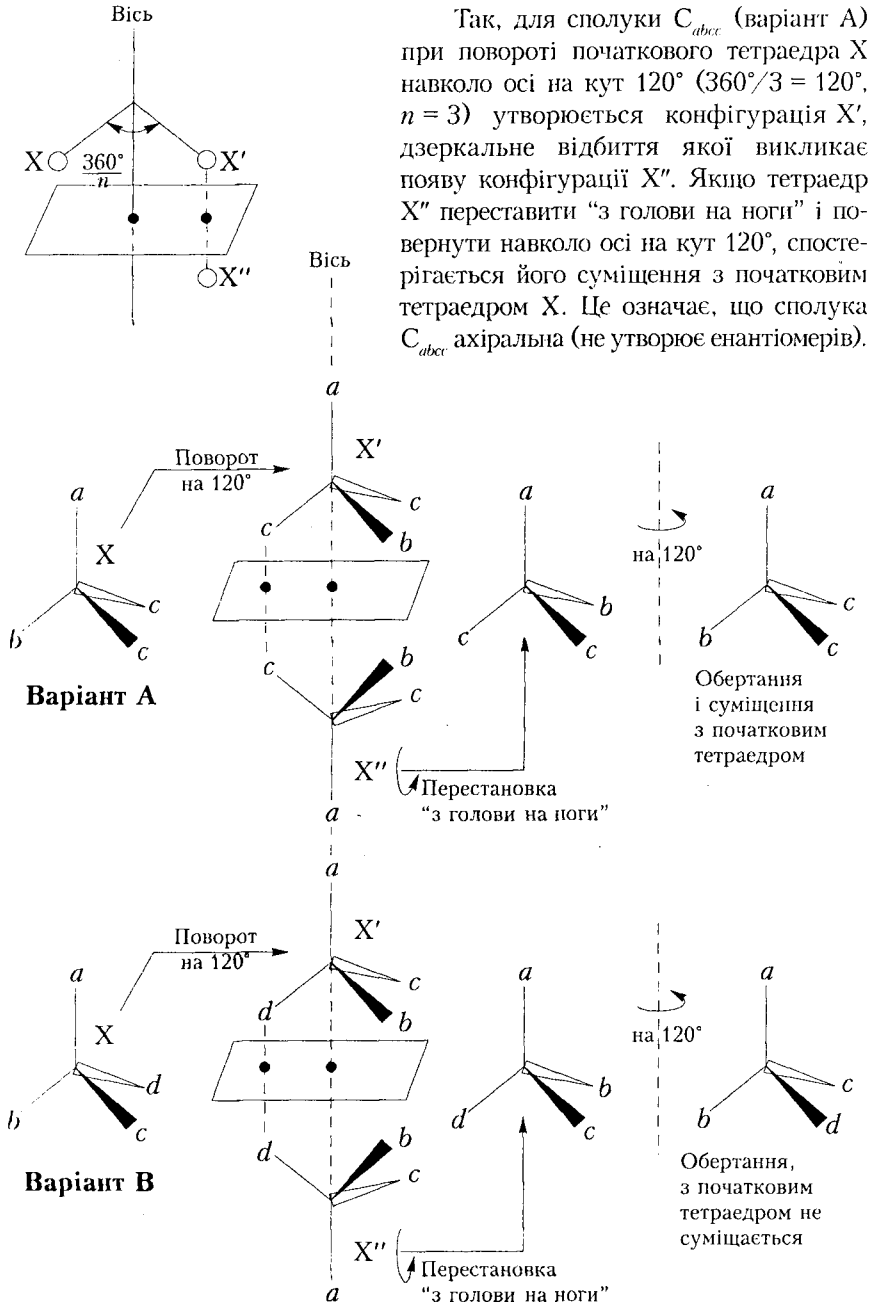



Рис. 4.8. Дія дзеркально-поворотної осі для сполуки $C_{abcc}$ (A) і $C_{abcd}$ (B).

Аналогічно (варіант В) для сполуки $C_{abcd}$ після виконання всіх операцій спостерігаємо несуміщення початкової і кінцевої конфігурацій, що свідчить про хіральність такої сполуки.

На рис. 4.9 показана дія дзеркально-поворотної осі для спіроалкану. Повертаючи цю сполуку на 90° ($n$ = 4) навколо осі і відбиваючи її в дзеркальній площині, спостерігаємо кінцеве просторове розташування спіроалкану, яке збігається при суміщенні з початковою структурою. Отже, обидві структури спіроалкану ідентичні та ахіральні, оптичну активність не проявляють. Легко дійти висновку, що при інакшому розміщенні будь-якого атома брому біля атома вуглецю спіроалкан хіральний.

Таким чином, основними елементами симетрії, які визначають геометричну архітектуру сполук та їх оптичні властивості, є центр і площина симетрії, вісь та дзеркально-поворотна вісь.

### 4.2.2. Проекційні формули Фішера

Перевести тетраедричні клиноподібні формули енантіомерів у проекційні на площину для зручності запропонував Е. Фішер (1891 р.). Одній клиноподібній формулі відповідає 12 проекцій залежно від

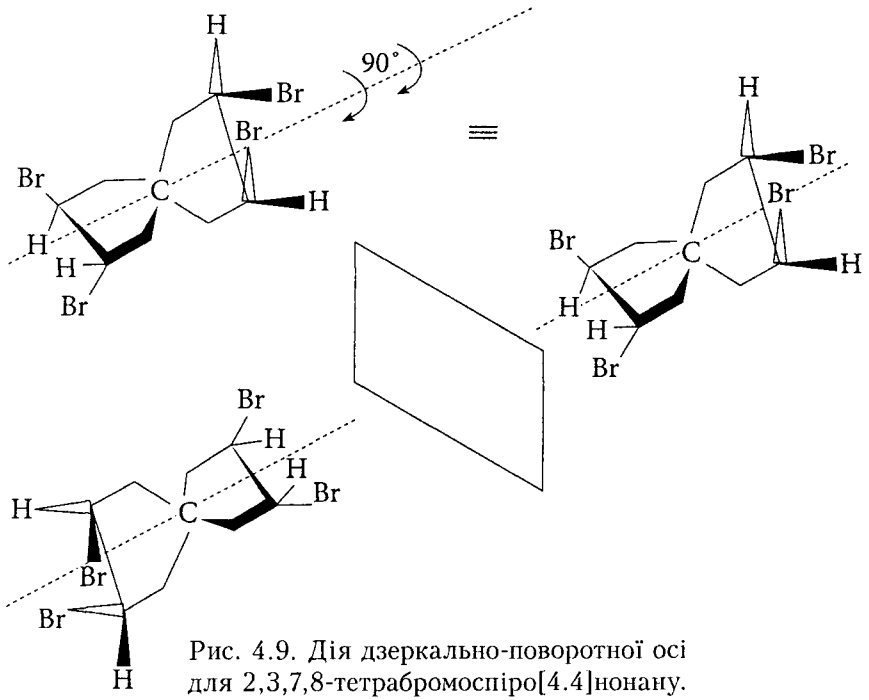



Рис. 4.9. Дія дзеркально-поворотної осі для 2,3,7,8-тетрабромоспіро[4.4]нонану.



розташування ока спостерігача і положення замісників при хіральному атомі. Так, побудуємо для 2-бромобутану $CH_3$–CH(Br)–$CH_2$–$CH_3$ довільно клиноподібну конфігурацію (рис. 4.10). Крізь цю конфігурацію умовно проведемо площину майбутнього креслення так, щоб два з чотирьох замісників (H і $C_2H_5$) були розташовані за площиною, якщо дивитися з положення *1*, від спостерігача, а решта Br і $CH_3$ – над площиною, або до спостерігача. Замісники, розташовані за площиною, позначаються вертикальною лінією, а до площини – горизонтальною. Хіральний атом вуглецю не позначається. Доцільно інколи застосовувати клиноподібні формули, "одягнуті" в тетраедр (рис. 4.11).

З положень *1, 2, 3, 4* по черзі аналогічно будуємо чотири проекційні формули: *1* – дивимося на грань Br–H–$CH_3$, *2* – на грань $CH_3$–H–$C_2H_5$, *3* – на грань H–$C_2H_5$–Br і *4* – на грань Br–$C_2H_5$–$CH_3$. Проекції *1–4*

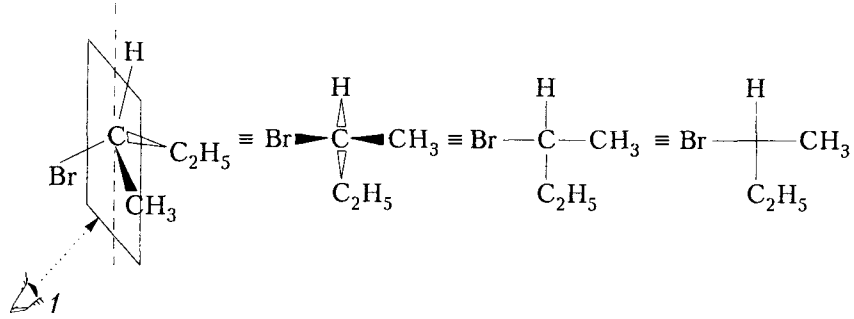



Рис. 4.10. Побудова проекцій Фішера з клиноподібної моделі.

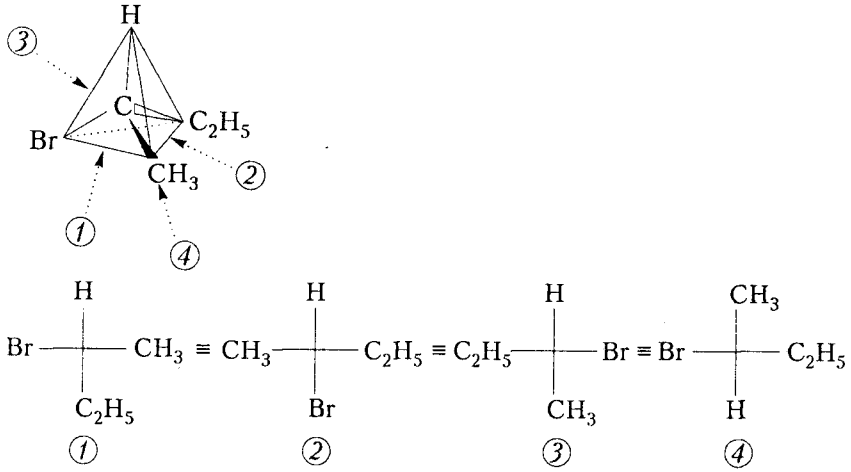



Рис. 4.11. Побудова проекцій Фішера з тетраедра.

називаються проекційними формулами Фішера, і подібних проекцій можна побудувати 12 лише для одного тетраедра. З метою позбутися такої невизначеності застосовують певні правила побудови проекцій Фішера. Для цього головну функціональну групу (головну функцію), з якої починається нумерація назви сполуки, розміщують зверху, а найдовший ланцюг (головний ланцюг) – вертикально. Тому при переході від тетраедричних формул до площинних необхідно підбирати таку точку зору спостерігача відносно тетраедра, щоб найстарша функціональна група була розташована у його верхній вершині. Наприклад, для молочної кислоти найстарша функціональна група – карбоксильна (COOH), головний ланцюг $CH_3$–C–COOH. Тоді обидва її енантіомери проекційно виглядають, як показано на рис. 4.12. При цьому око спостерігача повинно відповідати принципу дзеркальної симетрії. Аналогічно можна побудувати проекцію 2-бромобутану (рис. 4.13).

При використанні проекцій Фішера необхідно керуватися певними правилами:

1. Проекції не можна виводити з площини, оскільки енантіомер при цьому перетворюється у свій антипод.

2. Проекції не можна повертати в площині на кут 90° або 270°, оскільки при цьому утворюється енантіомер. Дозволяється поворот у площині креслення лише на 180°.

3. Дозволяється міняти місцями три замісники біля хірального атома за годинниковою стрілкою або проти неї при фіксованому четвертому замісniку.

4. Не можна виконувати непарну кількість перестановлень замісників. Заміна лише одного замісника веде до утворення енантіомеру. Парна кількість змін положення замісників зберігає існуючу конфігурацію.

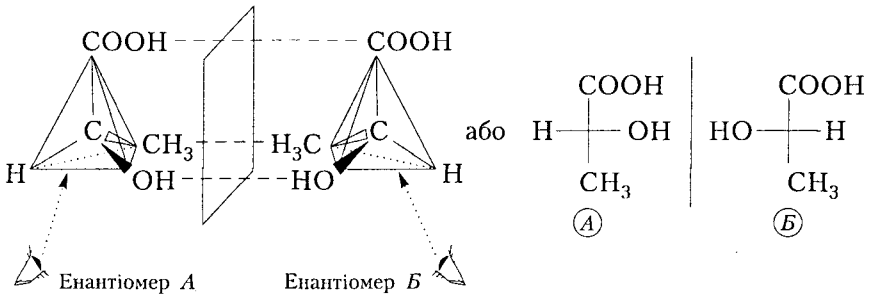



Рис. 4.12. Побудова проекцій Фішера для енантіомерів молочної кислоти.



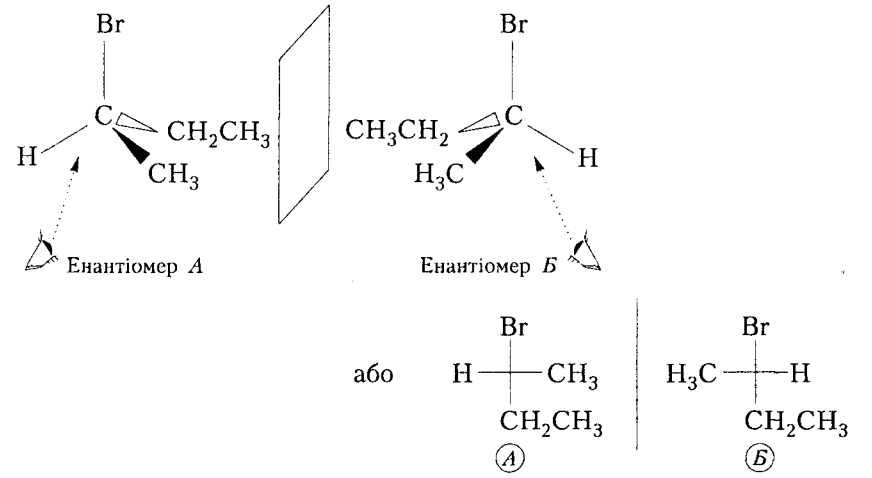
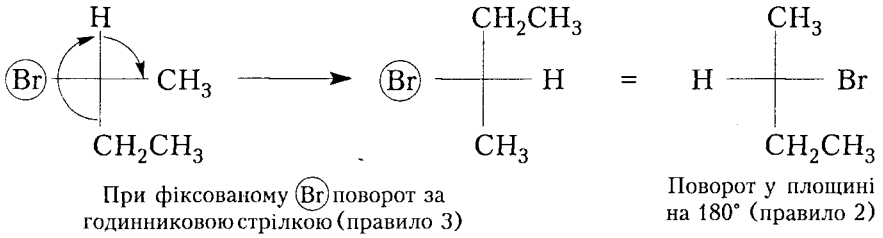


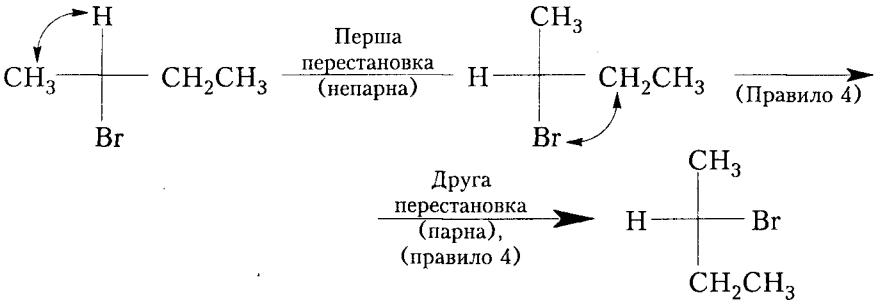

Рис. 4.13. Побудова проекцій Фішера для енантіомерів 2-бромобутану.

Наведені правила розглянемо для випадку перетворення проекцій *1–4* з рис. 4.11 до вигляду *А* з рис. 4.13:

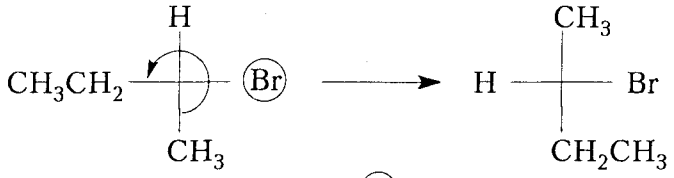
Проекція 1




Проекція 2

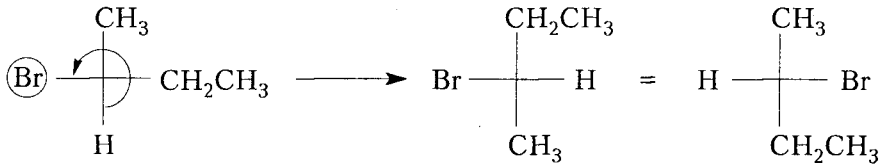


Проекція 3



При фіксованому (Br) поворот проти годинникової стрілки (правило 3)

Проекція 4



При фіксованому (Br) поворот проти годинникової стрілки (правило 3)

Поворот у площині на 180° (правило 2)

У всіх розглянутих випадках отримано одну проекцію Фішера. Тому на будь-яку тетраедричну модель енантіомера можна дивитися з різних боків при наведенні формули Фішера, після чого, користуючись згаданими правилами, проекції Фішера доводять до зручного вигляду з метою визначення типу конфігурації.

### 4.2.3. Стереоізомери з декількома хіральними атомами вуглецю

Розглянуті досі енантіомери мали один хіральний атом вуглецю. Але кількість асиметричних центрів в молекулі може бути більшою. Існує математична залежність: $N=2^n$, де $N$ – загальна кількість стереоізомерів; $n$ – кількість хіральних атомів. При двох асиметричних атомах вуглецю повинно бути чотири енантіомери ($4 = 2^2$). Наприклад, для бром'яблучної кислоти HOOC–CH(OH)–CHBr–COOH слід очікувати існування чотирьох ізомерів. Побудову проекцій Фішера для таких сполук виконують аналогічно попередньому методу (рис. 4.14). Ізомери I і II, а також III і IV є енантіомерами між собою, оскільки вони є дзеркальним відбиттям один одного. Порівнюючи між собою проекції ізомерів I і III, I і IV, а також II і III, II і IV, спостерігаємо, що вони мають у своїх молекулах по одній однаковій конфігурації біля одного хірального вуглецю і різну – біля другого. Ізомери такого типу називаються σ-*діастереоізомерами*, тобто ізомери I і III, II і III, I і IV, II і IV по відношенню один до одного є діастереоізомерами.



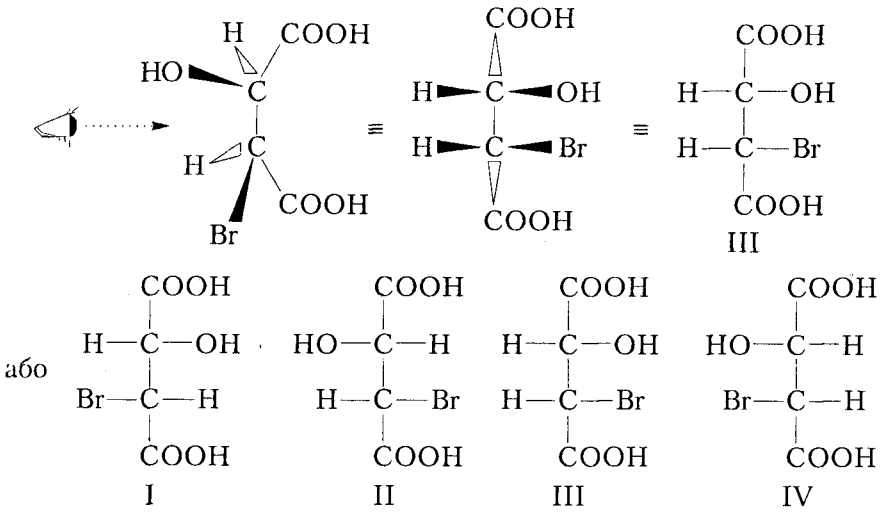
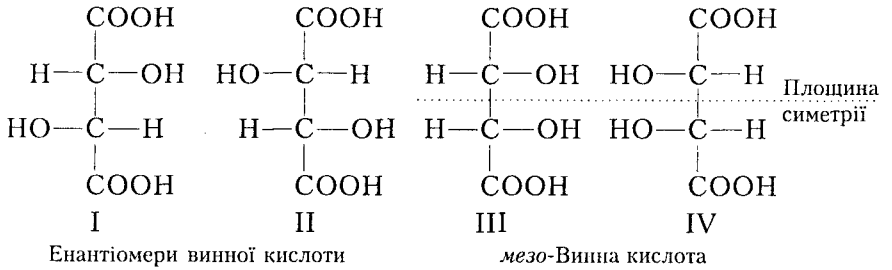


Рис. 4.14. Побудова проекцій Фішера для бром'яблучної кислоти.

На відміну від енантіомерів, σ-діастереоізомери проявляють різні фізичні і навіть хімічні властивості, в тому числі різні значення питомого обертання, і можуть бути розділені звичайними методами. Появу діастереоізомерів доцільно пояснити на прикладі одягання лівої рукавички на праву і ліву руку. Права і ліва рука, як і відповідні рукавички, є дзеркальним відбиттям одна одної – вони енантіомерні. Стан (ліва рука + ліва рукавичка) не буде дзеркальним відображенням стану (права рука + ліва рукавичка) – вони (стани) не енантіомерні, а діастереоізомерні.

Для сполук з двома хіральними атомами й однаковим набором замісників біля кожного з них загальна кількість стереоізомерів зменшується до трьох. Це зв'язано з появою додаткового елемента симетрії – площини симетрії.

Прикладом є винна кислота HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH, для молекули якої наведено чотири можливих ізомери:



Енантіомери винної кислоти

*мезо*-Винна кислота

Ізомери I і II – дзеркальні антиподи, або енантіомери. Ізомери III (ліва і права форми) оптичної активності не проявляють внаслідок існування в молекулі площини симетрії, яка розташована перпендикулярно до площини креслення в проекціях Фішера або в клиноподібних проекціях (рис. 4.15). Отже, обертання верхнього і нижнього тетраедрів, розділених між собою площиною симетрії, проходить у протилежних напрямках і взаємно компенсується. Тому в цілому оптична активність не проявляється. Переконатися в цьому можливо тоді, якщо верхній тетраедр уявно повернути на 180° і сумістити з нижнім. Вони не збігаються, а тому мають різні знаки обертання. Такого типу ізомери називаються *мезо*-формою, а сполука III – *мезо*-винною кислотою.

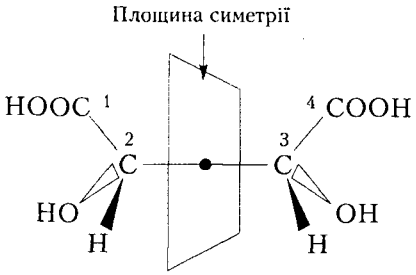



Рис. 4.15. Площина симетрії для *мезо*-винної кислоти.

Для *мезо*-форми характерне розташування в проекціях Фішера структурно однакових замісників з одного боку. При цьому їх називають конфігураційно різними замісниками, оскільки знак обертання відповідних тетраедричних конфігурацій протилежний. Так, для *мезо*-винної кислоти замісники HO– і H– є одночасно структурно однаковими та конфігураційно різними. Обидві проекції III і IV являють собою єдину сполуку, одну з них, наприклад III, можна повернути на 180° у площині креслення, і в результаті отримаємо ідентичну проекції IV структуру.

***мезо*-Форми** – *структури оптично неактивних сполук з декількома хіральними атомами, біля яких розташовані однакові за структурою замісники, які утворюють протилежну за знаком обертання тетраедричну конфігурацію.*

*мезо*-Винна кислота є σ-діастереоізомером щодо енантіомерів I і II, тобто ізомери I і III, II і III називаються діастереоізомерами.

Таким чином, при розташуванні біля хіральних атомів вуглецю структурно однакових, але конфігураційно різних замісників виникають *мезо*-форми сполук, для яких оптичні властивості не характерні.

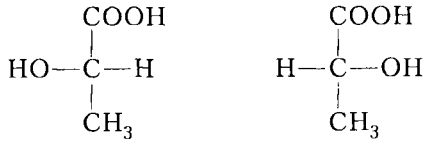
### 4.2.4. Абсолютна конфігурація молекул. Правило Кана – Інгольда – Прелога

Для позначення відмінності енантіомерів між собою застосовують знаки обертання площини поляризованого світла: правообертаючі (+) і лівообертаючі (–). Але прямий зв'язок між просторовою конфігурацією



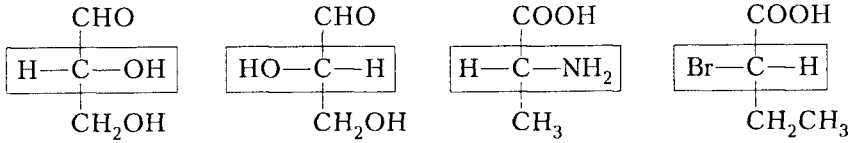
хіральної молекули і знаком обертання відсутній. Наприклад, молочна кислота, яка була виділена Ю. Лібіхом (1847 р.) з м'язової тканини і названа м'ясо-молочною, виявляє правообертаючий характер (+), але її етери та естери обертають площину поляризації вліво (–). Тому виникає необхідність у певних правилах побудови просторової конфігурації стереоізомерів відносно їх представленого зображення. Згадаємо про можливість побудови з одного тетраедра хіральної молекули дванадцяти різних проекцій. Для створення таких правил необхідно знати абсолютну конфігурацію молекули. Встановити її хімічними методами неможливо. Тому ще 1891 р. Е. Фішер і незалежно М. Розанов (1906 р.) запропонували використовувати для цього як відносний внутрішній стандарт правообертаючий (+)-гліцериновий альдегід, якому довільно приписали абсолютну конфігурацію *D* (від лат. *dexter* – правий), а його лівообертаючому енантіомеру конфігурацію *L* (від лат. *laevus* – лівий). *D*-конфігурація відповідає розташуванню атома водню у проекції Фішера зліва, а *L* – справа:

***Абсолютна конфігурація*** – *просторова орієнтація чотирьох замісників відносно хірального атома.*




*L*-(+)-Молочна кислота | *D*-(–)-Молочна кислота

Це дало змогу визначити конфігурацію інших сполук (гідроксикислот, амінокислот тощо) по відношенню до *D,L*-конфігурацій гліцеринового альдегіду:




*D*-(+)-Гліцериновий альдегід | *L*-(–)-Гліцериновий альдегід | *D*-2-Амінопропанова кислота | *L*-2-Бромобутанова кислота

Правильність вибору внутрішнього стандарту була підтверджена лише 1951 р., коли М. Бійвот, Ф. Підмен і Дж. Ван-Бомель за допомогою рентгеноструктурного аналізу натрійрубідієвих солей винних кислот з'ясували справжнє просторове розміщення атомів.

Необхідно зауважити, що *D,L*-система ускладнює позначення ізомерів з декількома хіральними атомами, а також вимагає дотримання двох додаткових умов: 1) *D*- або *L*-конфігурацію визначають лише

при одному, нижньому асиметричному атомі в проекційних формулах; 2) для α-гідроксикислот і α-амінокислот, навпаки, – при верхньому.

Тепер *D*- і *L*-позначення використовуються тільки для гідроксикислот, амінокислот і вуглеводів. Універсальнішою системою позначень просторових ізомерів є *R,S*-система (правило послідовності, чи правило пріоритетності), яку запропонували Р. Кан, К. Інгольд і В. Прелог 1956 р. *R,S*-Система заснована на визначенні старшинства (пріоритетності) замісників біля хірального атома. Старшинство замісників зростає із збільшенням атомного номера елемента, який безпосередньо сполучений з хіральним атомом. Наприклад, для функціональних груп старшинство зменшується в ряду: $-\underline{S}O_2OH > -\underline{O}H > -\underline{N}H_2 > -\underline{C}H_3$, оскільки атомний номер сірки більший, ніж кисню, а атомний номер кисню більший, ніж азоту, тощо. Якщо елемент, зв'язаний з хіральним центром, один і той самий для різних функціональних груп, то їх старшинство визначається природою другого елемента і т.д., наприклад:

$$-CH_2-\underline{C}H_3 < -CH_2-\underline{N}H_2 < -CH_2\underline{O}H < -CH_2-\underline{S}O_2OH < -CH_2-\underline{Br}$$

Вплив розгалуження вуглецевого ланцюга алкільних замісників на їх старшинство можна побачити в ряду, для якого найрозгалуженіші замісники старші, ніж нерозгалужені:

$$\underset{\textit{н}\text{-Бутил}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-} < \underset{\text{Ізобутил}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-} < \underset{\textit{втор}\text{-Бутил}}{CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-} <$$

$$< \underset{\textit{трет}\text{-Бутил}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-}$$

Іншими словами, третинний атом вуглецю проявляє пріоритетність по відношенню до вторинного, потім до первинного тощо. Для замісників з кратними зв'язками також є відповідні правила визначення старшинства, і загальний їх напрямок полягає в зростанні пріоритетності кратних зв'язків порівняно з насиченими:

$$\underset{\text{Пропіл}}{CH_3-CH_2-CH_2-} < \underset{\text{Аліл}}{CH_2=CH-CH_2-} < \underset{\text{Пропаргіл}}{CH\equiv C-CH_2-} <$$

$$< \underset{\text{Вініл}}{CH_2=CH-} < \underset{\text{Ацетиленіл (етиніл)}}{CH\equiv C-}$$

У табл. 4.1 наведені деякі замісники з умовним номером старшинства згідно з правилами номенклатури IUPAC.

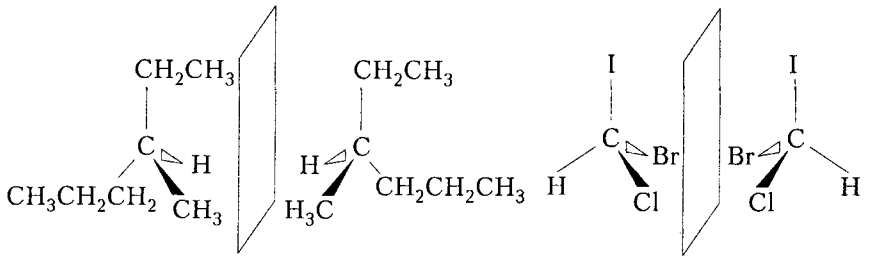


Таблиця 4.1. **Старшинство замісників біля хірального центра**

| Замісник | № старшинства | Замісник | № старшинства |
|---|---|---|---|
| Аліл $CH_2=CH-CH_2-$ | 10 | Ізопропіл $(CH_3)_2CH-$ | 14 |
| Аміно $H_2N-$ | 43 | Йод I– | 76 |
| Ацетил $CH_3-C(=O)-$ | 36 | Карбоксил $HO-C(=O)-$ | 38 |
| Бензил $C_6H_5-CH_2-$ | 13 | Меркапто HS– | 69 |
| Бензоїл $C_6H_5-C(=O)-$ | 37 | Метил $H_3C-$ | 2 |
| Бром Br– | 75 | Метиламіно $CH_3-NH-$ | 45 |
| *втор*-Бутил $CH_3CH_2CH(CH_3)-$ | 16 | Метилтіо $CH_3-S-$ | 79 |
| *н*-Бутил $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ | 5 | Метокси $CH_3-O-$ | 58 |
| *трет*-Бутил $(CH_3)_3C-$ | 19 | Нітро $NO_2-$ | 56 |
| Вініл $CH_2=CH-$ | 15 | Нітрозо O=N– | 55 |
| Водень H– | 1 | 1-Пропеніл $CH_3CH=CH-$ | 18 |
| Гідрокси HO– | 57 | Пропіл $CH_3-CH_2-CH_2-$ | 4 |
| Диметиламіно $(CH_3)_2N-$ | 51 | 1-Пропініл $CH_3-C\equiv C-$ | 29 |
| Етил $CH_3-CH_2-$ | 3 | 2-Пропініл $CH\equiv C-CH_2-$ | 12 |
| Етиніл $CH\equiv C-$ | 21 | Сульфо $HO-O_2S-$ | 73 |
| Етиламіно $CH_3CH_2-NH-$ | 46 | Феніл $C_6H_5-$ | 22 |
| Етокси $CH_3CH_2-O-$ | 59 | Феніламіно $C_6H_5-NH-$ | 47 |
| Ізобутил $CH_3C(CH_3)H-CH_2-$ | 9 | Флуор F– | 68 |
| Ізопропеніл $CH_2=C(CH_3)-$ | 20 | Хлор Cl– | 74 |

Для визначення *R,S*-конфігурації енантіомеру (рис. 4.16) необхідно його клиноподібну модель так розташувати в просторі, щоб око спостерігача знаходилося на осі хіральний атом – наймолодший замісник (часто зв'язок C*–H). При цьому наймолодший замісник повинен бути з протилежного боку відносно спостерігача. Якщо, наприклад, старшинство трьох інших замісників (1 HO– > 2 –COOH > 3 $CH_3$–) зменшується за годинниковою стрілкою, то конфігурація позначається літерою *R* (від лат. *rectus* –

3-метилгексану, тому що алкільні групи проявляють майже однакову поляризовність:

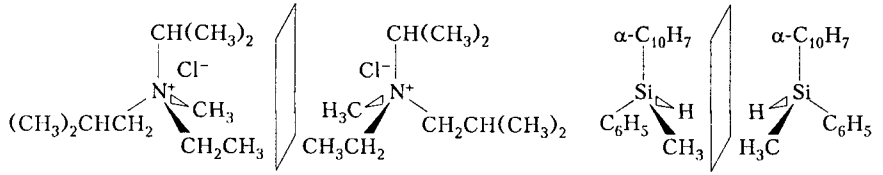


3-Метилгексан



Бромойодохлорометан

До цієї категорії відносяться також сполуки тетраедричної будови з іншими хіральними чотиривалентними атомами (центрами) – сполуки силіцію, германію, азоту у вигляді четвертинних солей амонію, фосфору у вигляді солей фосфонію тощо:



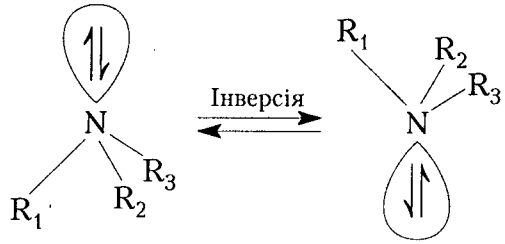
Етилізобутилізопропілметиламонійхлорид,
Ле Бель (1894 р.)



Метил-α-нафтилфенілсилан,
Л. Сомер (1959 р.)

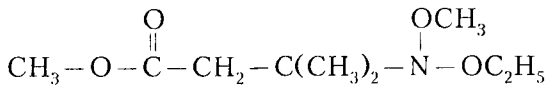
До категорії сполук з центральною хіральністю відносять також сполуки з тривалентним хіральним атомом пірамідальної будови – вторинні і третинні аміни, третинні фосфіни, сульфоксиди тощо. Четвертим замісником вважають орбіталь пари неподілених електронів. Слід зауважити, що *n*-електрони не фіксують тетраедричної конфігурації, тому можлива її інверсія. Це порівнянно з вивернутою вітром парасолею, тому такий ефект називається "ефектом парасольки".

Так, третинні аміни хіральні, але розділити енантіомери з реакційного середовища практично неможливо внаслідок швидкої інверсії конфігурацій ($2 \cdot 10^{11}$ коливань за секунду):

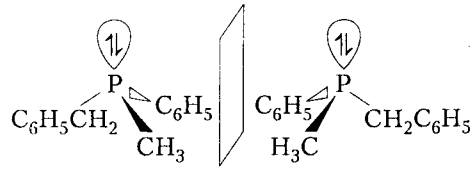




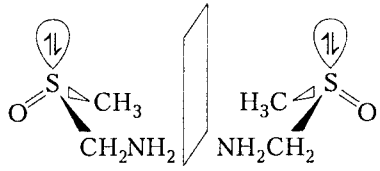

Для деяких сполук, наприклад



час існування енантіомерної пари досить значний (декілька годин), після чого вони поступово перетворюються в рацемічну суміш. Аналогічно поділені на енантіомери сполуки третинних фосфінів і сульфоксидів:

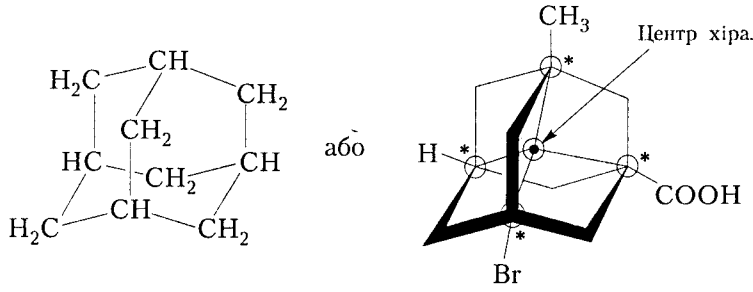


Бензилметилфенілфосфін,
Р. Дітзель (1979 р.)



Метиламінометилсульфоксид,
П. Карер (1950 р.)

До сполук з центральною хіральністю можна віднести також похідні каркасних вуглеводнів, наприклад адамантану $C_{10}H_{16}$, будова якого нагадує гратки алмазу або три конденсовані молекули циклогексану в конформації крісла:




З чотирма різними замісниками, які розташовані в кутах вуглецевого каркаса, можливо існування енантіомерів, причому центр хіральності розташований не на певному атомі, а в просторі, в центрі молекули. Це пояснюється тим, що чотири асиметричних атоми вуглецю каркаса знаходяться по суті у вершинах тетраедра і тому характеризуються властивостями його симетрії, а саме мають центр тетраедра (точку), який і виступає хіральним центром.

Слід зауважити, що до цієї категорії відноситься практично основна маса сполук з хіральними властивостями.

**2. Сполуки з аксіальною хіральністю.** До цієї групи відносяться сполуки, яких об'єднує вісь як основа хіральної конфігурації (алени, біфеніли, динафтили, спіроалкани).

Так, похідні алену $CH_2=C=CH_2$ через особливості своєї будови ($sp^2$- і $sp$-гібридизовані атоми вуглецю, рис. 4.18, *а* та 11.1) проявляють оптичні властивості при мінімум двох різних замісниках біля кожного атома вуглецю. Група $CH_3$– і атом Н на обох кінцях знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах, і така конфігурація молекули нагадує деформований (розтягнутий) тетраедр за зв'язками C=C=C (рис. 4.18, *в*). Якщо умовно стиснути такий розтягнутий тетраедр (*а*) до центра таким чином, щоб обидва крайні атоми вуглецю були суміщені з центральним, виникає звичайний тетраедр (*б*). Його далі можна знов умовно розтягнути до деформованого стану вздовж хіральної осі (*г*).

Для похідних біфенілу з чотирма або меншою кількістю замісників в *орто*-положеннях виникає оптична активність (рис. 4.19). Її пов'язують з неможливістю обертання двох бензольних кілець одне відносно одного внаслідок появи об'ємних замісників. Ізомери такої природи називають *атропоізомерами*, а явище – *атропоізомерією* (гл. 37.1).

> ***Атропоізомерія*** *– просторова ізомерія, яка виникає внаслідок неможливості вільного обертання довкола простого σ-зв'язку.*

Дана назва утворилася від повної назви атропененантіоізомерія, яка розшифровується так: *а* – від грецьк. *anti* (заперечення), *тропен* – від *tropos* (обертаю), *енантіо* – протилежний і *ізомерія* – однакова частка або дослівно – заперечення обертання однакових часток.

Таким чином, аксіальна хіральність присутня в сполуках, для яких обертання фрагментів молекули довкола простого або подвійного зв'язку неможливо внаслідок тих або інших причин і коли замісники розташовані, як правило, у взаємно перпендикулярних площинах.

**3. Сполуки з планарною хіральністю.** Планарна хіральність характерна для сполук, молекули яких містять у своїй структурі фрагмент

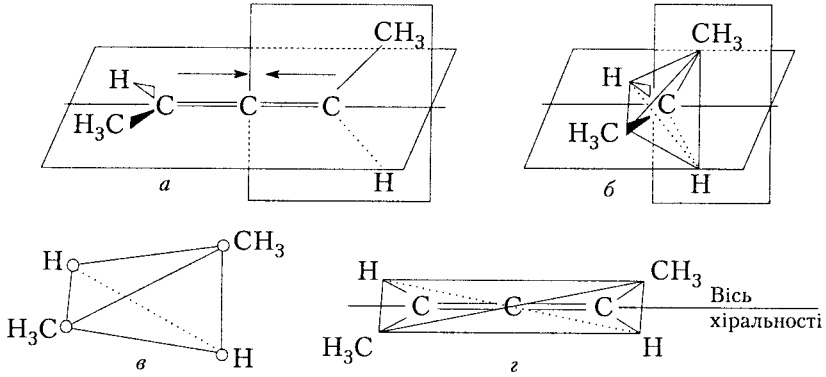



Рис. 4.18. Енантіомери 2,3-пентадієну.



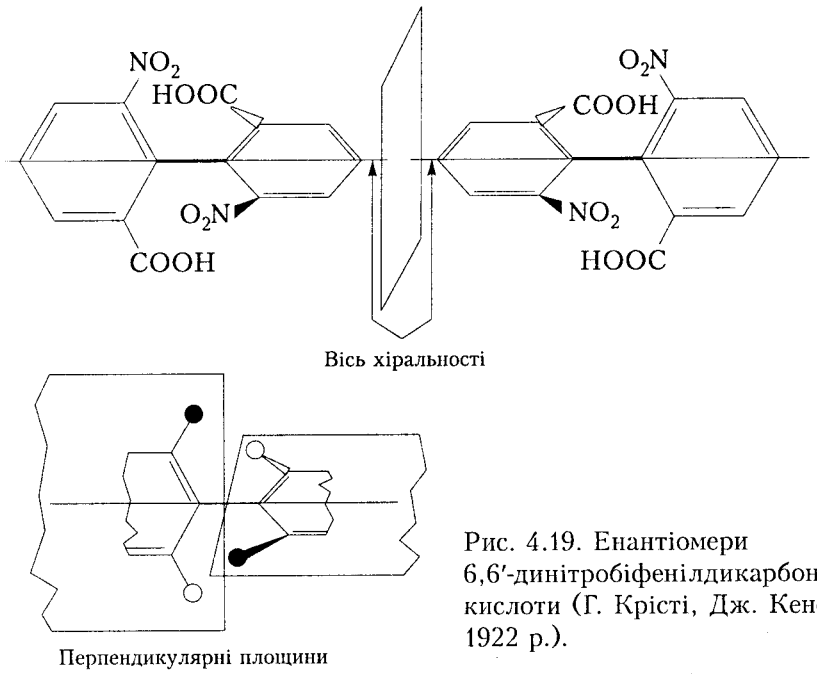



Рис. 4.19. Енантіомери 6,6′-динітробіфенілдикарбонової кислоти (Г. Крісті, Дж. Кенер, 1922 р.).

площини (бензольне ядро, π-зв'язок). Необхідна умова її існування – відмінність "одного боку" площини (фігури) молекули від іншого внаслідок появи якого-небудь замісника (рис. 4.20, *б*). Відомо чимало варіантів порушень симетрії такої площини. Один з них – застосування перехідних металів для утворення металорганічних сполук на зразок π-комплексів. Наприклад, похідні бензолу з різними замісниками – сполуки симетричні (площина симетрії збігається з площиною бензольного кільця), але для ароматичних π-комплексних сполук їх площина симетрії порушується (рис. 4.20). Утворення енантіомерів зумовлене тим, що зв'язок між

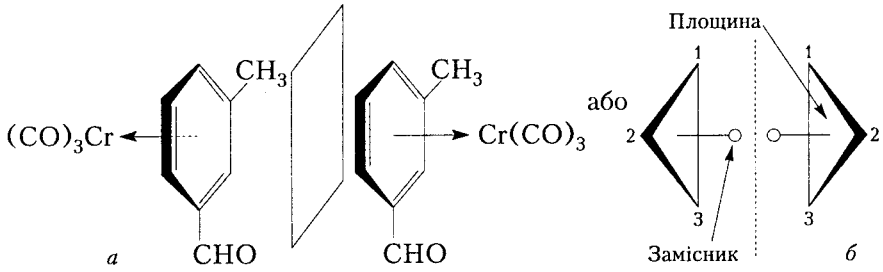



Рис. 4.20. Енантіомери π-комплексу *м*-толуїлового альдегіду з трикарбонілхромом (*а*), модель планарної хіральності трикутника (*б*).

атомами хрому і бензольним ядром утворюється по різні боки площини бензольного ядра, тобто один бік відрізняється від іншого та їх дзеркальні відбиття не суміщаються. Аналогічно відомі енантіомери для похідних фероцену (рис. 4.21), площину хіральності для яких можна уявити як таку, що умовно проходить між циклопентадієнільними ядрами.

Поряд з ароматичними молекулами планарну хіральність проявляють π-комплекси алкенів, які мають площинну будову. Наприклад, π-комплекс фумарової кислоти з тетракарбонілом заліза існує як пара енантіомерів (рис. 4.22). На рис. 4.23 наведені анса-сполуки у вигляді оптично активних ізомерів з площиною хіральності, яка проходить крізь площину бензольного ядра. Отже, площина бензольного ядра чітко зафіксована внаслідок розміщення замісника X, який не дозволяє поліметиленовому ланцюгу обертатися довкола бензольного ядра або навпаки.

**4. Сполуки зі спіральною хіральністю.** Будь-яка спіраль завжди хіральна, не має елементів симетрії і може бути лівою (*M*) або правою

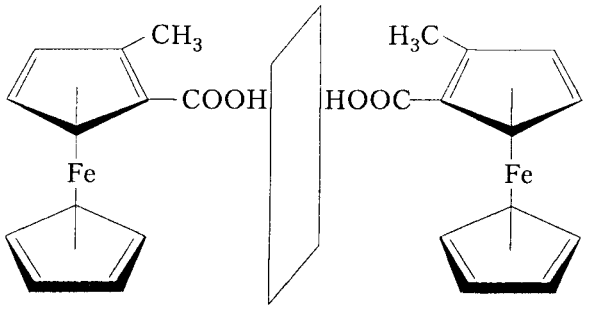



Рис. 4.21. Енантіомери похідних фероцену.

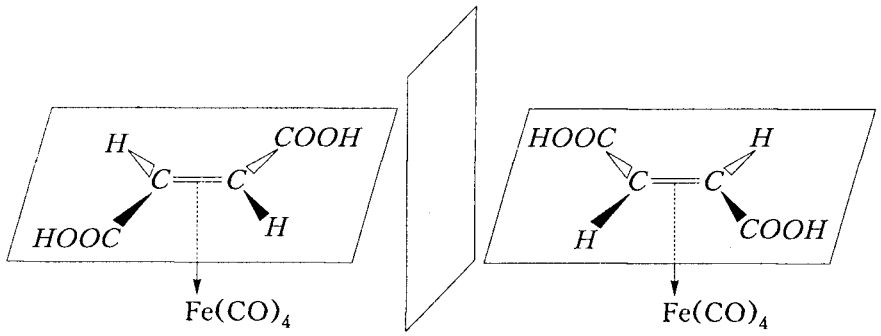



Рис. 4.22. Енантіомери π-комплексу фумарової кислоти з тетракарбонілзалізом.



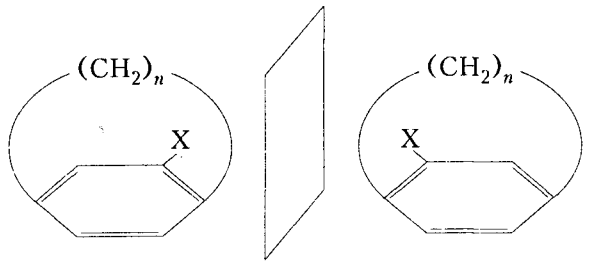



Рис. 4.23. Енантіомери анса-сполук: $n \leq 8$–10, X = –COOH, $-CH_3$.

(*P*). Тому сполуки спіральної будови існують у вигляді енантіомерів. Наприклад, поліциклічний арен гексагеліцен (рис. 4.24) проявляє спіральну хіральність унаслідок стеричної взаємодії двох бензольних кілець, які наближаються одне до одного і взаємно відштовхуються. Молекула немовби "викручується" подібно до спіралі. Похідні фенантрену (рис. 4,25) також проявляють оптичну активність при розміщенні замісників у 4,5-положеннях, причому вони розташовуються у фенантреновому ядрі лише у протилежних напрямках один до одного.

До сполук із спіральною хіральністю часто відносять сполуки так званої "пропелерної" будови, наприклад перхлоротрифеніламін (рис. 4.26), похідні гексафенілбензолу, триарилкарбокатіона і складніші молекули. Так, у молекулі перхлоротрифеніламіну плоскі бензольні ядра вивернуті на певний кут із загальної площини внаслідок взаємного відштовхування одне від одного з утворенням конфігурації лівого або правого пропелера (відповідно спіралі), які не збігаються при суміщенні.

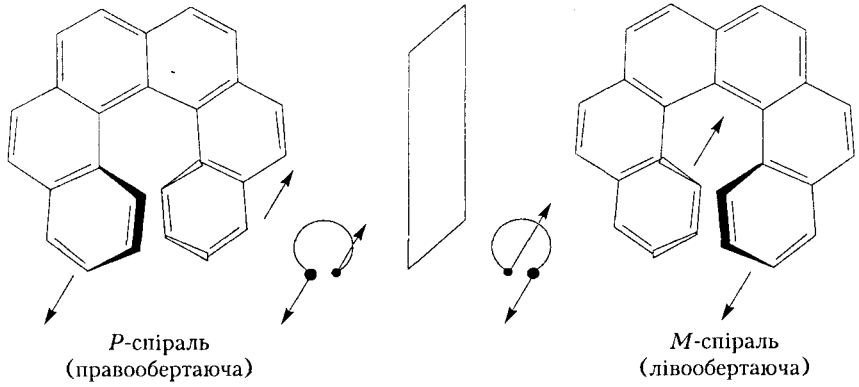



Рис. 4.24. Енантіомери гексагеліцену.
Стрілка показує напрям площини бензольного ядра до (↓) або від (↑) спостерігача.

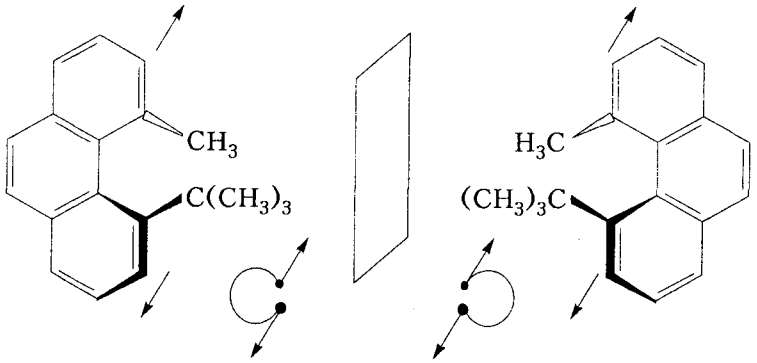



Рис. 4.25. Енантіомери 5-*трет*-бутил-4-метилфенантрену.

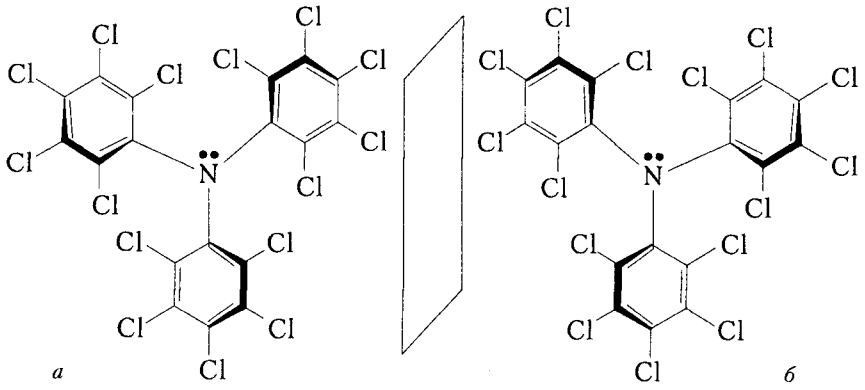



Рис. 4.26. Енантіомери перхлоротрифеніламіну:
*а* – права спіраль, *б* – ліва спіраль.

## 4.3. Геометрична ізомерія

Геометрична ізомерія, чи *цис-*, *транс*-ізомерія (π-діастереоізомерія), характерна для сполук з ізольованими подвійними зв'язками і виникає внаслідок неможливості вільного обертання замісників довкола C=C-зв'язку. Так, малеїнова і фумарова кислоти відрізняються розташуванням карбоксильних груп відносно площини, яка проходить через середину π-зв'язку (рис. 4.27).

*цис*-Конфігурація відповідає розташуванню двох однакових замісників з одного боку π-електронної площини, а *транс*-конфігурація – протилежному випадку.

Оскільки обертання замісників довкола подвійного зв'язку неможливе, перетворення *цис*-ізомеру в *транс*-ізомер потребує відповідної енергії



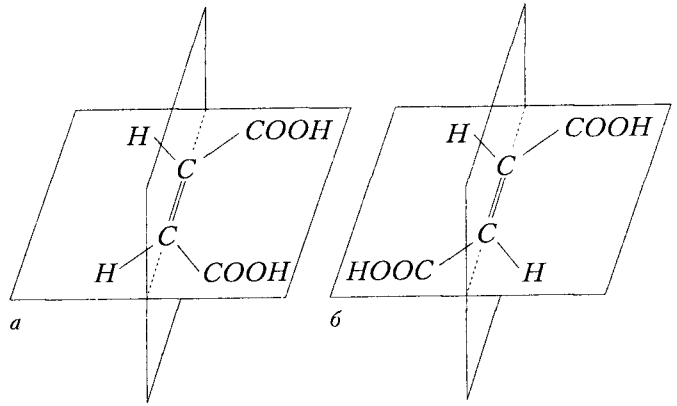
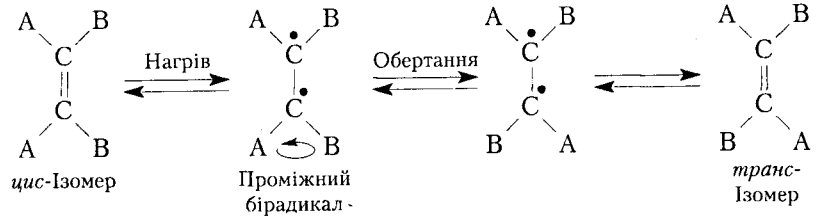
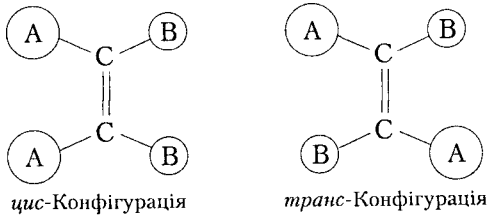



Рис. 4.27. Геометричні ізомери:
*а* – малеїнова кислота (*цис*-ізомер), *б* – фумарова кислота (*транс*-ізомер).

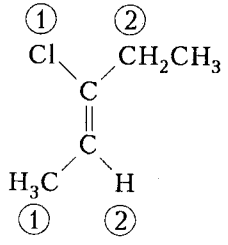
(нагрівання або опромінювання) для розщеплення старого π-зв'язку й утворення нового за схемою:



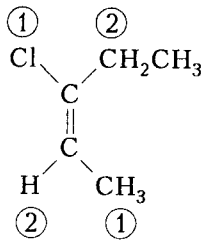

При нагріванні, як правило, менш стійкий *цис*-ізомер перетворюється в стійкіший *транс*-ізомер внаслідок вільного обертання однієї групи довкола осі C–C-зв'язку. Більша стабільність *транс*-конфігурації порівняно з *цис*- зумовлена в першу чергу об'ємом замісників та їхнім електростатичним відштовхуванням один від одного. При близькому розташуванні об'ємних замісників A починається взаємодія їх зовнішніх електронних оболонок. Це приводить до їх відштовхування, викривлення валентних кутів, зменшує стабільність *цис*-ізомеру:



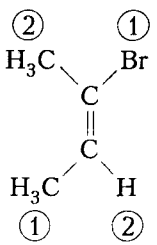
Застосування термінів *цис*, *транс* зручно при двох замісниках біля C=C-зв'язку. Якщо кількість замісників зростає до трьох або чотирьох, користуються універсальнішою *Z,E*-номенклатурою. В основу *Z,E*-позначення покладено принцип старшинства (пріоритетності) Кана – Інгольда – Прелога. При розташуванні двох найстарших замісників, позначених цифрою 1, з одного боку площини подвійного зв'язку, ізомер отримує назву *Z* (від нім. *zusammen* – разом), а при їх розташуванні по різні боки – *E* (від нім. *entgegen* – навпроти):



*Z*-3-Хлоро-2-пентен



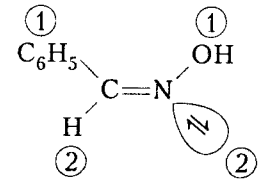
*E*-3-Хлоро-2-пентен



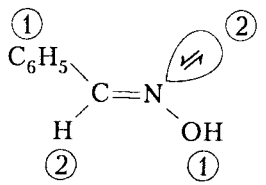
*E*-2-Бромо-2-бутен (*цис*-ізомер)

Слід зауважити, що позначення *Z* і *E* не завжди синоніми термінів *цис* і *транс*.

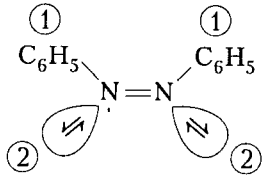
*цис, транс*-Ізомерія характерна і для сполук з подвійними зв'язками C=N, N=N і також позначається за допомогою *Z*, *E*-номенклатури, хоча ще вживаються старі позначення *син-* і *анти-*. Для атома азоту четвертим замісником вважають неподілену *n*-електронну пару (↓↑):



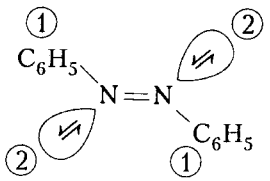
*Z*-Оксим бензальдегіду (*син*-ізомер)



*E*-Оксим бензальдегіду (*анти*-ізомер)



*Z*-Азобензол (*син*-ізомер)



*E*-Азобензол (*анти*-ізомер)



Геометрична ізомерія відноситься до загальної π-діастереоізомерії. Так, малеїнова і фумарова кислоти – π-діастереоізомери, вони не суміщаються між собою і не проявляють оптичної активності, тобто ахіральні.

*цис-*, *транс*-Ізомерія властива також циклічним сполукам, незважаючи на те, що вони відносяться до σ-діастереоізомерів. Але неможливість вільного обертання замісників за σ-зв'язками внаслідок їх жорсткого розташування відносно площини циклу веде до появи геометричної стереоізомерії, подібної до *цис-*, *транс*-ізомерії ненасичених сполук (гл. 27). На відміну від останньої, для *цис-*, *транс*-ізомерії циклічних сполук можлива наявність одночасно оптичної ізомерії завдяки існуванню хіральних атомів вуглецю. Розглянемо це на прикладі циклічної сполуки, для якої два однакових замісники розташовані біля різних вуглецевих атомів кільця (рис. 4.28). Так, *транс*-ізомер 1,2-диметилциклопропану існує у вигляді двох енантіомерів, які не суміщаються між собою. *цис*-Ізомер має площину симетрії, що розділяє його на дві рівні половини, суміщається зі своїм дзеркальним відображенням і тому є діастереоізомером по відношенню до обох енантіомерів *транс*-ізомеру або навпаки. Тому *цис*-ізомер є ахіральним, існує у вигляді оптично неактивної *мезо*-форми аналогічно винній кислоті, а загальна кількість стереоізомерів менша за очікувану ($N = 4$) і дорівнює трьом.

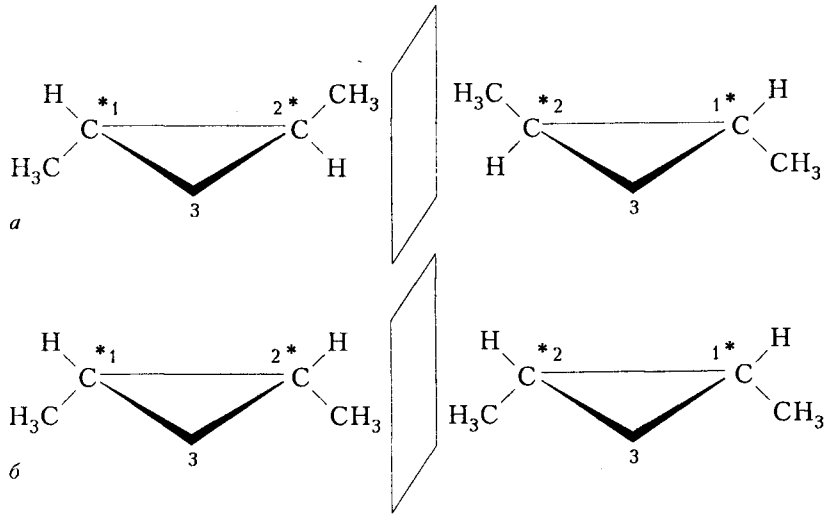


Рис. 4.28. Стереоізомери 1,2-диметилциклопропану:
*а* – енантіомери *транс*-ізомеру, *б* – *мезо*-форма *цис*-ізомеру.

Для двозаміщеного циклопропану з різними замісниками кількість стереоізомерів дорівнює чотирьом ($N = 2^2$) (рис. 4.29).

Кожний *транс*-ізомер є діастереоізомером до обох *цис*-ізомерів і навпаки.

Аналогічно можна розглядати чотири-, п'ятичленні тощо цикли з двома замісниками, застосовуючи позначення *цис-* або *транс-*. При трьох і більше замісниках в одній циклічній сполуці відносити ізомери до *цис-* або *транс*-конфігурації за певними правилами складніше, про що частково буде викладено пізніше (гл. 27.1).

## 4.4. Конформаційна ізомерія

Конформаційна ізомерія зумовлена обертанням (ротацією) атомів або окремих груп атомів навколо простого σ-зв'язку. Таких "миттєвих"структур існує безліч, і вони знаходяться у динамічній рівновазі, відрізняючись між собою енергетичною стабільністю. Стабільніші конфігурації, в яких молекула знаходиться переважну частину часу, називаються *конформерами*, і з них найважливішими є крайні форми, наприклад для етану *затінена* (*заслонена*) і *загальмована*, які позначаються за допомогою проекцій Ньюмена (рис. 4.3). Нагадаємо, щоб побудувати таку проекцію, необхідно розглядати перспективну формулу етану з торця уздовж осі зв'язку С–С, і перший до спостерігача атом вуглецю позначити точкою, а другий – колом. Між електронними хмарами суміжних зв'язків

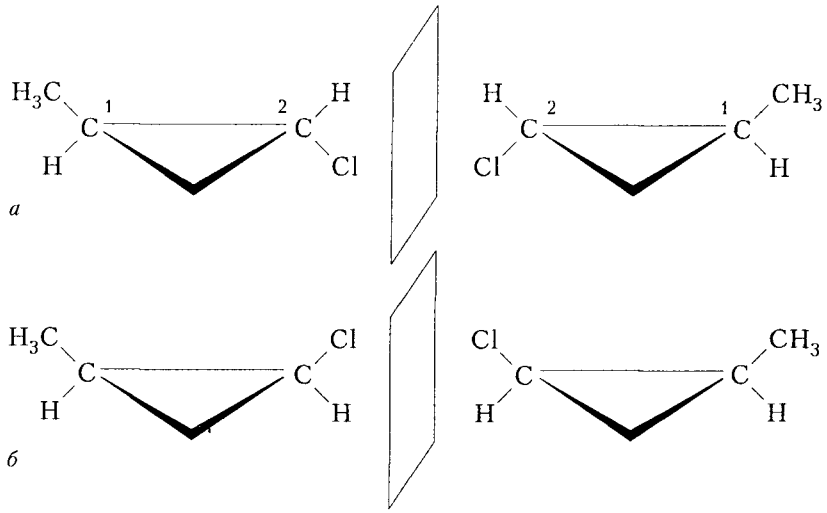
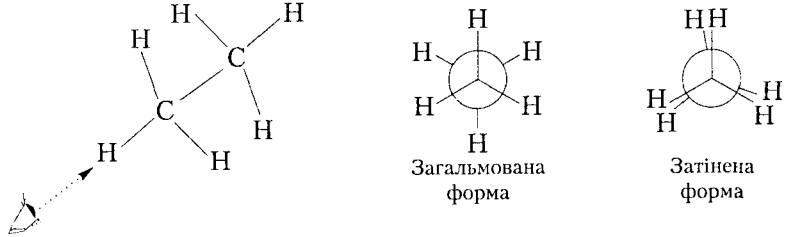


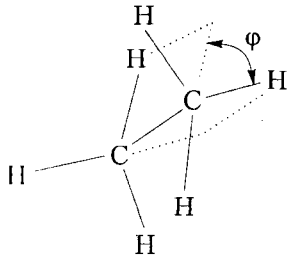

Рис. 4.29. Енантіомери 1-метил-2-хлороциклопропану:
*а* – *транс*-ізомери, *б* – *цис*-ізомери.



$\sigma_{C-H}$ етану, що розташовані біля різних атомів вуглецю, виникає взаємне відштовхування, максимальне при їх орієнтації один проти одного. Тоді вільне обертання, або ротація, замісників навколо простого $\sigma_{C-C}$-зв'язку певною мірою гальмується:




Конформери, для яких відштовхування між замісниками та їх зв'язками з атомом вуглецю мінімальні, стабільніші і називаються загальмованою формою. Для затіненої форми відштовхування між зв'язками та атомними угрупованнями максимальні. Тому загальмована форма приблизно на 12 кДж/моль вигідніша, ніж затінена (С. Пітцер, 1936 р.). Оскільки енергія різних конформерів неоднакова, то неоднакова і ймовірність їх існування. Важливим чинником є залежність потенційної енергії молекули щодо торсійного кута φ (кута повороту, або кута кручення) (рис. 4.30 і 4.31):



***Торсійний кут*** *— кут повороту суміжних зв'язків один відносно одного.*

Наприклад, для етану при "виході" молекули із затіненої конформації в процесі обертання на 60° енергія стає мінімальною, що відповідає вже новій конформації – загальмованій. При обертанні довкола С–С-зв'язку далі на 60° потенційна енергія зростає і молекула етану (рис. 4.30) "проскакує" затінену конформацію, тобто долає ("проходить") енергетичний бар'єр обертання, під час якого відштовхування протилежних зв'язків, розташованих один проти одного, максимальне. Різниця енергій двох крайніх конформацій складає приблизно 12 кДж / моль і називається *величиною енергетичного бар'єра*.

Таким чином, конформерами слід вважати такі конформації, які відповідають мінімальним значенням на енергетичних діаграмах.

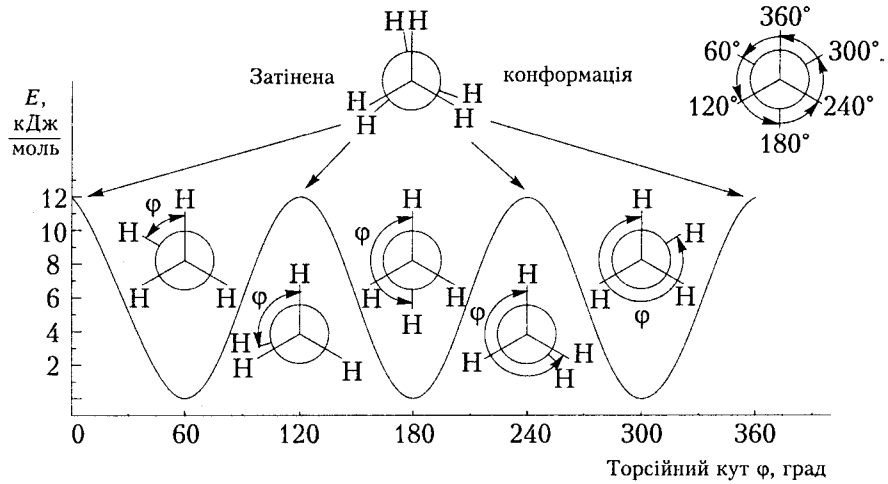
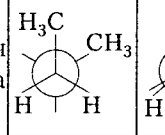
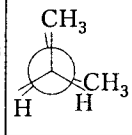
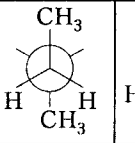
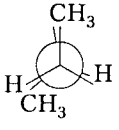
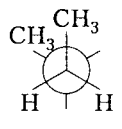
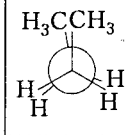



Рис. 4.30. Діаграма бар'єрів обертання етану.

Звичайно, при температурі, яка дорівнює кімнатній або перевищує її, потенційної енергії для молекул етану достатньо для подолання енергетичного бар'єра. При зменшенні температури виникає протилежна картина. Зі збільшенням об'єму замісників висота енергетичного бар'єра зростає, і взаємне відштовхування проявляють не лише протилежні зв'язки, але й протилежні замісники внаслідок дії вандерваальсівських сил. Тому при високих значеннях величин енергетичного бар'єра такі сполуки, як похідні біфенілу або динафтилу, не здатні обертатися довкола простого зв'язку. Внаслідок цього необхідно оперувати вже поняттям не конформації молекул, а конфігурації. Аналогічний перехід від конформації до конфігурації молекул відбувається при низьких температурах.

Складніший випадок виникає для конформерів *н*-бутану (рис. 4.31), який має шість основних конформацій чотирьох типів (три загальмованих і три затінених). Слід пам'ятати, що затінені конформації енергетично невигідні і в конформаційній рівновазі практично участі не беруть. Згідно з величинами бар'єра обертання для молекул *н*-бутану вигідніше існувати в загальмованих формах II і особливо IV. Це пов'язано, як і у випадку етану, із взаємодією (відштовхуванням) двох протилежних метильних груп, і тому потенційний бар'єр тут більший (~20 кДж/моль), ніж для етану (~12 кДж/моль). Енергія частково загальмованих (синклінальних) конформерів II дещо переважає (приблизно на 3 кДж/моль) енергію повністю загальмованого (антиперіпланарного) конформеру IV з мінімальною енергією. Це свідчить, що в скошеному стані (торсійний кут 60°) продовжують діяти сили відштовхування метильних груп і



| Тривіальна назва | Частково загальмована (скошена, або *гош-*) | Частково затінена | Загальмована (*транс-*, або *анти-*) | Частково затінена | Частково загальмована (скошена, або *гош-*) | Повністю затінена (*цис-*) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Тип конформеру | II | III | IV | III | II | I |
| Проекція Ньюмена |  |  |  |  |  |  |
| Назва за IUPAC | + Синклінальна (+*sc*) | + Антиклінальна (+*ac*) | Антиперіпланарна (*ap*) | − Антиклінальна (−*ac*) | − Синклінальна (−*sc*) | Синперіпланарна (*sp*) |
| φ,° | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360≡0 |

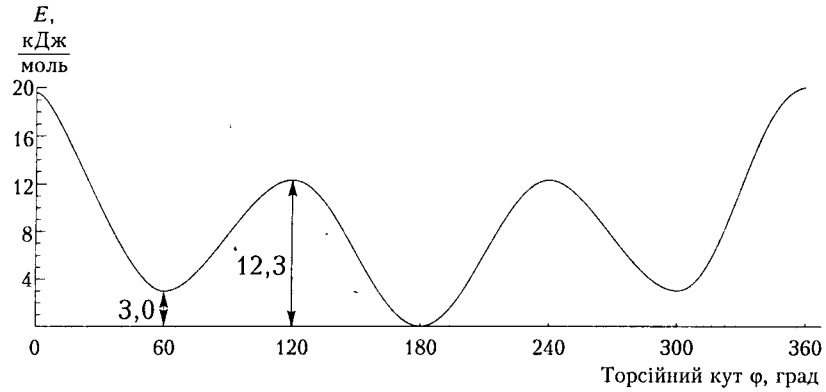



Рис. 4.31. Діаграма бар'єрів обертання *н*-бутану.

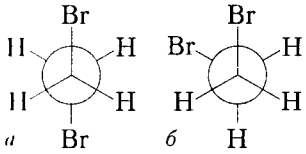



Рис. 4.32. Форми конформерів 1,2-диброметану: *а* – загальмована, *б* – частково загальмована.

енергетичний стан молекули в цілому менш стабільний. Встановлено, що *н*-бутан за нормальних умов існує приблизно на 63% у повністю загальмованій *анти*-формі і 37% у частково загальмованій (*гош-*). 1,2-Диброметан у тих самих умовах існує в загальмованих і частково загальмованих конформерах відповідно на 85 і 15% у газоподібному стані і на 65 і 35% – у рідкому (рис. 4.32).

Конформаційна ізомерія циклічних сполук буде розглянута в гл. 27.1.

# Глава 5. Механізми органічних реакцій

Хімічна реакція відбувається тоді, коли розриваються одні зв'язки та утворюються інші. Перебіг тієї чи іншої реакції визначається декількома чинниками, головними з яких є природа реагуючих молекул (реактантів) і атакуючих реагентів, температура, концентрація компонентів, каталізатор. Важливе значення для визначення механізму реакції належить природі частинок (інтермедіатів), які утворюються на проміжних стадіях розщеплення хімічного зв'язку.

Дисоціація ковалентного зв'язку C–X може відбуватися за трьома основними схемами (рис. 5.1).

У результаті гетеролітичного розриву зв'язку відбувається повне зміщення пари електронів до того чи іншого атома з утворенням відповідних іонів вуглецю – карбаніона або карбокатіона. При гомолітичному розриві зв'язку утворюються вільні радикали.

## 5.1. Природа, утворення і стабільність проміжних частинок

Органічні іони та радикали є основними інтермедіатами більшості реакцій, проявляють значну реакційну здатність і виступають у ролі реагентів.

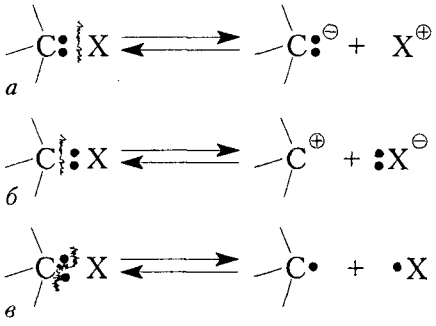



Рис. 5.1. Дисоціація зв'язку C–X з утворенням:
*а* – карбаніона,
*б* – карбокатіона і
*в* – радикала;
*а* і *б* – гетеролітичне (іонне),
*в* – гомолітичне (радикальне) розщеплення.



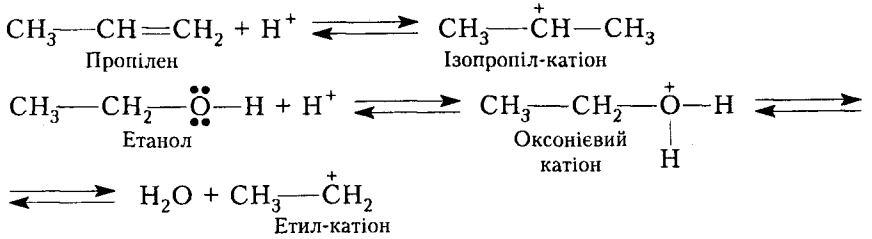
### 5.1.1. Карбокатіони

Карбокатіони (карбенієві іони) мають позитивний повний заряд (+1) на атомі вуглецю, який знаходиться в $sp^2$-гібридизованому стані. Тому структура карбокатіона плоска і три $sp^2$-гібридні орбіталі розташовані в одній площині під кутами 120°. Вакантна *p*-АО розташована перпендикулярно до цієї площини (рис. 5.2).

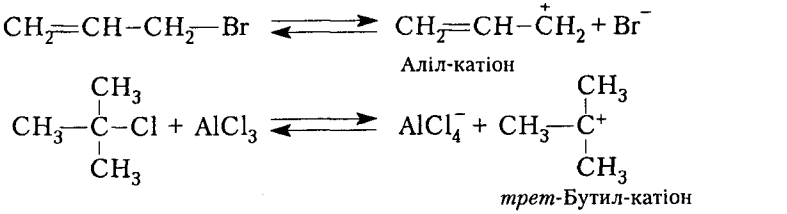
***Карбокатіон – катіон, в якому позитивний заряд локалізований на атомі вуглецю.***

**Утворення карбокатіонів**. Існує декілька методів утворення карбокатіонів. Основні з них:

1. Приєднання протона $H^+$ до певних сполук, серед яких у першу чергу слід назвати ненасичені вуглеводні та спирти:




2. Безпосередня іонізація полярного зв'язку C–X під дією зовнішнього середовища. Такий дисоціації зв'язку крім власної полярності сприяє наявність полярного розчинника або каталізатора, наприклад кислот Льюїса ($AlCl_3$, $BF_3$):



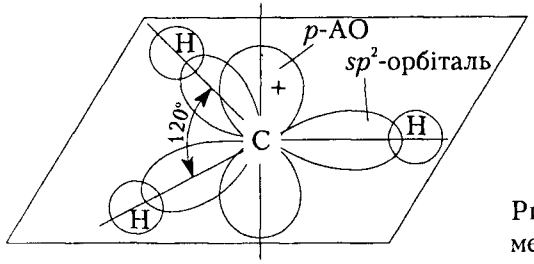
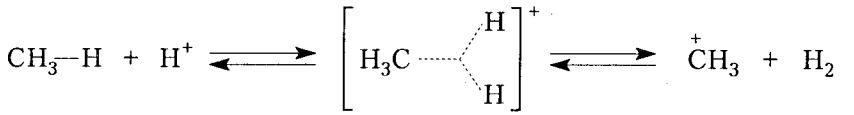




Рис. 5.2. Електронна будова метил-катіона $CH_3$.

3. При каталітичній ізомеризації алканів (гл. 9.4.4(2)) утворюється п'ятивалентний катіон метанонію (карбонію) $\overset{+}{C}H_5$, для якого характерна наявність трицентрового (атом вуглецю і два атоми водню) двоелектронного (пара електронів) зв'язку:



Катіон метанонію $\overset{+}{C}H_5$

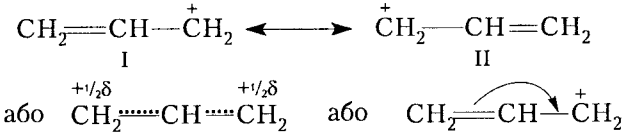
Катіони метанонію (алканонію) утворюються також при дії на алкани суперкислот на зразок $FSO_3H–SbF_5$ (флуоросульфонова кислота – пентафлуороантимонат). Існування катіонів такої природи доведено за допомогою мас-спектроскопії (гл. 7.2.2).

**Стабільність карбокатіонів**. Відомо, що енергія гетеролітичного розщеплення зв'язку С–Х з утворенням карбокатіона (рис. 5.1, *б*) достатньо висока і в газовій фазі становить, наприклад для алканів, 900–1300 кДж/моль. Унаслідок цього карбокатіони малостійкі, мають значну реакційну здатність. Стабільність карбокатіона тим вища, чим значнішою мірою делокалізований позитивний заряд. Алкільні замісники (+*I*-ефект, гіперкон'югація) стабілізують карбокатіон своїми донорними властивостями, що сприяє зменшенню електронного дефіциту на атомі вуглецю з позитивним зарядом. Навпаки, замісники з негативним I-ефектом дестабілізують карбокатіон, і він стає менш стійким:




Однак індукційні і гіперкон'югаційні ефекти замісників відносно слабкі стабілізуючі чинники карбокатіонів, до того ж +*I*-ефект значною мірою вщухає при віддаленні замісника від вільної *p*-АО. Найбільший вплив на стабільність карбокатіонів справляє мезомерний ефект ненасичених зв'язків завдяки спряженню вільної *p*-АО з π-зв'язками, які розташовані в α-положенні до цієї орбіталі (гл. 3.2.2). Розглянемо цей вплив на прикладі аліл-катіона $CH_2=CH–\overset{+}{C}H_2$, типового інтермедіату з делокалізованим подвійним зв'язком (гл. 2.4). Реальний аліл-катіон являє собою гібрид двох резонуючих структур I і II з однаковим розподілом позитивного заряду:






Оскільки обидві структури повністю рівноцінні, в реальному аліл-катіоні позитивний заряд розподілений порівну між крайніми атомами вуглецю і зв'язки С–С–С мають порядок, більший одиниці, але менший двох (ефект вирівнювання зв'язків). Таким чином, стабільність аліл-катіона зумовлюється π-*p*-спряженням електронів π-зв'язку з вакантною *p*-атомною орбіталлю. Необхідна умова для такого спряження – компланарність відповідних орбіталей (рис. 5.3).

Стабілізація карбокатіонів може здійснюватися також шляхом спряження вакантної *p*-АО карбокатіонного центра з неподіленою парою електронів гетероатома (*p*-*p*-спряження):



За зменшенням стабільності карбокатіони розташовуються в ряд:

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{C} > C_6H_5\overset{+}{C}H_2 > CH_2=CH–\overset{+}{C}H_2 > (CH_3)_3\overset{+}{C} >$$

Бензил-катіон

$$> (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 > CH_3–CH=\overset{+}{C}H > \overset{+}{C}H_3$$

1-Пропеніл-катіон

Значною мірою на стабільність карбокатіонів впливає розчинник. У полярних середовищах катіон може існувати у вільному стані внаслідок його сольватаційної взаємодії з молекулами розчинника. У неполярних середовищах він може існувати у вигляді іонної пари з протиіоном. В окремих випадках карбокатіони можуть бути настільки стабільними, що існують у вигляді звичайних солей. Наприклад, трифенілметил-катіон за нормальних умов являє собою сіль $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\cdot BF_4^-$. У вигляді солі існує також метоксиметил-катіон $CH_3O\overset{+}{C}H_2\cdot SbF_6^-$.

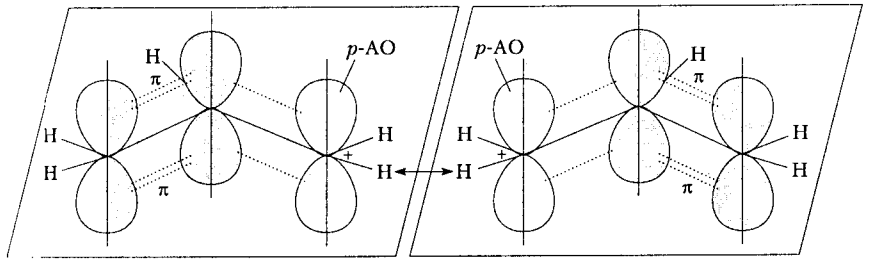



Рис. 5.3. Будова аліл-катіона.

## 5.1.2. Карбаніони

При розміщенні неподіленої пари електронів на атомі вуглецю виникають інтермедіати, які називаються карбаніонами. Вони мають плоску або пірамідальну будову, і неподілена пара електронів знаходиться на *p*-атомній або на гібридизованій орбіталі. Так, для насичених сполук характерна пірамідальна або тетраедрична конфігурація, подібна до конфігурації сполук тривалентного азоту (рис. 5.4 і 2.28). Неподілена пара електронів у метил-аніоні займає $sp^3$-гібридну орбіталь. Вважають, що для пірамідальної конфігурації карбаніонів характерна швидка інверсія тетраедра подібно до ефекту "вивернутої парасолі" у сполуках $NR_3$ (гл. 4.2).

> ***Карбаніон** – аніон, в якому негативний заряд неподіленої пари електронів локалізований на атомі вуглецю.*

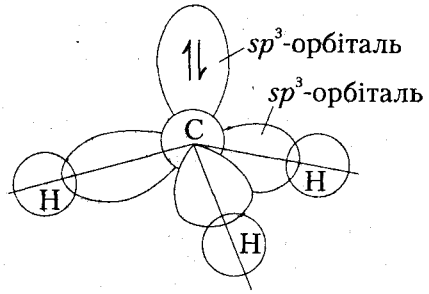



Рис. 5.4. Електронна будова метил-аніона $:\overset{\ominus}{C}H_3$.

Плоска будова карбаніона характерна при розташуванні в α-положенні до аніонного центра π-зв'язку, наприклад для аліл-аніона (рис. 5.5). Аніонному вуглецю відповідає $sp^2$-гібридизація, внаслідок якої неподілена пара електронів займає *p*-АО, розміщену перпендикулярно до його площини.

При розташуванні аніонного центра безпосередньо біля атома вуглецю ненасиченого зв'язку неподілена електронна пара розміщується на відповідній гібридизованій орбіталі ($sp^2$- або *sp*-) і не змінює його стану гібридизації, наприклад у випадку вініл-аніона та етиніл-аніона.

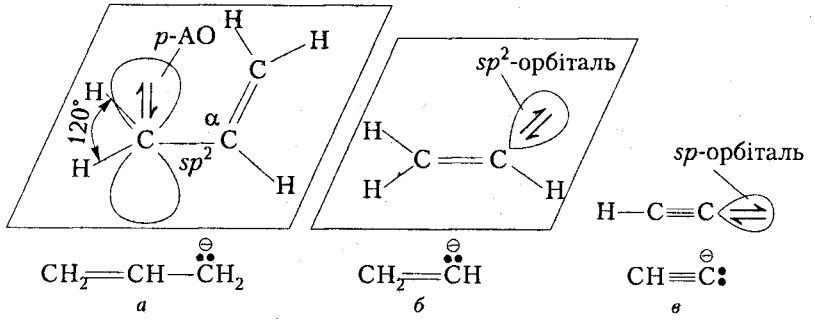



Рис. 5.5. Будова ненасичених карбаніонів: *а* – аліл-аніон, *б* – вініл-аніон, *в* – етиніл-аніон.



**Одержання карбаніонів.** Один з відомих методів утворення карбаніонів – взаємодія металів з алкілгалогенідами, наприклад:

$$CH_3Br + 2Li \rightleftharpoons \overset{\ominus}{C}H_3\overset{+}{:}Li + LiBr$$

Зв'язок C–Li високополярний (ступінь іонності досягає приблизно 43%) (гл. 2.3, табл. 2.5), і сполука вважається існуючою у вигляді іонної пари метил-аніона і катіона літію ($\overset{-}{C}H_3 \cdot Li^+$). Не слід забувати, що такий запис деякою мірою умовний, оскільки 57% зв'язку C–Li належить ковалентній складовій.

Іншим методом карбаніони отримують при взаємодії сполук з сильнополярними зв'язками (С–Н-кислоти) і реагентів з основними властивостями:

$$HC{\equiv}C{-}H + NaOCH_3 \rightleftharpoons HC{\equiv}\overset{-}{C}\overset{+}{:}Na + HOCH_3$$

або

$$\underset{\text{С–Н-кислота}}{HC{\equiv}C{-}H} + \underset{\text{Основа}}{K{-}NH_2} \rightleftharpoons HC{\equiv}\overset{-}{C}\overset{+}{:}K + NH_3$$

**Стабільність карбаніонів.** Стабільність карбаніонів залежить від делокалізації негативного заряду і стає можливою при розміщенні в α-положенні до аніонного центра електроноакцепторних замісників з негативним *I*-ефектом або замісників з π-зв'язками, що проявляють негативний *M*-ефект (гл. 3.2.2, рис. 5.6). Проявлення мезомерного ефекту полягає в спряженні молекулярної орбіталі π-зв'язку з незв'язуючою орбіталлю неподіленої пари електронів атома вуглецю (*p*-π-спряження). Стабілізацію ацетоніл-аніона можна представити і за допомогою резонансних структур.

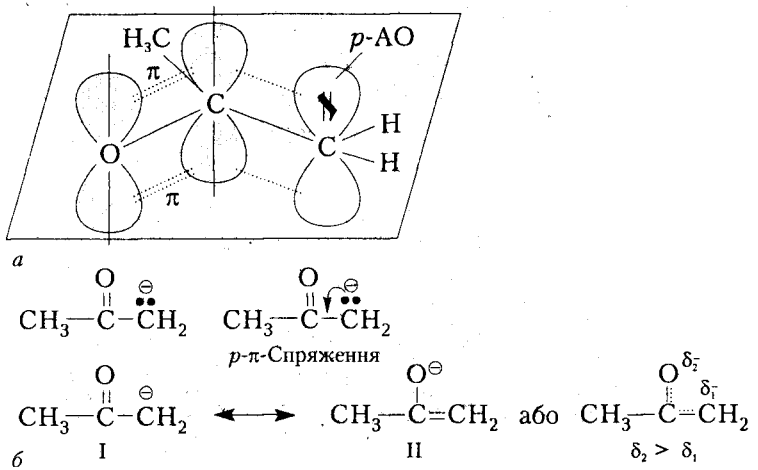
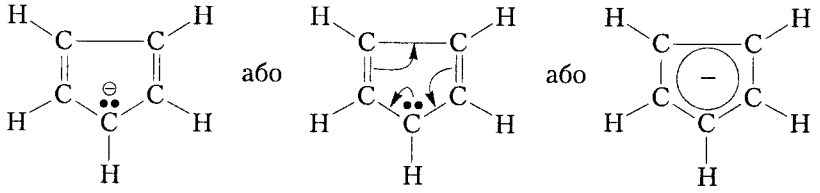



Рис. 5.6. Будова (*а*) і стабільність (*б*) ацетоніл-аніона.

При розміщенні в ненасиченому фрагменті гетероатома (кисню) з більшою електронегативністю, ніж у вуглецю, значна частина негативного заряду акумулюється на гетероатомі. Отже, внесок резонансної структури II в реальний стан молекули вагоміший, ніж внесок структури I, і ацетоніл-аніон може існувати у вигляді енолят-іона II.

Ще більше зростає стабільність карбаніонів під впливом ароматичної системи, наприклад для циклопентадієнільного аніона:




Крім того, стабільність карбаніона залежить від природи гібридизації атома вуглецю. Чим більший внесок *s*-АО в гібридний стан, тим стійкіші карбаніони, тобто відбувається підвищення їх стабільності в ряду $sp^3 < sp^2 < sp$.

Вплив структурних чинників на стабільність аніонів має зворотний напрямок порівняно з катіонами. Зокрема, стабільність карбаніонів зменшується таким чином: первинний > вторинний > третинний.

Отже, за стійкістю карбаніони розташовуються:

$$HC{\equiv}\overset{\ominus}{C}{:} > CH_2{=}\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H \approx C_6H_5^- > {:}\overset{\ominus}{C}H_3 > CH_3\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2 >$$

$$> (CH_3)_2\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H > (CH_3)_3\overset{\ominus}{C}{:}$$

Стабільність карбаніонів, як було зазначено, зростає при розташуванні в α-положенні до аніонного центра електроноакцепторних груп. Вплив таких груп на стабільність характеризується рядом:

$$-CN > -NO_2 > -COCH_3 > -SO_2CH_3 > -COOH > -\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$$

Активно впливає на стійкість карбаніонів також органічний розчинник завдяки процесам сольватації.

### 5.1.3. Вільні радикали. Карбени

Вільні радикали – це незаряджені частинки з парамагнітними властивостями, що зумовлені магнітним моментом неспареного

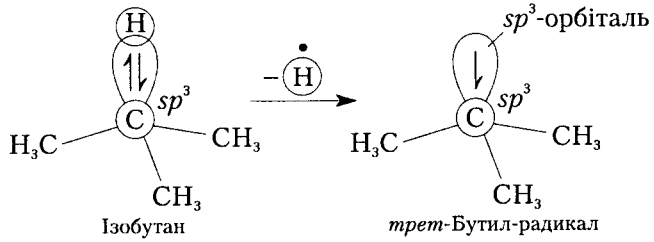
***Вільний радикал – атом або група атомів, що мають один або декілька неспарених електронів.***



електрона. До вільних радикалів відносять також деякі атоми (водень, галогени) і азотовмісні сполуки NO, $NO_2$, які мають на одному з атомів азоту вільний електрон. Радикали позначаються крапкою (·), і умовно їх поділяють на σ- і π-радикали.

У *σ-радикалах* неспарений електрон залишається на орбіталі σ-зв'язку, який зазнає гомолітичного розщеплення. Тому такий радикал називається σ-радикалом. При цьому зберігається стан гібридизації атома вуглецю (рис. 5.7).

Для наведених інтермедіатів орбіталь з вільним електроном лежить у площині молекули. Для радикала третинного алкілу, утвореного $sp^3$-гібридним атомом вуглецю, неспарений електрон розташований на $sp^3$-орбіталі у вершині піраміди і характеризується пірамідальною будовою:




Ізобутан *трет*-Бутил-радикал

Для *π-радикалів* характерна $sp^2$-гібридизація атома вуглецю, і неспарений електрон займає *p*-атомну орбіталь, оскільки при утворенні радикалів з молекул попередників відбувається зміна стану гібридизації атома вуглецю з $sp^3$ на $sp^2$ (рис. 5.8). Так, метан з атомом вуглецю у $sp^3$-гібридному стані є попередником метил-радикала, для якого характерна $sp^2$-гібридизація. Аналогічні зміни стану гібридизації відбуваються для толуолу як попередника бензил-радикала і пропілену як попередника аліл-радикала. Тому такі радикали називають π-радикалами за природою орбіталі, на якій знаходиться неспарений електрон, і вони здатні утворювати π-зв'язок.

Структура π-радикалів плоска або майже плоска. При заміні атомів водню на електронегативніші атоми або групи атомів (галогени, гідроксильна група, алкіли) спостерігається відхилення конфігурації радикала від плоскої будови. Наприклад, такі радикали, як

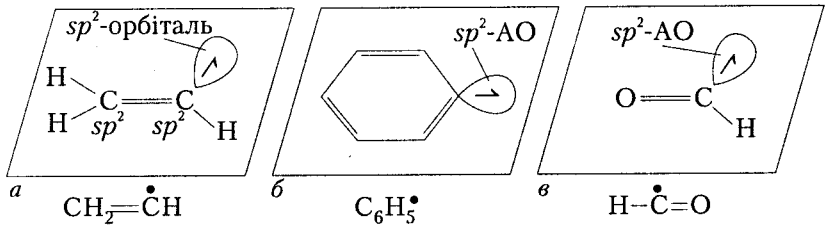



Рис. 5.7. Будова σ-радикалів: *а* – вінілу, *б* – фенілу і *в* – формілу.

гідроксиметильний $\dot{C}H_2OH$ або диметилгідроксиметильний $\dot{C}(CH_3)_2OH$, вже не плоскі, а проміжні плоскопірамідальні. Для *трет*-бутильного або трифлуорометильного радикала характерна пірамідальна конфігурація, внаслідок якої вони набувають рис σ-радикала. Це пов'язують з енергетичною вигідністю утворення нової конфігурації завдяки взаємному відштовхуванню замісників (рис. 5.9).

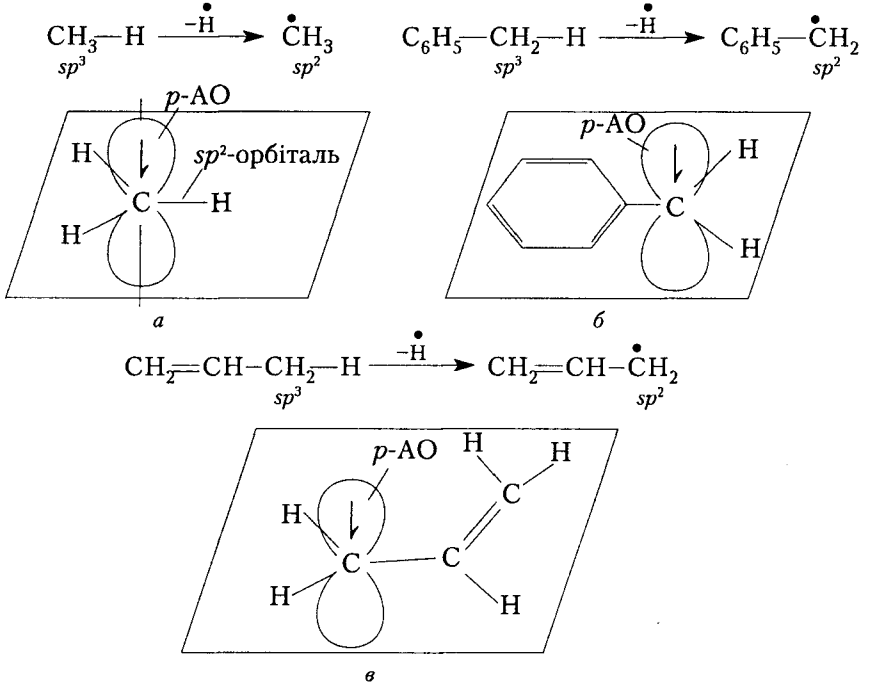



Рис. 5.8. Утворення і будова π-радикалів:
*а* – метилу, *б* – бензилу і *в* – алілу.

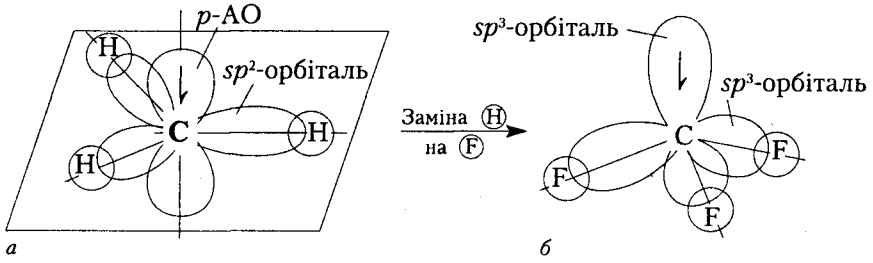
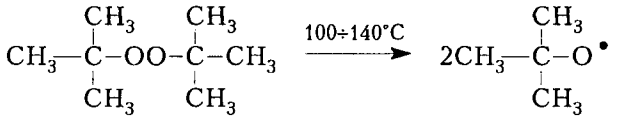
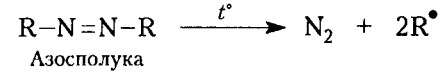



Рис. 5.9. Зміна плоскої конфігурації метил-радикала на пірамідальну для трифлуорометил-радикала:
*а* – $\dot{C}H_3$ (π-радикал), *б* – $\dot{C}F_3$ (σ-радикал).

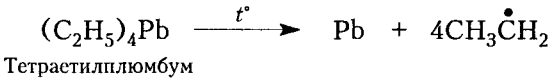


**Одержання радикалів.** Значна більшість органічних сполук при високих температурах утворює вільні радикали внаслідок розщеплення ковалентних зв'язків. Але існують і спеціальні методи одержання. Один з основних – гомолітичний розклад при нагріванні сполук, що містять лабільні (нестійкі) пероксидні групи –OO– або азогрупи –N=N–:

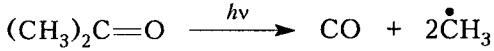


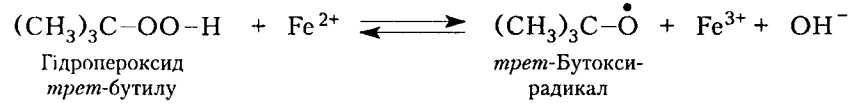

З цією метою можна використовувати гомоліз деяких металорганічних, сірковмісних сполук тощо:




Вільні радикали одержують і при опромінюванні різними джерелами енергії (α-, β- або γ-променями) або при фотолізі окремих сполук:




Існує також велика кількість окисно-відновних реакцій, які супроводжуються утворенням вільних радикалів:




Стабільність радикалів. Вільні радикали, як і інші проміжні частинки, є дуже реакційноздатними, і час їх існування малий. Розрізняють термодинамічну і кінетичну стабільність вільних радикалів.

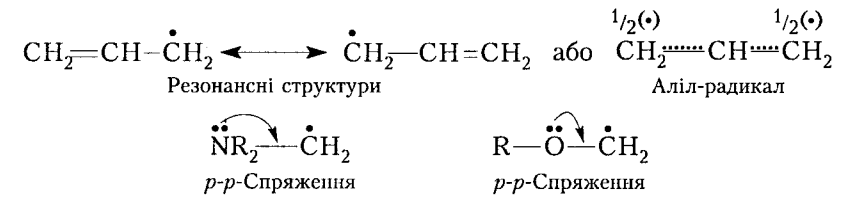
*Термодинамічна стабільність* існує внаслідок делокалізації неспареного електрона, яка знижує ентальпію утворення вільного радикала. Термодинамічна стабільність вимірюється різницею енергій С–Н-зв'язку в молекулі попередника радикала та С–Н-зв'язку відповідного алкану. Наприклад, енергія стабілізації бензильного радикала ($E$) визначається як різниця між енергіями дисоціації С–Н-зв'язків ($D$) відповідно для толуолу і етану:

$$E = D(C_6H_5CH_2{-}H) - D(CH_3CH_2{-}H) = 54 \text{ кДж/моль}$$

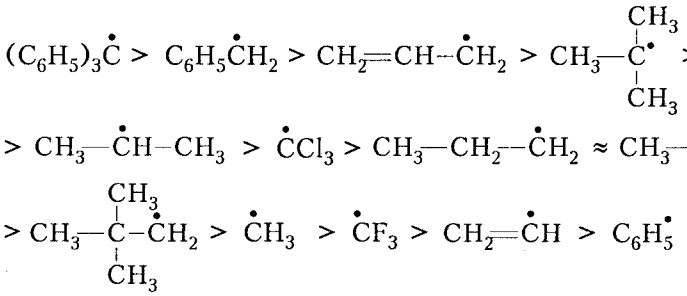
В аліфатичному ряду стабільність радикалів змінюється відповідно до міцності С–Н-зв'язку молекули попередника:

$$(CH_3)_3\dot{C} > (CH_3)_2\dot{C}H > CH_3\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$$

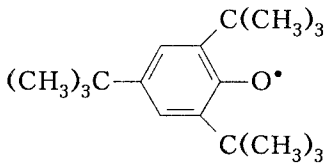
Внутрішня енергія радикала суттєво знижується, якщо його неспарений електрон бере участь у спряженні з π-електронною системою. Тому такі радикали, як бензильний та алільний, набагато стабільніші, ніж алкільні. Аналогічно впливають на стабільність радикалів гетероатоми з неподіленою електронною парою в α-положенні до радикального центра:




Таким чином, найпростіші вільні радикали можна розташувати за зменшенням їх термодинамічної стабільності у відносний ряд:



*Кінетична стабільність* радикалів зумовлена в першу чергу впливом просторових перешкод на реакційну здатність. Так, для 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил-радикала об'ємні *трет*-бутильні групи, розміщені в *о*-положеннях до атома вуглецю, біля якого знаходиться кисень з неспареним електроном, заважають його взаємодії з іншими реагентами:





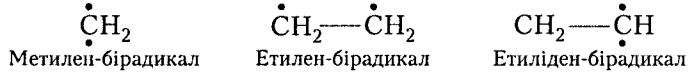
При значних розмірах таких замісників подібні радикали можуть існувати за нормальних умов як звичайні сполуки в розчинах або в твердих тілах (гл. 34.1.1.2.5).

Інколи замість термінів "термодинамічна" і "кінетична" стабільність пропонують еквівалентні за змістом терміни відповідно "короткоживучі" і "довгоживучі". Термодинамічна стабільність характерніша для короткоживучих радикалів, а кінетична стабільність – для довгоживучих.

Крім того, короткоживучі радикали виявляють досить широкий спектр реакційної здатності. Тому не слід плутати поняття реакційної здатності радикала з часом його існування ("живучості"), між якими чіткої кореляції не існує. Так, надзвичайно реакційноздатний метил-радикал стає довгоживучим (стабільним), якщо його максимально ізолювати від впливу середовища.

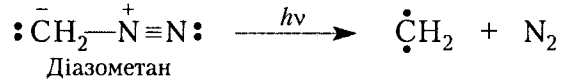
Розглянуті досі радикали характеризуються одним вільним електроном.

Частинки, які характеризуються двома неспареними електронами, називаються бірадикалами, наприклад:

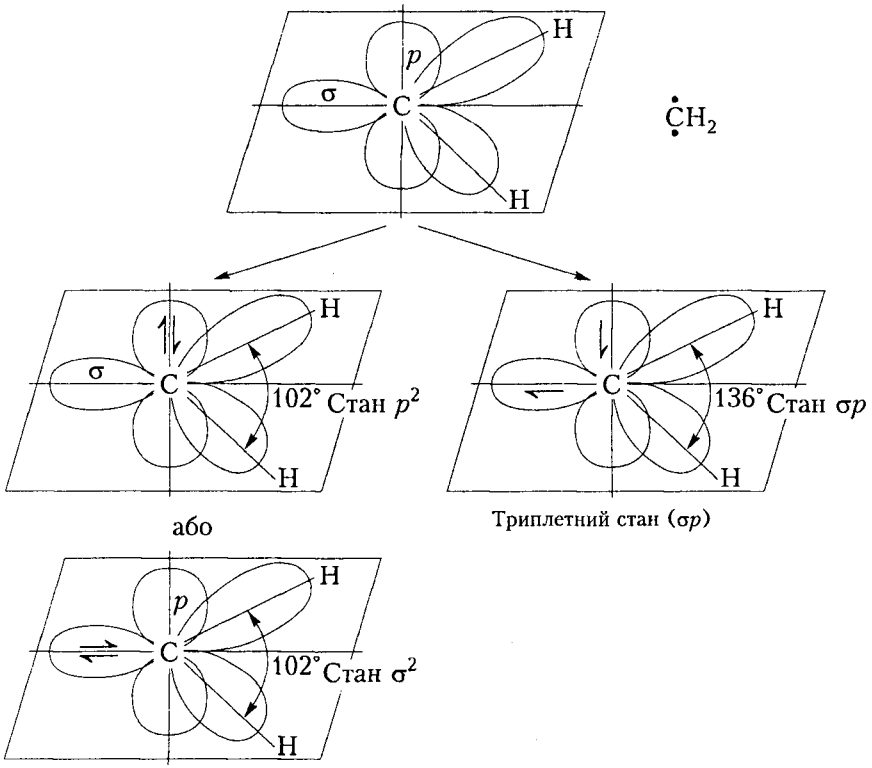



Високу реакційну здатність мають бірадикали метилідену (карбену) $\dot{C}H_2$ та його похідні – диметилкарбен $(CH_3)_2\dot{C}$, дихлорокарбен $\dot{C}Cl_2$ тощо, які відрізняються від бірадикалів $\dot{C}H_2—\dot{C}H_2$, в яких неспарені електрони розташовані на різних атомах вуглецю. Карбен отримують, наприклад, при фотолізі діазометану:

*Карбени – нейтральні частинки $R_2C$: з двома спареними (синглетний стан) або вільними (триплетний стан) електронами.*




Результати ІЧ-, ЕПР-спектроскопії, а також розрахунки за методом молекулярних орбіталей переконують, що карбен $\dot{C}H_2$ у незбудженому стані існує у вигляді деформованої (скошеної) конфігурації плоскої будови з двома незв'язуючими орбіталями: σ-орбіталь має значний *p*-характер і знаходиться в площині молекули; *p*-орбіталь розташована перпендикулярно до цієї площини. Внаслідок цього карбени існують у двох формах – синглетній та триплетній. В основному синглетному стані два вільних електрони спарені і розташовані на одній з орбіталей – на σ- (стан $\sigma^2$) або на *p*-АО (стан $p^2$):




Синглетний стан $p^2$ і $\sigma^2$

При розташуванні неспарених електронів на різних орбіталях з однаковими знаками спіна має місце основний триплетний стан (σ*p*). На користь цього свідчить те, що триплетний стан дає сигнал у спектрах ЕПР, а синглетний – ні. Крім того, триплетний стан приблизно на 45 кДж/моль стабільніший, тобто має нижчу енергію, ніж синглетний. Це пов'язано з більшим відштовхуванням спарених електронів σ- або *p*-орбіталей та електронів $\sigma_{C\text{-}H}$-зв'язків один від одного у синглетному стані порівняно з триплетним.

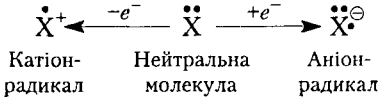
У триплетному стані знаходяться також алкільні або арильні похідні карбену. Для дигалогенокарбенів ($\dot{C}Cl_2$) стабільнішим вважають синглетний стан.

### 5.1.4. Іон-радикали

Крім вищезгаданих проміжних частинок (іонів, радикалів) у процесі перебігу деяких реакцій утворюються *іон-радикали*. Так, при

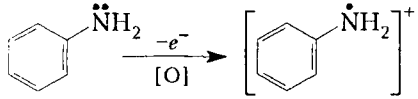


збудженні молекули за допомогою опромінювання певною енергією, достатньою для повного відриву електрона, утворюється катіон-радикал. Така енергія називається енергією іонізації (EI) (гл. 2.2.5). У разі приєднання електрона до молекули, всі зв'язуючі молекулярні орбіталі якої зайняті, утворюється аніон-радикал:




Зобразити іон-радикали допомагає кореляційна діаграма (рис. 5.10).

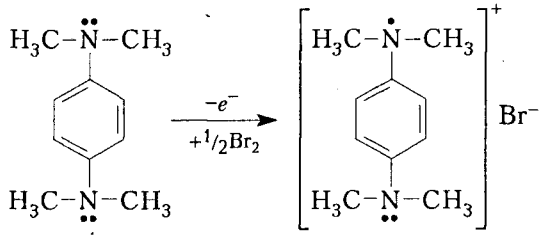
Іон-радикали найчастіше утворюються в реакціях окиснення (катіон-радикали) і відновлення (аніон-радикали). Наприклад, при взаємодії ароматичних амінів з сильним окисником гіпохлоритом натрію NaOCl відбувається відщеплення електрона з утворенням катіон-радикала:




***Катіон-радикал*** *— атом або група атомів з неспареним електроном і позитивним зарядом здебільшого на одному атомі.*

***Аніон-радикал*** *— атом або група атомів з неспареним електроном і негативним зарядом здебільшого на одному атомі.*

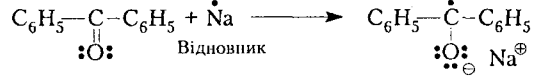
Як правило, катіон-радикали, особливо ароматичні, стійкіші, ніж аніон-радикали, і здатні утворювати навіть стабільні катіон-радикальні солі при наявності донорних замісників в ароматичному ядрі:




Барвник синій Вюрстера

Стабільність ароматичних катіон-радикалів пояснюється можливістю делокалізації позитивного заряду на ароматичному ядрі.

Аніон-радикали утворюються при переносі електрона від відновника (сильного донора електронів) до розпушуючої НВМО сполуки, яка відновлюється. Наприклад, взаємодія бензофенону з металічним натрієм проходить з утворенням кетилів:



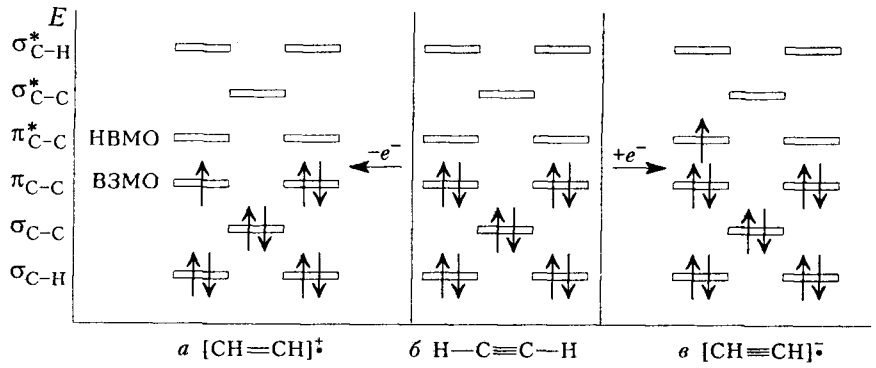



Рис. 5.10. Кореляційна діаграма:
*а* – катіон-радикал, *б* – ацетилен, *в* – аніон-радикал.

Взаємодія натрію з 1,3-бутадієном у процесі полімеризації також відбувається через стадію утворення аніон-радикала (гл. 39.2.3.2):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \dot{N}a \longrightarrow [CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2]^{\ominus}\cdot Na^{\oplus}$$

При цьому внаслідок делокалізації неспареного електрона найбільша його густина зосереджується на атомах вуглецю С1 і С4.

Аніон-радикали спостерігають у реакціях відновлення нітро- і карбонільних сполук, аніонів гідрохінону тощо. У хімічних реакціях вони, як і катіон-радикали, поводяться специфічно і виявляють властивості як іонів, так і радикалів.

## 5.2. Електрофільні і нуклеофільні реагенти

При розгляді механізму реакції користуються такими поняттями, як субстрат (реагуюча молекула, або реактант) і атакуючий реагент, хоча такий розподіл певною мірою умовний. Наприклад, під дією розчину лугу NaOH на брометан реакція в молекулярній формі виглядає так:

*Субстрат – головна молекула, яка є об'єктом атаки реагентом.*

$$CH_3CH_2Br + NaOH \rightleftarrows CH_3CH_2OH + NaBr$$

В іонній формі реакція записується таким чином:

$$CH_3CH_2Br + OH^- \rightleftarrows CH_3CH_2OH + Br^-$$

Гідроксид-аніон виступає як атакуючий реагент, а брометан – як реагуюча молекула. Здебільшого в процесі реакції субстрат (брометан) надає свій атом вуглецю для утворення нового зв'язку з реагентом ($OH^-$) і є складнішим за структурою, ніж реагент.

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



Існуючі електронодонорні або електроноакцепторні замісники в реагуючій молекулі поляризують її деякі зв'язки. Нерівномірний розподіл електронної густини в молекулі субстрату впливає на його взаємодію з атакуючим реагентом. Тому реагенти, що, як правило, мають певні донорні або акцепторні властивості, атакують фрагменти реагуючих молекул з протилежним зарядом.

Існуючі реагенти поділяють за хімічними властивостями і будовою на електрофільні, нуклеофільні та радикальні. Оскільки останні проявляють досить слабкі електрофільні властивості, їх розглядають окремо. Вони складають третю категорію реагентів, про що було зазначено в гл. 5.1.3.

### 5.2.1. Електрофільні реагенти

Електрофільними реагентами (*E*, від лат. *electrophilic* – люблячий електрони) називають частинки або сполуки з електроноакцепторними властивостями, здатні утворювати ковалентний зв'язок за допомогою своєї вакантної чи повністю не заповненої орбіталі або внаслідок високої спорідненості до електрона.

*Електрофіл – будь-яка електроноакцепторна частинка, що взаємодіє з парою електронів нуклеофілу.*

Умовно електрофіли поділяють на три групи:

1. Катіони: $H^+$, галогенів $Hal^+$, вуглецю $R_3C^+$, нітрозоній $-\overset{+}{N}O$, нітроній $-\overset{+}{N}O_2$, діазоній $-\overset{+}{N}{\equiv}N$; лужних металів ($K^+$, $Li^+$, $Na^+$ ); протонований оксид сірки $H\overset{+}{S}O_3$ тощо.

2. Сполуки з вакантними або напіввакантними орбіталями: $AlCl_3$, $FeBr_3$, $BF_3$, $SnCl_4$ – так звані кислоти Льюїса; $SO_3$; вільні алкільні $R^\bullet$ і алкілоксильні $RO^\bullet$ радикали, $Hal^\bullet$ тощо.

3. Сполуки з полярними зв'язками, в яких на атомі вуглецю існують ефективні часткові позитивні заряди: нітрили $R{-}\overset{\delta+}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{N}$, карбоніловмісні $R{-}\overset{\delta+}{C}(=O){-}X$, де X = H, R, OH, OR, Hal; третинні галогенопохідні алканів $R_3\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{Hal}$.

Важливою характеристикою електрофілів є відносно низькі значення енергії вільної орбіталі (НВМО).

Електрофілами часто виступають кислоти Льюїса, оскільки вони здатні реагувати з частинками або сполуками, що мають неподілену пару електронів.

За механізмом реакції процеси окиснення або відновлення бувають іонні, радикальні або іон-радикальні залежно головним чином від природи окисника або відновника.

**Молекулярність реакції**. Кожна реакція, як правило, складається з елементарних актів (взаємодій) або стадій у певній послідовності. Наприклад, кислотна дегідратація етилового спирту в підсумковому вигляді записується:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Але реальний шлях перебігу процесу не відповідає молекулярному відщепленню води від спирту. У дійсності реакція відбувається як дві основні послідовні елементарні стадії утворення оксонієвого катіона та відщеплення від нього молекули води:

$$CH_3—CH_2—\ddot{O}—H + H^+ \rightleftharpoons CH_3—CH_2—\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \quad (1)$$

Оксонієвий катіон

$$CH_3—CH_2—\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightleftharpoons CH_2=CH_2 + H_2O + H^+ \quad (2)$$

Елементарна реакція, в якій бере участь одна молекула або частинка, називається *мономолекулярною* (стадія 2), дві молекули або частинки – *бімолекулярною* (стадія 1). Аналогічно при зіткненні трьох молекул з утворенням активованого комплексу реакція називається *тримолекулярною*. Отже, молекулярність визначається тільки для окремих стадій реакції.

Для органічної хімії найхарактерніші бімолекулярні реакції. Тримолекулярні зустрічаються досить рідко. Швидкість бімолекулярної реакції A + B → D згідно з законом діючих мас становить

$$W = K[A]^1[B]^1,$$

де $K$ – константа швидкості реакції, A і B – концентрації реагуючих компонентів.

*Показник ступеня концентрації реагуючих компонентів називається порядком реакції*. Так, для реакції A + B → D загальний порядок дорівнює 2 (1+1), а порядок по кожному компоненту A і B становить 1.

Загалом для кожної елементарної стадії порядок збігається з молекулярністю. Наприклад, для мономолекулярної стадії (2) процесу дегідратації спирту порядок дорівнює 1, а для бімолекулярної стадії (1) він становить 2. Часто зустрічається незбіг загального порядку реакції з молекулярністю її окремих стадій, що особливо характерно для багатостадійних реакцій або при значному надлишку одного з компонентів.



Крім того, може статися, що одна із стадій суттєво відрізняється за швидкістю від іншої (інших), є повільною і лімітує швидкість реакції в цілому. Таку стадію називають *лімітуючою*, або *швидкістьвизначальною*. При цьому молекулярність і порядок реакції встановлюють за відповідними показниками лімітуючої стадії. Таким чином, позначення $S_N2$ означає, що реакція нуклеофільного заміщення бімолекулярна, а $S_N1$ – мономолекулярна. Аналогічно застосовують позначення $E1$, $E2$, $A_E2$, $S_R2$ тощо.

Суть багатьох органічних реакцій полягає у взаємодії сполук з електрофільними і нуклеофільними властивостями, при цьому чітко визначити субстрат і реагент важко. Наприклад, взаємодію триметиламіну з флуоридом бору можна віднести до нуклеофільного приєднання $A_N$ (маршрут 1) нуклеофільного реагенту $(CH_3)_3\ddot{N}$ до реагуючої молекули $BF_3$:

$$(CH_3)_3\ddot{N} + BF_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—\overset{\ominus}{B}F_3$$

(маршрути ① та ②)

Але цю реакцію можна трактувати також як електрофільне приєднання $A_E$ електрофільного реагенту $BF_3$ (маршрут 2) до субстрату $(CH_3)_3\ddot{N}$. Тому найчастіше за основу віднесення реагуючих між собою речовин до субстрату або реагенту, як було зазначено, беруть такий критерій, як структура, і простіша з них (менша за брутто-формулою) вважається реагентом.

Наведена класифікація механізмів органічних реакцій Інгольда (заміщення, приєднання, відщеплення) наочна, хоча і враховує лише одну чи максимально дві елементарні стадії.

Правилами номенклатури IUPAC запропонована (1988 р.) універсальна, детальніша система запису символів механізмів реакцій, яка грунтується на інших засадах. Наприклад, утворення нового зв'язку включає до запису символ $A$ (від англ. *association*). Розрив старого зв'язку включає символ $D$ (від англ. *dissociation*). Послідовні реакції розриву та утворення зв'язку позначаються знаком + і записуються як $(A+D)$. Напрямок переміщення електронної пари позначається індексом $N$, якщо реакційний центр (атом) субстрату взаємодіє з нуклеофілом ($A_N$), та індексом $E$, якщо реакційний центр взаємодіє з електрофілом ($A_E$). Утворенню нуклеофугів при розриві зв'язку відповідає запис $D_N$, а електрофугів – $D_E$. Для вільних радикалів аналогічно записують $A_R$, $D_R$, а для водню включають індекс $H$ ($A_H$, $D_H$). Лімітуюча стадія процесу позначається ≠ тощо.

У наведених нижче прикладах можна спостерігати позначення механізмів реакцій за системою Інгольда та за правилами IUPAC. Це

дає змогу наочно порівняти їх між собою й отримати краще уявлення про саму реакцію:

| (Інгольд) | | (IUPAC) |
|---|---|---|
| $A_E^2$ ($Ad_E^2$) | = | $A_E + A_N$, |
| $S_N^1$ | = | $D_N^{\neq} + A_N$ |
| $S_N^2$ | = | $A_N D_N$ |
| $S_E^2$ | = | $A_E D_E$ |
| $E1$ | = | $D_N + D_H$ |
| $E1cB$ | = | $A_N D_E + D_N$ |

причому не слід плутати значення символа $A$ зліва і справа (відповідно – приєднання й утворення).

Звичайно, згадана номенклатура органічних реакцій за IUPAC у початковому курсі органічної хімії не застосовується, її використовують у фізичній органічній хімії.

Перебіг реакцій за іонним або радикальним механізмом відбувається за різних умов, і відома низка чинників, які сприяють або, навпаки, перешкоджають цьому.

Чинники, які сприяють реакціям іонного механізму:

1. Полярність розчинника.
2. Можливість прискорення дією лугів або кислот.

На швидкість реакцій, що відбуваються за іонним механізмом, не впливають сполуки – акцептори вільних радикалів. Самі реакції проходять, як правило, в розчинах і дуже рідко в газовій фазі; в кінетичному відношенні частіше моно- або бімолекулярні.

Чинники, які сприяють реакціям радикального механізму:

1. Ініціювання за допомогою нагрівання, опромінювання або застосування сполук (ініціаторів), які розкладаються на вільні радикали.
2. Природа неполярного розчинника.

На швидкість реакцій, що проходять за радикальним механізмом в газовій фазі або в неполярних розчинниках, впливають акцептори вільних радикалів, які гальмують або зупиняють процес. Реакції часто мають індукційний період (процес не відбувається) з подальшим автокаталітичним характером (самоприскоренням); у кінетичному відношенні є ланцюговими.

## 5.4. Термодинамічні і кінетичні умови реакцій

Важливою умовою перебігу будь-якої спонтанної реакції є зменшення *енергії Гіббса*, або *вільної ентальпії* кінцевих продуктів порівняно з вихідними, і значення $\Delta G$ повинно бути від'ємним.

Згідно з рівнянням Г. Гіббса зміна вільної ентальпії складається з двох частин:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$



де $\Delta H$ – *зміна ентальпії*, або тепловий ефект реакції, $T$ – температура реакції, $\Delta S$ – *зміна ентропії*, або невпорядкованості системи.

Відомо, що реальні системи (сполуки) прагнуть до мінімального значення енергії (ентальпії) і до максимуму ентропії (невпорядкованості). Внаслідок цього загальна стійкість системи визначається відповідним співвідношенням чи внеском складових $H$ і $S$.

Необхідна умова перебігу реакції – не стільки від'ємне значення вільної ентальпії $\Delta G$, скільки необхідність наявності в системі додаткової *енергії активації* $E_{акт}$ (з рівняння Арреніуса) для реагуючих речовин. З метою врахування ентропійного чинника доцільніше аналізувати зміну вільної ентальпії активації $\Delta G^{\neq}$ (енергії Гіббса).

***Енергія активації** – середня надлишкова енергія, яку необхідно надати реагентам для подолання енергетичного бар'єра, що розділяє вихідні та кінцеві стани.*

При надаванні додаткової енергії частина реагуючих молекул у процесі їх зближення (взаємодії) здатна подолати енергетичний бар'єр активації. Це ілюструється відповідною енергетичною діаграмою, або енергетичним профілем реакції (рис. 5.11). На осі ординат розміщують вільну ентальпію $G$, а на осі абсцис – координату (хід) реакції, яка є свого роду мірою відстані між реагуючими атомами. На рис. 5.11 показана енергетична діаграма для одностадійної незворотної реакції А→В, яка проходить без утворення проміжних частинок.

Вихідна молекула А за допомогою додаткової вільної ентальпії активації $\Delta G^{\neq}_{п}$ (індекс "п" позначає пряму реакцію) в процесі зіткнень (взаємодії) з іншими молекулами А долає енергетичний бар'єр, і на вершині кривої між реагуючими компонентами утворюється *активований комплекс*. Стан існування системи при цьому називається *перехідним станом* (ПС). Час існування активованого комплексу наближається до нуля. Необхідно пам'ятати, що перехідний стан – всього-на-всього ділянка (точка) на перегині енергетичного профілю, а активований комплекс – своєрідне реальне угруповання атомів у перехідному стані, в якому старі зв'язки частково розщеплені і нові зв'язки частково утворені. Активований комплекс не є конкретним інтермедіатом (карбіоном або радикалом) і швидко перетворюється в кінцеву сполуку В або повертається до первинного стану.

Для одностадійної зворотної реакції А $\rightleftarrows$ В величина $\Delta G^{\neq}_{зв}$ є вільною ентальпією активації зворотної реакції, яка повинна бути більшою, ніж $\Delta G^{\neq}_{п}$ (рис. 5.11).

Двостадійні реакції відбуваються з утворенням інтермедіатів. Для них характерна присутність двох перехідних станів на енергетичній діаграмі (рис. 5.12).

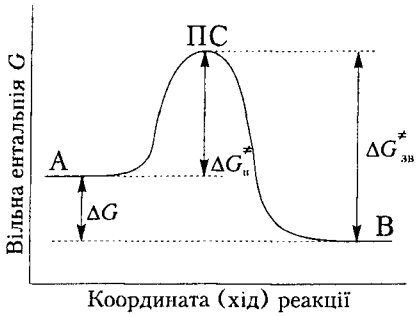



Рис. 5.11. Енергетична діаграма незворотної реакції A→B.

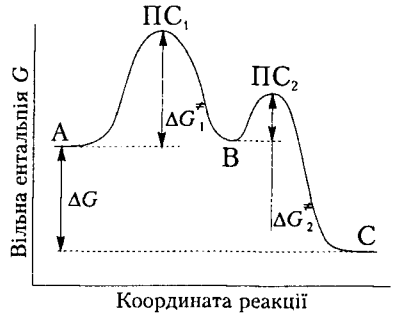



Рис. 5.12. Енергетична діаграма реакції A→B→C.

Перша стадія A→B згідно із значеннями енергій активації $\Delta G^{\neq}_1$ і $\Delta G^{\neq}_2$ потребує більшої енергії, ніж друга B←C. Тому швидкість першої стадії повільніша і визначає загальну швидкість процесу, тобто є швидкістьвизначальною. Мінімум на діаграмі відноситься до утворення сполуки або реакційноздатної частинки B.

Аналогічно вільна ентальпія активації (енергія активації)

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq},$$

де $\Delta H^{\neq}$ — *ентальпія активації*, яка дорівнює різниці між енергіями зв'язків, а також енергіями електронних ефектів, конформаційних напруг, сольватації, перехідного і вихідного станів; $\Delta S^{\neq}$ — *ентропія активації*, яка дорівнює різниці ентропії перехідного стану і вихідного. Вона набуває помітного значення при необхідності чіткої орієнтації атомів або фрагментів реагуючих молекул у просторі для перебігу реакції і зростає при збільшенні невпорядкованості системи і температури.

Отже, чим менша (менш додатна) $\Delta H^{\neq}$ і більша (більш додатна) $\Delta S^{\neq}$, тим швидше відбувається реакція.

**Кінетичний і термодинамічний контроль реакції.** Для конкуруючих реакцій, тобто реакцій, які відбуваються паралельно, наприклад A→B і A→C, один з можливих енергетичних профілів наведено на рис. 5.13. Якщо ці реакції незворотні, в першу чергу чи з більшою швидкістю буде проходити реакція A→C, оскільки значення $\Delta G^{\neq}_C$ нижче, ніж для $\Delta G^{\neq}_B$. Продукт C, який утворюється з більшою швидкістю, називають кінетично контрольованим, а розглянутий випадок – кінетичним контролем реакції. Сполука B утворюється при цьому в незначній кількості, і за необхідністю сполуку C можна вилучати з системи як основну і кінцеву.



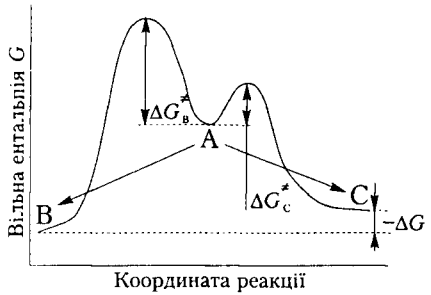



Рис. 5.13. Енергетична діаграма конкуруючих реакцій A→B і A→C.

*Кінетичний контроль — це контроль, коли напрямок і швидкість реакції залежать тільки від значення вільної ентальпії активації (енергії активації) $\Delta G^{\neq}$.*

Таким чином, для незворотної реакції співвідношення продуктів B та C визначається різницею значень енергій активації їх утворення, різницею швидкостей. Такий випадок, як було зазначено, називається кінетичним контролем реакції.

Якщо швидкість досягнення рівноваги для зворотної реакції A⇄C співрозмірна з швидкостями перетворення вихідних речовин A→C і A→B, через певний проміжок часу або при сильнішому нагріванні в системі нагромаджується в значній кількості сполука B унаслідок перетворень C→A і A→B. Зміщення рівноваги в бік утворення сполуки B відбувається завдяки меншому значенню вільної ентальпії $\Delta G$ (більшої стабільності) сполуки B згідно з енергетичною діаграмою. Стабільніший продукт B називається термодинамічно контрольованим, а наведений випадок відноситься до термодинамічного контролю реакції.

*Термодинамічний контроль — це контроль, коли напрямок і швидкість реакції залежать від значення вільної ентальпії $\Delta G$ реакції.*

Таким чином, для зворотної реакції співвідношення продуктів B та C визначається різницею значень їх вільних ентальпій, і це називається термодинамічним контролем.

Знання кінетичних і термодинамічних чинників дозволяє в багатьох випадках цілеспрямовано керувати процесом і отримувати необхідну сполуку з максимальним виходом. Крім того, вони часто пояснюють, чому деякі реакції при різних температурах утворюють різні продукти.

**Методи вивчення механізмів реакцій.** З'ясування механізму реакцій потрібно не тільки для визначення оптимальних умов процесу синтезу відомих речовин, але і для передбачення впливу різноманітних чинників (концентрації, температури, розчинників тощо) на перебіг реакцій одержання нових органічних сполук, не кажучи вже про поглиблене дослідження реакційної здатності молекул.

Щоб зробити висновок про механізм реакції, необхідно:

1. З'ясувати сукупність стадій, через які проходить реакція, встановити їх послідовність та відносну швидкість.

2. З'ясувати хімічну будову активованих комплексів у перехідному стані.

3. Встановити просторове розташування реагуючих між собою молекул субстрату і реагентів на певних стадіях.

4. З'ясувати хімічну будову реагентів, які беруть участь у реакції, та спосіб їх дії на субстрати.

5. З'ясувати вплив природи розчинника, каталізатора та інших чинників на окремі стадії процесу.

Методи вивчення механізмів реакцій експериментальні, до сучасних належать: кінетичні, стереохімічні, ізотопні.

*Кінетичний метод* полягає у визначенні швидкості, порядку, молекулярності, енергії активації реакцій, стійкості активованого комплексу. Це вимагає вимірювати в часі концентрації сполук і реагентів, для чого застосовують декілька способів: зупинку реакції та аналіз реакційної суміші; відбір аліквотних проб через певний проміжок часу для аналізу; запис різноманітних спектрів реакції, яка відбувається безпосередньо в приладі одного із застосованих інструментальних методів аналізу (ІЧ-, УФ-спектроскопії, ЯМР, ПМР, ЕПР); калориметричні визначення теплових ефектів реакції тощо.

*Стереохімічний метод* полягає у визначенні просторової будови продуктів реакції, якщо відома просторова будова вихідних сполук. Так, утворення в результаті реакції з вихідного *R*-енантіомеру лише кінцевого *S*-енантіомеру або рацемічної суміші (*R, S*) свідчить відповідно про повну або часткову зміну конфігурації молекул, що підтверджує і різний механізм цих двох реакцій.

*Ізотопний метод* полягає у введенні у вихідну молекулу радіоактивних ізотопів $^{13}C$, $^{14}C$, $^{18}O$ тощо та пошуку їх далі в тому чи іншому продукті реакцій, що дозволяє прослідкувати головний маршрут реакції.

До ізотопного методу належать також *ізотопні ефекти*, які засновані на заміні у вихідних сполуках найчастіше атомів водню атомами дейтерію D($^2H$) або тритію T($^3H$). Зв'язки D–C, D–O, D–N мають нижчу енергію, ніж зв'язки H–C, H–O, H–N, і потребують більшої енергії для дисоціації. Якщо зв'язки водню з атомами N, O, C розриваються при лімітуючій стадії, заміна водню дейтерієм приводить до зниження швидкості цієї стадії та процесу в цілому. Отже, наведеним методом фіксують зміну швидкості елементарної стадії і (або) всієї реакції.

# Глава 6. Кислотність і основність органічних сполук

Поділ хімічних сполук на кислоти й основи започаткований теоріями С. Арреніуса (1887 р.) і В. Оствальда – С. Арреніуса (1890 р.), згідно з якими до кислот були віднесені сполуки, що утворюють протони $H^+$, а до основ – сполуки, що утворюють гідроксид-аніони $OH^-$. Але існують численні випадки, коли основні властивості проявляють сполуки, які за будовою далекі від групи $OH^-$. Наприклад, при взаємодії ацетату натрію з хлоридною (соляною) кислотою основою виступає ацетат-аніон:

$$H^+ + CH_3{-}C(=O)(-O^{\ominus}) \rightleftharpoons CH_3{-}C(=O)(-OH)$$

*Кислота — сполука, яка є донором протона. Основа — сполука, яка є акцептором протона.*

А. Лепворт 1908 р. висловив допущення, що кислоти є донорами протонів, а основи – їх акцепторами. 1923 р. Т. Лоурі і незалежно І. Бренстед, а також Н. Б'єрум створили загальну теорію кислот і основ, відому як *протолітична теорія Бренстеда – Лоурі*. Згідно з нею кислоти – це молекули або іони, здатні бути донором протонів, а основи – молекули або іони, здатні приєднувати протони. Так, іон амонію $NH_4^+$ – це кислота, а аміак $NH_3$ – основа.

Одночасно Дж. Льюїс (1923 р.) запропонував *електронну теорію кислот і основ*, згідно з якою кислота – це будь-яка частинка (молекула, катіон, атом), що приймає пару неподілених електронів, а основа – будь-яка частинка, яка віддає пару електронів для утворення ковалентного зв'язку. Отже, кислоти й основи за визначенням Льюїса є практично синонімами відповідно електрофільних і нуклеофільних реагентів (гл. 5.2).

М. Усановичем 1939 р. була створена універсальна теорія кислот і основ, за якою кислотами і основами вважають такі сполуки, реакції між якими приводять до утворення солей. Таким чином, за Усановичем кислота – це будь-яка сполука, яка є донором катіона, включаючи

$H^+$, або акцептором аніона, включаючи електрон. Основа – будь-яка сполука, яка є акцептором катіона або донором аніона. Необхідно зауважити, що при цьому поняття "кислота" або "основа" стають інколи невизначеними і розпливчастими.

В органічній хімії, як правило, застосовують дві теорії: протолітичну Бренстеда – Лоурі та електронну Льюїса.

## 6.1. Кислотність і основність за Бренстедом – Лоурі

Кислотність і основність органічних сполук – це відносні властивості, і речовина, яка здатна бути, наприклад, кислотою, стає нею лише при наявності в системі основи або навпаки. Кислоти та основи завжди існують у вигляді спряжених кислотно-основних пар. Так, хлороводень HCl у газоподібному стані кислотних властивостей не виявляє і стає кислотою лише у водному середовищі, для якого вода є основою:

$$HCl + H_2\ddot{O} \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Кислотно-основна взаємодія відбувається внаслідок переносу протона від кислоти до основи:

$$\underset{\text{Кислота}}{H{-}X} + \underset{\text{Основа}}{:B} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Спряжена кислота}\\ \text{основи B}}}{H{-}B^+} + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти HX}}}{:X^-}$$

Кислота HX, що віддала протон, перетворюється в основу $:X^-$, яка є спряженою основою цієї кислоти. Основа B, яка приєднала протон, перетворюється в кислоту $HB^+$, що є спряженою кислотою цієї основи. Кислота HX і основа $:X^-$, а також основа B і кислота $HB^+$ називаються спряженими кислотно-основними парами.

> ***Протонована основа – це спряжена кислота цієї основи. Кислота, яка має заряд, менший на +1, – спряжена основа цієї кислоти.***

Кислота HX має більший заряд, ніж заряд спряженої з неї основи $X^-$, на +1 (заряд протона) незалежно від того, позитивно чи негативно заряджена або нейтральна кислота, наприклад:

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3{-}C(=O){-}OH} + \underset{\text{Основа}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Спряжена кислота}\\ \text{основи } NH_3}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти } CH_3COOH}}{CH_3{-}C(=O){-}O^\ominus}$$

або

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3O{-}H} + \underset{\text{Основа}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Спряжена кислота}\\ \text{основи } H_2O}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти } CH_3OH}}{CH_3O^\ominus}$$



Відомі інші приклади проявлення кислотно-основних властивостей:

$$H{-}X + B^- \rightleftharpoons H{-}B + X^-$$

або

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3O{-}H} + \underset{\text{Основа}}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Спряжена кис-}\\ \text{лота основи } OH^-}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти } CH_3OH}}{CH_3O^-}$$

$$H{-}X \rightleftharpoons H^+ + X^-$$

або

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3{-}C(=O){-}O{-}H} \rightleftharpoons \underset{\text{Протон}}{H^+} + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти } CH_3COOH}}{CH_3{-}C(=O){-}O^\ominus}$$

$$H{-}B^+ \rightleftharpoons H^+ + :B$$

або

$$\underset{\text{Кислота}}{NH_4^+} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\substack{\text{Спряжена основа}\\ \text{кислоти } NH_4^+}}{\ddot{N}H_3}$$

Наведені реакції не враховують взаємодії протона з молекулою розчинника, наприклад у воді: $H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$.

Сила кислоти HX за Бренстедом – Лоурі визначається відношенням її найчастіше до води як основи й оцінюється в розведених розчинах константою кислотності (дисоціації) $K_a'$ ($a$ від англ. *asid* – кислота) згідно з рівнянням і формулою:

$$H{-}X + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$$

$$K_a' = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX][H_2O]}$$

Унаслідок того що концентрація води залишається практично сталою (55,5 моль/л), її включають у константу $K_a'$, яка перетворюється в умовну константу кислотності $K_a$:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}$$

Константа $K_a$ приблизно відповідає своєму дійсному значенню внаслідок того, що замість активності існуючих у системі частинок використовують їх концентрації. Для розведених розчинів така заміна припустима. Замість константи $K_a$ для протоновмісних кислот застосовують показник кислотності $pK_a$ (гл. 3.1.2):

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чим менше значення $pK_a$, тим сильніша кислота.

Силу основи оцінюють аналогічно константою основності $K_b$ (від англ. *basic* – основа), яка визначається згідно з рівнянням і формулою:

$$:B + H_2O \rightleftarrows H{-}B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[H-\overset{+}{B}][OH^-]}{[B]}$$

або для водних розчинів: $pK_b = 14 - pK_a$.

Чим менше значення $pK_b$, тим сильніша основа. Часто основність органічних сполук оцінюють за кислотністю спряженої з цією основою кислоти $HB^+$ (див. рівняння на с.156).

Значна кількість органічних сполук проявляє у різних середовищах або кислотні, або основні властивості, тобто вони амфотерні, як і вода (спирти, карбонові кислоти, аміди кислот). Тому для таких сполук існує декілька рівнянь кислотної дисоціації з відповідними значеннями $pK_a$ і кожного разу необхідно чітко визначити, про який ступінь дисоціації йде мова:

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O \qquad pK_a = -1{,}74$$

$$CH_3-CH_2-\overset{+}{O}(H)-H \rightleftharpoons H^+ + CH_3-CH_2-O-H \qquad pK_a = -2{,}2$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad pK_a = 15{,}7$$

$$CH_3-CH_2-O-H \rightleftharpoons H^+ + CH_3-CH_2-O^- \qquad pK_a = 18$$

Відомо, що більшість реакцій проходить у розчинниках, які завжди фізично або хімічно взаємодіють з реагуючими молекулами або реагентами і впливають тим самим на реакцію в цілому. У протонних розчинниках найчастіше утворюються сольвати, в апротонних (неполярних) можливе виникнення іонної пари. З другого боку, природа розчинника (іонізуюча здатність, діелектрична проникність або полярність, кислотно-основні властивості) суттєво впливає на силу кислот і основ. Часто цей вплив є протилежним порівняно з впливом електронних ефектів існуючих замісників у молекулах кислот та основ. Крім того, перенесення протона $H^+$ відбувається лише в сильно іонізуючому і сольватуючому середовищі, подібному до води. При переході від води до органічного розчинника ступінь дисоціації знижується приблизно на 4–6 порядків. Тому у водному середовищі кислоти й основи утворюють, як правило, окремі сольватовані іони, а в органічному – іонні пари та їх асоціати.

*Протонний розчинник – розчинник, який має протонований атом водню.*

*Апротонний розчинник – розчинник, який не має протонованого атома водню.*



## 6.1.1. Типи органічних кислот

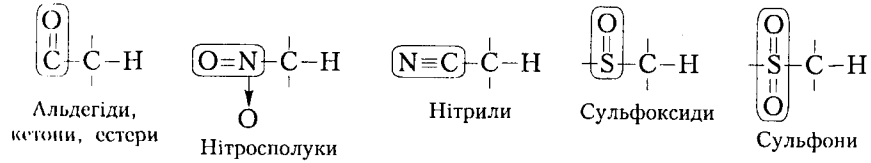
Залежно від природи елемента, з яким зв'язаний атом водню, що визначає кислотні властивості, існує така класифікація кислот.

1. OH-Кислоти: спирти R–OH, карбонові кислоти R–COOH, феноли $C_6H_5$–OH, еноли $R_2C{=}CR{-}OH$, вода, фосфонові $RPO(OH)_2$ і фосфінові $R_2PO{-}OH$ кислоти.

2. SH-Кислоти: тіоли (меркаптани) R–SH, тіокислоти R–CO–SH і R–CS–SH, тіофеноли $C_6H_5$–SH, $H_2S$.

3. NH-Кислоти: $NH_3$; аміни $RNH_2$, $R_2NH$; $Ar{-}NH_2$; іміни $R_2C{=}NH$; $NH_4^+$; іміди двоосновних кислот R–CO–NH–CO–R; аміди кислот R–CO–$NH_2$; гетероциклічні сполуки – пірол, індол тощо.

4. CH-Кислоти: сполуки з поляризованим зв'язком C–H на зразок $R_3C{-}H$, R–C≡C–H або сполуки, які містять в α-положенні до зв'язку C–H сильні електроноакцепторні групи таких типів:

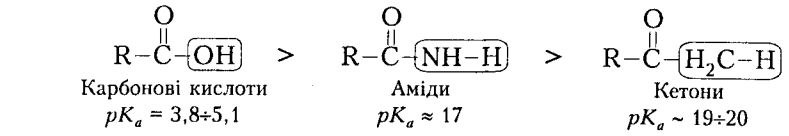



5. HalH-Галогенокислоти: HF, HCl, HBr, HI.

Сила кислоти H–X залежить від міцності зв'язку H–X, значень електронегативності елемента X, стабільності аніона $X^-$ і природи розчинника. Стійкість аніонів, або спряжених основ, від якої залежить сила кислот, зумовлена делокалізацією негативного заряду, що було розглянуто на прикладах стабільності карбаніонів (гл. 5.1.2). Аналогічні міркування застосовують і для інших аніонів з кислотними центрами на атомах S, N, O. Крім того, згідно з розташуванням таких атомів в періодах таблиці елементів (зліва направо) зі збільшенням їхньої електронегативності сила кислот зростає:

$$H{-}CH_3 < H{-}NH_2 < H{-}OH < H{-}F \quad \text{або} \quad H{-}SH < H{-}Cl.$$

Наприклад, при однакових R сила кислот зростає справа наліво:



У групах таблиці елементів (зверху вниз) сила кислоти зростає із збільшенням радіусів атомів, які сприяють підвищенню стійкості аніона:

$$H{-}F < H{-}Cl < H{-}Br < H{-}I \quad \text{або} \quad H{-}OH < H{-}SH < H{-}SeH.$$

Тому SH-кислоти мають більшу кислотність, ніж OH-кислоти, але меншу, ніж галогенокислоти:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3{-}O{-}H$ | $CH_3{-}S{-}H$ | $HS{-}H$ | $H{-}F$ | 3,14 |
| $pK_a$=15,2 | $pK_a$=10–11 | $pK_a$=7,02 | $H{-}Cl$ | –7 |
| | | | $H{-}Br$ | –9 |
| | | | $H{-}I$ | –10 |

Загалом відносно однакові за структурою кислоти за силою розташовуються в ряд: галогенокислоти > SH-кислоти > OH-кислоти > NH-кислоти > CH-кислоти.

Аналогічний ряд зменшення кислотних властивостей існує при порівнянні значень $pK_a$ деяких класів органічних сполук:

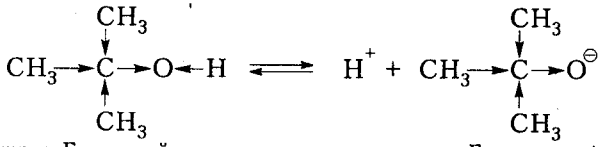
Карбонові кислоти $R{-}C(=O){-}OH$ ($pK_a$=3,8+5,1) > феноли $C_6H_5OH$ ($pK_a$=8+10) > $H_2O$ ($pK_a$=15,47) > спирти $R{-}OH$ ($pK_a$=18) > алкіни $RC{\equiv}CH$ ($pK_a$=25) > $NH_3$ ($pK_a$=38) > алкени $R_2C{=}CR_2$ ($pK_a$=43+44) > алкани $R_3C{-}CH_3$ ($pK_a$=48+51)

Вплив електронних ефектів (*I*, *M*) замісників, зв'язаних з кислотним центром, на силу кислот наведений у гл. 3.1.2 (табл. 3.1). Дія індукційного *I*-ефекту (полярного ефекту) алкільних груп пояснює відносну нестабільність алкілоксидних аніонів (слабкі кислотні властивості) і більшу кислотність первинних спиртів, ніж третинних:

$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}O{-}H \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2CH_2CH_2{-}O^{\ominus}$

Бутиловий спирт — Бутоксид-аніон

+*I*-Ефект бутилу заважає утворенню стабільного аніона.

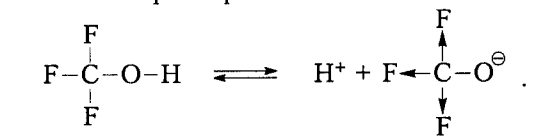


*трет*-Бутиловий спирт — *трет*-Бутоксид-аніон

Утворення аніона утруднене, він нестійкий, $H^+$ відщеплюється важко.



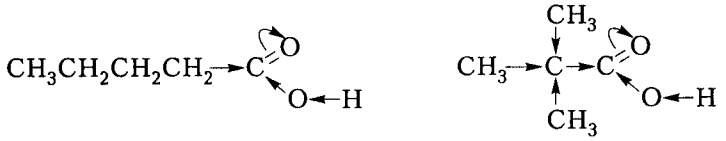
При розташуванні сильних електроноакцепторних груп з негативним $-I$-ефектом біля атома вуглецю, сполученого з атомом кисню, кислотні властивості спиртів зростають:



Трифлуорометиловий спирт — Трифлуорометоксид-аніон

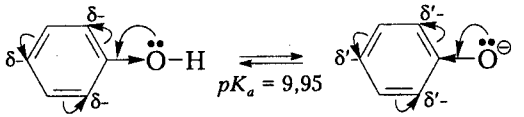
Аніон стійкий, утворюється легко.

Аналогічно алкільні групи впливають на силу насичених карбонових кислот:



Пентанова кислота, $pK_a$ = 4,82 — 2,2-Диметилпропанова кислота, $pK_a$ = 5,05

На кислотні властивості ароматичних сполук поряд із полярним ефектом (індукційний ефект і ефект поля *F*) впливає також мезомерний ефект (*M*) кислотного центра і замісника біля бензольного ядра:



Фенол ($-I_{OH}$, $+M_{OH}$) — $\delta' > \delta$ ($+M_{OH} < +M_{O^-}$) — Фенолят-аніон ($+I_{O^-}$, $+M_{O^-}$)

Аніон стійкий, утворюється легко.

Так, фенол $C_6H_5OH$ сильніша кислота, ніж аліфатичні спирти, оскільки утворення фенолят-аніона із значним мезомерним $+M$-ефектом енергетично вигідно. Цьому сприяє делокалізація негативного заряду на атомі кисню внаслідок $p$-$\pi$-спряження $n$-електронів кисню і $\pi$-електронів бензольного ядра. Крім того, при наявності акцепторних замісників на зразок нітрогруп $NO_2$ в бензольному ядрі в *орто-* або *пара*-положенні відносно групи OH кислотні властивості зростають, і для 2,4,6-тринітрофенолу (пікринової кислоти) $pK_a$ становить 1,02. Отже, нітрогрупа $NO_2$ ($-I$-ефект, $-M$-ефект) значно стабілізує фенолятний аніон і сприяє утворенню $H^+$ (гл. 34.1.1.2.1(1)).

Для електронодонорних замісників у бензольному ядрі спостерігається зворотна картина: кислотні властивості знижуються.

Загалом електроноакцепторні замісники збільшують силу кислот, а електронодонорні – зменшують.

### 6.1.2. Типи органічних основ

Щоб приєднувати протон, основи повинні мати на атомі центра основності пару *n*-електронів. Тому найсильнішими основами вважають аніони, або спряжені основи. Інші сполуки (не аніони) з *n*-електронами називаються *n-основами*. Ненасичені сполуки з π-зв'язками – так звані *π-основи*, за своїми властивостями набагато слабкіші, ніж *n-основи*. Останні за природою центра основності поділяються на:

*амонієві*: аміни (–$\ddot{N}$–): $R_3\ddot{N}$; іміни (=$\ddot{N}$–): $R_2C{=}\ddot{N}R$; нітрили (≡$\ddot{N}$): R–C≡N; азотовмісні гетероцикли: піридин $C_5H_5\ddot{N}$, пірол $C_4H_4\ddot{N}H$ тощо;

*оксонієві*: спирти (–$\ddot{O}$–): R–$\ddot{O}$–H, етери R–$\ddot{O}$–R; альдегіди (=$\ddot{O}$): R–CH=$\ddot{O}$, кетони $R_2C{=}\ddot{O}$, естери $R(R'O)C{=}\ddot{O}$ тощо;

*сульфонієві*: тіоли (–$\ddot{S}$–): R–$\ddot{S}$H, тіоетери R–$\ddot{S}$–R тощо;

*фосфонієві*: фосфіни (–$\ddot{P}$–): $R_3\ddot{P}$, $R_2\ddot{P}H$, $R\ddot{P}H_2$.

Наведені основи мають закінчення "онієві", тому що при взаємодії з протоном (протонізації) вони перетворюються у відповідні спряжені кислоти – онієві, або протоновані сполуки, за схемою:

$$:B + H^+ \rightleftharpoons H{-}B^+ \quad \text{або} \quad \ddot{N}H_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

Катіон амонію

$$H_2\ddot{O} + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad H_2\ddot{S} + H^+ \rightleftharpoons H_3S^+$$

Катіон гідроксонію — Катіон сульфонію

$$\ddot{P}H_3 + H^+ \rightleftharpoons PH_4^+$$

Катіон фосфонію

Сила основи залежить від електронегативності атома центра основності, його розмірів, природи замісника біля нього і впливу розчинника, причому залежність проявляється у протилежному напрямку порівняно з кислотами.

У періодах таблиці елементів основність їх відповідних сполук зменшується зліва направо у зв'язку із зростанням електронегативності елемента центра основності, атом якого починає міцніше утримувати *n*-електрони. Внаслідок цього знижується їх здатність взаємодіяти з протоном. Тому оксонієві сполуки в цілому проявляють слабкіші основні властивості, ніж амонієві. Для спряжених основ (аніонів) їх сила в періодах також змінюється протилежним чином стосовно кислот:

$$CH_3^- > NH_2^- > OH^- \text{ або } SH^- > Cl^-$$



У групах таблиці елементів основність відповідних сполук зменшується зверху вниз внаслідок посилення здатності основного центра до поляризації, яка сприяє більшій делокалізації зовнішніх електронних хмар. У результаті зменшується можливість приєднувати протон:

$$\ddot{N}H_3 > \ddot{P}H_3 > \ddot{A}sH_3;\ H_2\ddot{O} > H_2\ddot{S}$$

Таким чином, органічні основи можна розташувати в загальний ряд за зменшенням їх сили: спряжені основи (аніони) > амонієві > оксонієві > фосфонієві > сульфонієві > π-основи.

Важливу роль відіграє вплив замісника біля центра основності на силу основи. На відміну від кислот електронодонорні замісники збільшують основність, а електроноакцепторні – зменшують. Це пов'язують із збільшенням електронної густини на центрі основності для донорних замісників і, навпаки, із зменшенням електронної густини для акцепторних замісників. Наприклад, сильніша основність аліфатичних амінів порівняно з ароматичними амінами пояснюється саме таким впливом:



Метиламін
$+I_{CH_3}$
($pK_a$ = 10,64 або $pK_b$ = 3,36)

Феніламін
$-M_{C_6H_5}$
($pK_a$ = 4,62 або $pK_b$ = 9,38)

Так, у метиламіні $CH_3$-група проявляє $+I$-ефект і збільшує електронну густину на атомі азоту. Для феніламіну характерний акцепторний вплив бензольного ядра на *n*-електрони азоту, які завдяки *p*-π-спряженню частково делокалізуються в бензольному ядрі.

Вплив розчинника на основні властивості надзвичайно важливий і досить часто їх нівелює або змінює (обертає) порівняно з властивостями, що виникають унаслідок дії електронних ефектів замісників. Тому без врахування дії розчинників легко прийти до некоректних висновків щодо сили основ.

## 6.2. Кислоти та основи Льюїса. Принцип ЖМКО Пірсона

Електронна теорія Льюїса більш загальна порівняно з теорією Бренстеда – Лоурі, хоча визначення основ за ними практично збігаються. По-іншому трактується визначення кислоти. Якщо за Бренстедом – Лоурі кислота – сполука, що утворює протон, то за Льюїсом – сполука з вакантною орбіталлю, завдяки чому вона здатна приєднувати пару електронів від

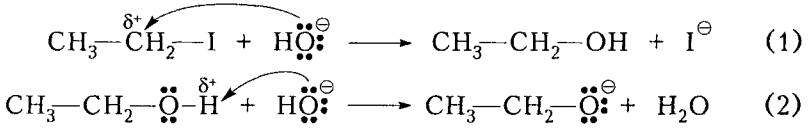
основи з утворенням ковалентного зв'язку донорно-акцепторного типу. За Льюїсом сам протон $H^+$ вже є кислотою. Тому вважають, що кислота Бренстеда – Лоурі – це сполука, з якої утворюється кислота Льюїса у вигляді $H^+$, і її формально можна розглядати як кислоту Льюїса. Внаслідок цього до кислот Льюїса належать як сполуки, здатні утворювати $H^+$ (їх називають протонними кислотами; це практично типові кислоти Бренстеда – Лоурі), так і сполуки, що мають атоми з вакантними зовнішніми орбіталями $ZnCl_2$, $BF_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ тощо (їх називають апротонними кислотами, або типовими кислотами Льюїса).

*Кислота Льюїса – сполука з вакантною орбіталлю, здатна приймати пару електронів.*

*Основа Льюїса – сполука, яка виступає донором електронної пари.*

До основ Льюїса належать сполуки, більшість з яких відповідають основам Бредстеда – Лоурі.

Таким чином, визначення кислот і основ за Льюїсом можна вважати занадто загальним, оскільки до кислот при цьому повинні бути віднесені всі електрофіли (гл. 5.2), а до основ – всі нуклеофіли, що не завжди виправдано. Часто кислоти та основи Бренстеда – Лоурі відрізняють від кислот і основ Льюїса, керуючись таким міркуванням: при наявності спряжених кислот і основ – це сполуки Бренстеда – Лоурі, а при наявності дефіциту або надлишку електронів – сполуки Льюїса. Інколи кислотні та основні властивості органічних сполук пов'язують лише з концепцією Бренстеда – Лоурі, а поглядом Льюїса користуються, як правило, при розгляді електрофільних або нуклеофільних властивостей реагентів. При цьому важливо, що між основністю і нуклеофільністю, а також між кислотністю та електрофільністю існує тісний зв'язок. Часто дані терміни відносять до опису одних і тих самих молекул або частинок, які беруть участь у реакціях. Це не коректно, оскільки основність і нуклеофільність не завжди збігаються (гл. 13.1.3):



Наприклад, у реакції (1) гідроксид-аніон $OH^-$ виступає в ролі нуклеофільного реагенту, тому вона відноситься до реакції нуклеофільного заміщення. Реакція (2) кислотно-основна, оскільки гідроксид-аніон виступає в ролі основи, яка реагує з кислотою (R–OH). Слід пам'ятати, що молекула (частинка) називається нуклеофілом, якщо вона з парою електронів атакує електрофільний центр субстрату, або ж основою, якщо цією парою електронів атакується атом водню субстрату.



Перебіг кислотно-основних реакцій не тільки визначається силою кислот і основ, але й залежить від їх *жорсткості* або *м'якості*. Дані терміни застосовуються як відносні та емпіричні характеристики, і такий підхід називається принципом ЖМКО (жорстких, м'яких кислот та основ).

*Принцип ЖМКО Пірсона.* Теорія Льюїса була розвинута Р. Пірсоном (1963 р.), який припустив, що в кислотно-основній реакції утворюється не тільки донорно-акцепторний зв'язок, але й іонний. Внаслідок такої реакції між акцептором A (кислотою) та донором D (основою) утворюється стабільна донорно-акцепторна сполука AD (комплекс). Стабільність утвореного комплексу AD за Пірсоном визначається жорсткістю або м'якістю реагуючих кислот і основ Льюїса:

$$A + D = AD$$

*Жорстка кислота* – атом-акцептор, який має малий радіус і великий позитивний заряд, у нього відсутні неподілені *n*-електрони, він характеризується малою поляризовністю та високою електронегативністю. Його нижча вільна молекулярна орбіталь (НВМО) має низьку енергію, що характерно для $H^+$, $Li^+$, $K^+$, $Mg^{+2}$, $Al^{+3}$, $Fe^{+3}$, $BF_3$, $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $SO_3$, $R-C^+=O$, H–X (сполук з водневими зв'язками) тощо.

*М'яка кислота* – атом-акцептор, який має великий радіус і малий позитивний заряд, у нього існують неподілені *n*-електрони (*p*- або *d*-), він характеризується високою поляризовністю та низькою електронегативністю. Його НВМО проявляє високу енергію, що характерно для $Cu^+$, $Ag^+$, $Hg^{+2}$, $BH_3$, $I_2$, $Br_2$, карбенів, $I^+$, $Br^+$, хінонів, вільних радикалів, тринітробензолу тощо.

*Жорстка основа* – атом-донор, який має високу електронегативність і низьку поляризовність, валентні електрони утримує міцно, важко окиснюється. Його вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) має низьку енергію, що характерно для $OH^-$, $Cl^-$, $F^-$, $H_2O$, $CH_3-COO^-$, ROH, $RO^-$, $R_2O$, $NH_3$, $RNH_2$, $NH_2^-$ тощо.

*М'яка основа* – атом-донор, який має низьку електронегативність і високу поляризовність, валентні електрони утримує слабко, легко окиснюється. Його ВЗМО має високу енергію, що характерно для $R_2S$, RSH, $RS^-$, $I^-$, $R_3P$, $(RO)_3P$, $CN^-$, CO, етену, аренів, $H^-$, $R^-$ тощо.

Відомі також *проміжні кислоти* й *основи*, які проявляють приблизно усереднені перелічені властивості.

*Проміжні кислоти:* $Fe^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Co^{+2}$, $Zn^{+2}$, $B(CH_3)_3$, $R_3C^+$, $NO^+$, $Sn^{+2}$ тощо.

*Проміжні основи:* $Ar{-}NH_2$, $C_5H_5N$, $Br^-$, $NO_2^-$, $N_3^-$.

На підставі такої думки, а також виходячи з експериментальних результатів, Пірсон сформулював емпіричне правило: жорсткі кислоти переважно взаємодіють з жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими основами, що стало відомим як *принцип ЖМКО* (жорстких, м'яких кислот та основ).

Встановлено, що енергетично вигідні взаємодії між донором і акцептором відбуваються лише у зарядно-контрольованому або орбітально-контрольованому випадку. Реакції, для яких головний внесок утворення іонного зв'язку A–D належить електростатичній складовій, називаються зарядно-контрольованими. Реакції, для яких головний внесок утворення ковалентного зв'язку A–D належить ковалентній складовій, називаються орбітально-контрольованими. Так, зарядний контроль характерний для взаємодії жорстка кислота – жорстка основа, при якій різниця між енергіями низькорозташованої ВЗМО основи та високорозташованої НВМО кислоти значна. Орбітальний контроль, у свою чергу, проявляється при взаємодії м'яка основа – м'яка кислота, коли різниця між енергіями високорозташованої ВЗМО основи та низькорозташованої НВМО кислоти незначна. Крім того, відомо (гл. 2.2.5), що взаємодія між орбіталями з однаковою енергією ефективніша, ніж між орбіталями з різною енергією. Наприклад, ефективне перекривання відбувається між низькорозташованою НВМО однієї молекули та високорозташованою ВЗМО іншої.

Загалом взаємодія основи з кислотою ефективна тільки тоді, коли вони обидві підпорядковуються одному типу контролю.

Застосування уявлень про зарядний та орбітальний контроль взаємодії основи з кислотою дозволило надати принципу ЖМКО квантово-механічного обґрунтування. Цей принцип завдяки феноменологічному характеру та широчині охоплення дозволяє орієнтуватись у різноманітних хімічних процесах і прогнозувати кислотно-основну (часто електрофільно-нуклеофільну) взаємодію органічних сполук, у ряді випадків пояснює реакційну здатність інтермедіатів тощо.

# Глава 7. Визначення будови органічних сполук

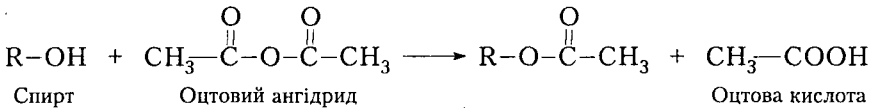
Для визначення будови органічних сполук необхідна їх висока чистота, відсутність домішок. Для виділення індивідуальних органічних сполук існують відповідні методики: перегонка проста, вакуумна, з водяною парою; перекристалізація; сублімація; екстракція з розчину, суспензії або твердого стану; хроматографія на папері, в колонках, газова, рідинна, адсорбційна, тонкошарова тощо. Ступінь чистоти оцінюють виміром фізичних констант індивідуальних речовин: густини, температури кипіння або топлення, показника заломлення, питомого обертання для енантіомерів тощо.

Важливою інформацією є елементний склад речовини, що дозволяє з'ясувати тип елементів та їх співвідношення в молекулі. Молекулярну масу сполук визначають за допомогою кріоскопії (за зниженням температури замерзання) або ебуліоскопії (за збільшенням температури кипіння), а також сучаснішим методом – мас-спектроскопією. На підставі елементного аналізу та молекулярної маси встановлюють молекулярну брутто-формулу сполуки. Для визначення певних структурних фрагментів у молекулі та їх просторового розташування застосовують хімічні та фізичні методи дослідження.

## 7.1. Хімічні методи

Хімічні методи аналізу дозволяють здійснити нескладні реакції на певні зв'язки, елементи, функціональні групи, які кількісно визначають найчастіше за допомогою відповідного титрування. Наприклад, присутність подвійних зв'язків виявляють шляхом приєднання до них брому (знебарвлення бромної води). Потрійний зв'язок C≡C–H встановлюють реакцією з нітратом аргентуму з утворенням осаду відповідних ацетиленідів.

Функціональні групи визначають за допомогою специфічних реакцій для кожної з них, наприклад, для HO-групи користуються методом ацилювання або фталоїлювання за реакцією:




Оцтову кислоту, що утворюється в процесі реакції, визначають титруванням лугом з відомою концентрацією.

Реакції, які застосовуються для аналізу функціональних груп, розглядатимуться у відповідних розділах курсу.

## 7.2. Фізичні методи

Сучасна органічна хімія неможлива без використання фізичних (інструментальних) методів аналізу складу і будови сполук, які мають значні переваги перед традиційними хімічними: мала кількість речовини, необхідної для аналізу; менша витрата часу; можливість отримання такої інформації про будову, яку неможливо одержати іншими методами (наприклад, між'ядерні відстані і валентні кути, розташування атомів у просторі, взаємодія атомів, визначення механізму реакцій, наявність водневих зв'язків тощо).

До фізичних методів аналізу органічних сполук належать спектральні, дифракційні тощо. Найчастіше застосовують спектральні методи. Зупинимося спочатку на неспектральних, які були першими при дослідженні органічних сполук.

*Рефрактометрія* визначає молекулярну рефракцію $M_R$, яку розраховують на підставі визначення показника заломлення $n_D^{20}$ або $n_D^{25}$ за формулою Н. Лорентца – Л. Лоренца:

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

де $n$ – коефіцієнт заломлення, $M$ – молекулярна маса, $\rho$ – густина.

Молекулярну рефракцію $M_R$ використовують для визначення будови речовини, вона пропорційна електронній поляризовності молекули і якісно оцінює здатність сполуки до поляризації.

*Поляриметрія* визначає питоме оптичне обертання [α] площини поляризованого світла при його проходженні крізь зразок сполуки з хіральними (енантіомерними) властивостями. Методика наведена у гл. 4.2.

*Калориметрія* визначає теплові ефекти реакцій за допомогою калориметрів вимірюванням теплоти згоряння (ентальпію утворення), що дозволяє встановлювати енергії зв'язків (ентальпію $\Delta H$) (гл. 2.3).

*Дипольні моменти* (μ) характеризують полярність, або нерівномірність розподілу електронної густини в молекулі (гл. 2.3):

$$\vec{\mu} = q\vec{l}$$



де $q$ – заряд у центрі об'єкта (зв'язок, молекула), Кл (кулон), $\vec{l}$ – радіус-вектор, що з'єднує центри зарядів, м.

При цьому $q = \delta\varepsilon$,

де δ – ефективний частковий заряд, ε – елементарний заряд електрона.

У системі СІ дипольний момент вимірюється в кулон-метрах (Кл·м), але використовують також одиницю дебай (D).

Для визначення μ вимірюють діелектричну константу сполуки на діелкометрі.

*Полярографія* визначає здатність молекули до відновлення, що відбувається біля катода. Це електрохімічний метод аналізу і грунтується на залежності сили струму $I$ від напруги $E$ при проходженні струму крізь розчин (рис. 7.1). Крива залежності $I$ від $E$ характеризує реакції, що відбуваються на ртутному катоді (приєднання електрона). Відновлення сполуки починається при потенціалі відновлення $E_{від}$. Залежність $I$ від $E$ проявляється у вигляді полярографічної кривої, яка характеризується потенціалом півхвилі $E_{1/2}$ (константа речовини). Значення $E_{1/2}$ показує на спорідненість молекули з електроном і може бути використана для порівняння електроноакцепторних властивостей.

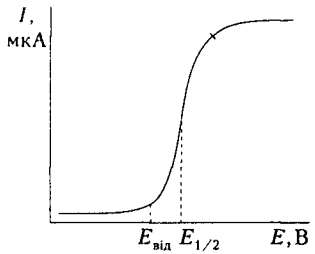



Рис. 7.1. Полярограма відновлення.

*Анодна вольтамперометрія* характеризує здатність молекули до окиснення на платиновому або графітовому аноді аналогічно полярографії. Здатність до окиснення оцінюється значеннями потенціалу півхвилі окиснення $E^{ок}_{1/2}$, які характеризують електронодонорні властивості.

*Дифракційні методи* аналізу грунтуються на здатності сполук розсіювати при опромінюванні електромагнітні коливання завдяки взаємодії їх з електронними оболонками атомів. Унаслідок розсіювання з'являється дифракційна картина, яку фіксують частіше на фотоплівці у вигляді точок, кола або плям різного ступеня затемнення. Для опромінювання речовини застосовують рентгенівські промені з довжиною хвилі 0,1–10 нм (*рентгенографія*, або рентгеноструктурний аналіз), прискорені нейтрони (*нейтронографія*) або електрони (*електронографія*).

Методом рентгенографії визначені структури таких складних природних і синтетичних сполук, як білки (міоглобін, рибонуклеїнові РНК і дезоксирибонуклеїнові ДНК кислоти), вітамін $B_{12}$, полісахариди, пеніцилін тощо.

За допомогою дифракційних методів вимірюють міжатомні відстані (довжини зв'язків), ефективні радіуси (радіуси Ван-дер-Ваальса), валентні кути між зв'язками, встановлюють розташування атомів у просторі.

### 7.2.1. Спектральні методи

Спектральні методи грунтуються на здатності органічних сполук поглинати (вбирати) в певному діапазоні спектра електромагнітні коливання (адсорбційна спектроскопія – спектри поглинання) або випромінювати їх після збудження (люмінесцентна спектроскопія – спектри емісії). У табл. 7.1 наведені діапазони електромагнітного спектра і відповідні різновиди спектроскопії.

Поглинання або випромінювання (емісія) електромагнітних хвиль відбувається квантами, енергія яких $E$ зв'язана з довжиною хвилі $\lambda$ і частотою $\nu$ таким чином:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda};\ \nu = \frac{c}{\lambda};\ \lambda = \frac{hc}{E};\ \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda},$$

де $h$ – стала Планка $6{,}62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с, $\tilde{\nu}$ – хвильове число, $см^{-1}$, $c$ – швидкість світла $3 \cdot 10^{17}$ нм/с.

Значення енергії вимірюється в кілоджоулях (кДж) або електроновольтах (еВ), частота – в герцах (Гц) або мегагерцах (МГц), довжина хвилі – в нанометрах (нм), хвильове число – в обернених сантиметрах ($см^{-1}$).

При поглинанні електромагнітних хвиль найбільша енергія, необхідна для збудження валентних електронів для їх переходу зі зв'язуючих молекулярних орбіталей на розпушуючі, відповідає поглинанню в ультрафіолетовій (УФ) і видимій ділянках спектра. Така взаємодія речовини з електромагнітними хвилями належить до електронної спектроскопії, що включає УФ-спектроскопію і спектроскопію у видимій частині спектра. Випромінювання електромагнітних коливань після їх поглинання в цьому діапазоні характерне для люмінесцентної спектроскопії.

При зміні коливальних рухів атомів і груп атомів у молекулі для її збудження в інфрачервоній ділянці необхідна менша енергія. Це характерно для коливальної спектроскопії, яка включає ІЧ-спектроскопію поглинання й емісійну спектроскопію комбінаційного розсіювання (КР-спектроскопію).

Менша енергія необхідна для зміни орієнтації спіна ядра за допомогою квантів радіохвильового коливання, що характерно для обертальної спектроскопії, до якої належать ядерний магнітний (ЯМР) та електронний парамагнітний (ЕПР) резонанси.

#### 7.2.1.1. Електронна та емісійна спектроскопія

Для процесів вбирання або випромінювання електромагнітних хвиль характерна спектральна смуга (рис. 7.2), що відповідає залеж-



Таблиця 7.1. **Діапазон електромагнітних коливань**

| $\nu$, $см^{-1}$ | Ділянка спектра | Діапазон спектра | Причина поглинання випромінювання | Спектроскопія | Назва методу спектроскопії | $\lambda$, нм |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^{-4}$ | Радіохвильова | 1–1000 м* | Переорієнтація осей обертання ядер | | ЯМР<br>ПМР<br>ЕПР | $10^{11}$<br>$10^{10}$<br>$10^{9}$ |
| $10^{-3}$<br>$10^{-2}$ | | | | | | |
| $10^{-1}$ | Мікрохвильова | 0,1–100 см* | Обертання молекул | Обертальна | | $10^{8}$<br>$10^{7}$<br>$10^{6}$ |
| 1<br>$10^{1}$ | | | | | | |
| $10^{2}$ | Інфрачервона | Далека 50–1000 мкм<br>Середня 2,5–50 мкм<br>Ближня 0,8–2,5 мкм* | Молекулярні коливання | Коливальна | ІЧ<br>КР-емісійна | $10^{5}$<br>$10^{4}$<br>$10^{3}$ |
| $10^{3}$<br>$10^{4}$ | | | | | | |
| $10^{5}$ | Видима | 400–800 нм | Зміщення валентних електронів | Електронна та емісійна | Спектроскопія у видимій області | $10^{2}$ |
| $10^{6}$ | Ультрафіолетова | 200–400 нм<br>10–200 нм | | | УФ-люмінесценція | $10^{1}$ |
| $10^{7}$ | Рентгенівська | $10–10^{-3}$ нм | Зміщення внутрішніх електронних шарів | | Рентгенографія | 1 |
| $10^{8}$ | | | | | Нейтронографія | $10^{-1}$ |
| $10^{9}$ | γ-Промені | | | | Електронографія | $10^{-2}$ |
| $10^{10}$ | | | | | | $10^{-3}$ |

* 1 мкм = $10^{3}$ нм, 1 см = $10^{4}$ мкм, 1 м = $10^{6}$ мкм.

ності інтенсивності поглинання ε (lg ε) від довжини хвилі λ або енергії *E*. Для цієї смуги поглинання (емісійна смуга подібна) важливі положення максимуму поглинання $\lambda_{max}$ та інтенсивність поглинання $\varepsilon_{max}$, яка ще називається *коефіцієнтом екстинкції*.

У цілому сукупність таких смуг (їх може бути дві, три і більше) утворює спектр поглинання або подібний до нього спектр емісії.

В органічних сполуках електрони в нормальному стані розташовані на σ-орбіталях у насичених сполуках і на σ-, π-орбіталях у ненасичених. Для гетероатомів O, S, N неподілені пари електронів розташовані на *n*-орбіталях. При поглинанні електромагнітних коливань в УФ і видимій частинах спектра відбувається перехід електронів зі зв'язуючих σ-, π-орбіталей, а також з незв'язуючих *n*-орбіталей на розпушуючі σ*- або π*-орбіталі. При цьому частіше електрони переходять з ВЗМО на НВМО (гл. 2.2.5). З енергетичної діаграми (рис. 7.3) випливає, що можливі переходи: σ→σ* (рис. 2.24), π→π* (рис. 2.25), *n*→σ* і *n*→π*. Найбільша енергія необхідна для σ→σ*- і *n*→σ*-переходів, які відбуваються при λ<200 нм (ділянка далекого ультрафіолету). Але фіксація приладом таких переходів пов'язана з низкою технічних труднощів апаратурного оформлення, внаслідок чого ця частина спектра використовується рідко. Для π→π*- і *n*→π*-переходів енергія поглинання менша, і воно відбувається в ближній ультрафіолетовій (200–400 нм) і видимій (400–800 нм) ділянках (табл. 7.1).

***Електронні спектри*** *— спектри поглинання сполуками електромагнітних хвиль в УФ- і видимій ділянці спектра.*

***Емісійні спектри*** *— спектри випромінювання сполуками електромагнітних хвиль в УФ- і видимій ділянці спектра.*

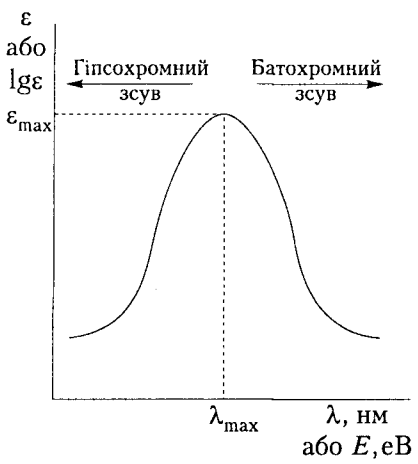



Рис. 7.2. Типова спектральна смуга поглинання.

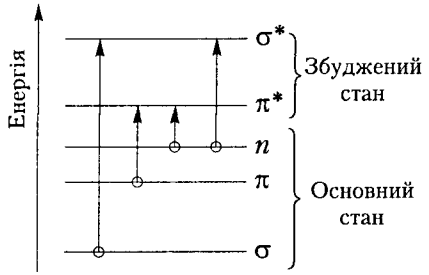


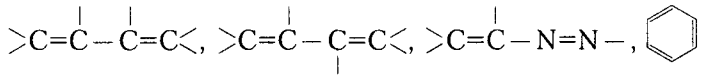

Рис. 7.3. Енергетична діаграма електронних переходів.



Угруповання атомів, що містять хоча б один кратний зв'язок і для яких характерно поглинання в УФ- і видимій ділянках спектра, називаються *хромофорами*, або *хромофорними групами* (від грецьк. *chroma* – колір і *phoros* – носій). Хромофори бувають ізольованими і спряженими. До ізольованих відносяться сполуки з одним ненасиченим зв'язком:

$$>C=C<,\ O=C<,\ -N=O,\ -N=N-$$

а до спряжених – сполуки із системою ненасичених зв'язків:



Сполуки з спряженими зв'язками поглинають електромагнітні коливання у більш довгохвильовій ділянці спектра.

Таким чином, для ненасичених сполук, особливо спряжених, практичне значення мають π→π*- і *n*→π*-переходи. Ненасичені сполуки з ізольованими кратними зв'язками поглинають електромагнітні коливання у ділянці до 200 нм.

Залежно від оточення хромофорних груп іншими атомами можливе зміщення максимуму поглинання $\lambda_{max}$. Зсув $\lambda_{max}$ в бік більших довжин хвиль називається *батохромним зміщенням* (від грецьк. *bathos* – глибина і *chroma* – колір), а у зворотному напрямі – *гіпсохромним* (від грецьк. *hypsos* – висота). Батохромному зміщенню сприяють ауксохромні групи з атомами з неподіленою парою електронів –$\ddot{O}$H, –$\ddot{O}$R, –$\ddot{N}H_2$, –$\ddot{N}R_2$, –$\ddot{S}$H, які вступають у *p*-π-спряження з кратними зв'язками (рис. 7.4, табл. 7.2).

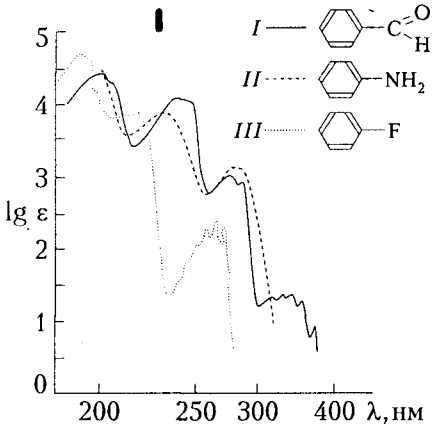



Рис. 7.4. УФ-спектри: бензальдегіду (*I*), аніліну (*II*) і флуоробензолу (*III*).

Коефіцієнти екстинкції $\varepsilon_{max}$ можуть набувати високих значень (до тисяч і сотень тисяч), а тому замість них часто користуються величинами lg ε. Показник $\varepsilon_{max}$ визначає ймовірність переходу електронів або показує, дозволений перехід чи заборонений. Забороненими називаються переходи, при яких збудження електрона викликає зміну його спіна або відбувається збудження більшої кількості електронів, ніж один. Тому переходи на зразок σ→σ* і π→π* дозволені за симетрією, вони мають високу інтенсивність. Переходи π→σ* і σ→π* малоймо-

Таблиця 7.2. **Поглинання ауксохромних і хромофорних груп***

| | Група | $\lambda_{макс}$, нм | $\varepsilon_{макс}$ | Тип переходу |
|---|---|---|---|---|
| Ауксохроми | >C–OH | ~180 | 100–300 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| | >C–O–C< | 180–190 | 100–2000 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| | >C–SH | 220–230 | ~200 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| | >C–N= | 190–210 | 500–3000 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| | >C–Cl | ~175 | ~200 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| | >C–Br | ~210 | 100–300 | $n\rightarrow\sigma^*$ |
| Ізольовані хромофори | >C=C< | 180–205 | 7000–12000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | –C≡C– | 175–190 | ~5000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=O | 185 | ~2000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=O | 270–300 | ~20 | $n\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=N– | 230–260 | 100–250 | $n\rightarrow\pi^*$ |
| | –N=N– | 340–380 | 15–400 | $n\rightarrow\pi^*$ |
| | –N(→O)=O | ~200<br>270–285 | ~4000<br>~20 | $\pi\rightarrow\pi^*$<br>$n\rightarrow\pi^*$ |
| Спряжені хромофори | >C=C–C=C< | 215–245 | 10000–25000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=C–C≡C– | 210–230 | ~10000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=C–C=C–C=C< | 250–280 | 30000–50000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=C–C=O | 205–250<br>310–330 | 8000–12000<br>25–50 | $\pi\rightarrow\pi^*$<br>$n\rightarrow\pi^*$ |
| | –C≡C–C=O | ~220 | ~5000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=C–N=N– | 230–260<br>350–380 | 2000–6000<br>50–300 | $\pi\rightarrow\pi^*$<br>$n\rightarrow\pi^*$ |
| | >C=C–C≡N | 200–220 | 6000–12000 | $\pi\rightarrow\pi^*$ |

* Йоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул.– Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976.– С.344.

вірні, оскільки заборонені за симетрією і мають малу інтенсивність $\varepsilon_{max}$ (лише десятки або сотні одиниць).



Електронні спектри отримують на спектрофотометрах в основному за допомогою вимірювання оптичної густини $D$ розчину органічної речовини в розчиннику. Як розчинник використовують насичені вуглеводні, спирти, етери, воду, що в ділянці поглинання (200–800 нм) "оптично прозорі", тобто не взаємодіють з електромагнітним коливанням. Оптична густина визначається згідно з законом П. Бугера – І. Ламберта – А. Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C l,$$

де $I_0$ — інтенсивність світлового потоку, який діє на сполуку, $I$ — інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь сполуку, $\varepsilon$ — молярний коефіцієнт поглинання, $C$ — концентрація сполуки в розчині, моль/л, $l$ — товщина шару розчину, см.

При збільшенні кількості π-зв'язків у спряженій системі виникає поглинання у видимій частині спектра (400–800 нм), що викликає появу певного кольору. Тому спектри у видимій області використовують для ідентифікації барвників або інших забарвлених сполук.

Таким чином, для електронної спектроскопії характерні процеси орбітальних переходів електронів при поглинанні квантів світла. Але існують випадки їх випромінювання збудженою молекулою (дезактивації), яка завжди намагається перейти до нормального стану з меншою енергією. Дезактивація такої молекули відбувається за допомогою: 1) віддачі надлишку своєї енергії у вигляді теплоти, що характерно для електронних переходів без випромінювання; 2) розриву одних зв'язків і утворення нових, що притаманно "фотохімічним" реакціям; 3) випромінювання (емісії), що характерно для люмінесцентної (точніше фотолюмінесцентної) або емісійної спектроскопії.

Емісійні спектри проявляються у видимій, ближній УФ та ІЧ частинах спектра і виникають після опромінювання молекули світлом, у процесі якого змінюється не тільки її електронна, але і коливальна та обертальна енергія. Внаслідок цього з'являються збуджені коливальні й обертальні стани (розщеплення спектра). Тому кожному енергетичному стану електронів $S_0$, $S_1$, $S_2$, $T_0$, $T_1$, $T_2$ відповідає ряд коливальних рівнів (0, 1, 2, 3) (рис. 7.5), і при вбиранні світлової енергії молекула з основного стану $S_0$ переходить на різні коливальні рівні (0, 1, 2, 3) збуджених станів $S_1$ або $S_2$ (рідко).

Для фотолюмінесценції головний із збуджених станів є: синглетний з сумарним нульовим спіном $S_1$ (спіни антипаралельні ↑↓) і триплетний з сумарним спіном, що дорівнює 1, $T_1$ (спіни паралельні ↑↑) (гл. 5.1.3). Синглетний стан звичайно перетворюється в стабільніший триплетний шляхом синглетно-триплетного переходу $S_1 \rightarrow T_1$ без випромінювання. Частіше флуоресценція зміщена в бік довгохвильової частини спектра

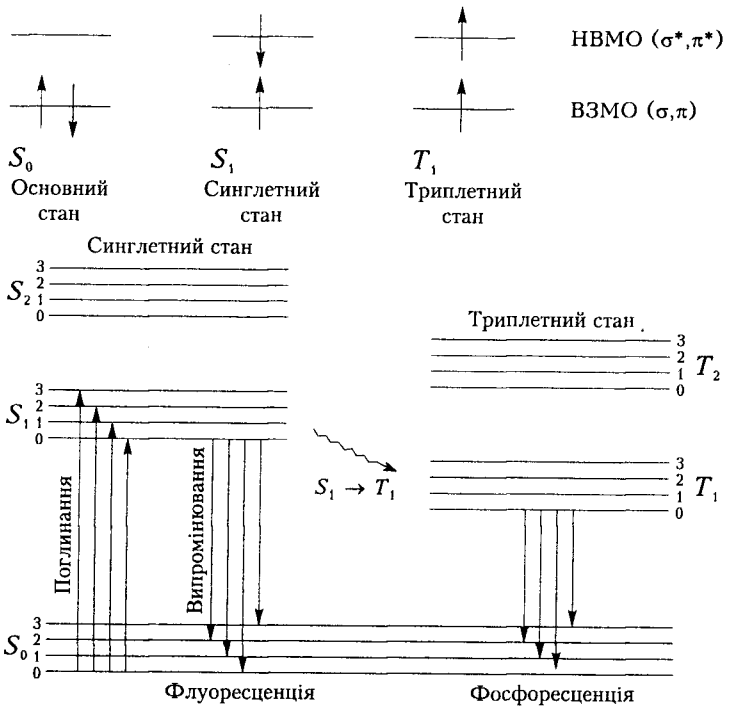



Рис. 7.5. Схема випромінювальної дезактивації збудженої молекули.

порівняно із спектрами поглинання, оскільки при збудженні $S_0 \rightarrow S_1$ відбувається перехід на вищі за енергією коливальні рівні $S_1(1, 2, 3)$, а випромінювання з основного коливального збудженого стану $S_1(0)$ відбувається з меншою енергією.

*Флуоресценція — випромінювання, що відбувається при дезактивації синглетного збудженого стану. Швидко зникає після опромінювання.*

Таким чином, люмінесцентні спектри характерні для сполук, які після опромінювання з часом (від частки до декількох секунд) випромінюють поглинуті кванти світла. Це викликає появу смуг різної інтенсивності, подібно до електронних спектрів. Такі електронні спектри застосовують для аналізу ненасичених органічних сполук, ефективність якого зростає при комбінації з іншими спектральними методами.

*Фосфоресценція — випромінювання, що відбувається при дезактивації триплетного збудженого стану. Триває деякий час після опромінювання.*



## 7.2.1.2. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія

Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоній частині спектра (4000–400 $см^{-1}$) пов'язано із збудженням коливальних станів атомів. Подібно до електронів у молекулах, що характеризуються певними енергетичними рівнями, атомні коливання хімічного зв'язку також характеризуються відповідними коливальними (енергетичними) рівнями і здатні при опромінюванні переходити на вищі. Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється в кінетичну енергію молекули.

*Валентні коливання — коливання атомів уздовж зв'язку.*

*Деформаційні коливання — коливання, пов'язані зі зміною валентних кутів.*

До основних типів коливань відносяться валентні ν і деформаційні δ. Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. У свою чергу, частота ν визначається масою атомів та енергією зв'язку. Збільшення маси зменшує частоту. Збільшення енергії зв'язку підвищує частоту. Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, бувають двох типів: синфазні $\nu^s$ і антифазні $\nu^{as}$, для яких ще застосовують відповідні терміни "симетричні" й "антисиметричні". Їх можна уявити як коливання двох кульок (сфер), з'єднаних жорсткою пружиною (рис. 7.6).

*Синфазні ($\nu^s$) коливання — коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються одночасно.*

*Антифазні ($\nu^{as}$) коливання — коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються по черзі.*

Коливання атомів А і В уздовж зв'язку А–В відбуваються шляхом стискання або розтягування (рис. 7.6).

Деформаційні коливання, які відбуваються поза лінією між'ядерного зв'язку, бувають ножичні, маятникові, крутильні і віялові (рис. 7.7).

Інтенсивність поглинання визначається молярним коефіцієнтом поглинання, і точність його вимірювання нижча, ніж УФ-спектроскопії. Частіше інтенсивність смуги зображають як поглинання ($A$) або пропускання ($T$) світла в процентах. Смуги порівнюють між собою і поділяють на сильні, середні і слабкі.

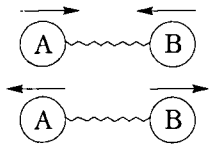



Рис. 7.6. Механічна модель двоатомної молекули.

У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні і нехарактеристичні.

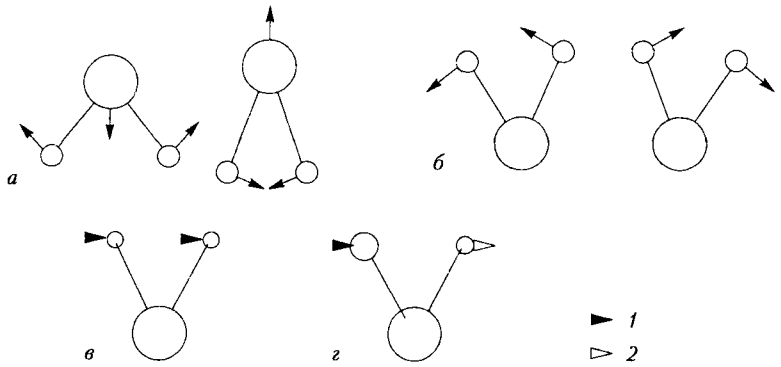



Рис. 7.7. Деформаційні коливання:
*а* – ножичні, *б* – маятникові, *в* – крутильні, *г* – віялові;
*1* – до спостерігача, перпендикулярно до цієї площини,
*2* – від спостерігача, перпендикулярно до цієї площини.

Характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв'язків і майже не залежать від впливу всієї молекули, тобто кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як C–H, O–H, =N–H, C=O, C=C, –C≡N тощо (табл. 7.3).

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків C–C, C–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю область спектра ще називають областю "відбитків пальців".

У реальній молекулі коливання атомів пов'язані між собою взаємним впливом і спектри сполук становлять складні набори різних коливань, кожний з яких проявляє себе в певному інтервалі частот (рис. 7.8).

ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу, вимагає застосування в комплексі з іншими методами. Тому, аналізуючи ІЧ-спектри, слід бути обережними при віднесенні тих чи інших смуг до конкретної функціональної групи.

### 7.2.1.3. Спектри комбінаційного розсіювання (КР)

Спектри КР, або Раман-спектри (Ч. Раман, 1928 р.), отримують при опромінюванні речовин монохроматичним світлом з довжиною хвилі приблизно 400 нм. У результаті більша частина світла проходить



Таблиця 7.3. **Характеристичні частоти коливань в ІЧ-спектроскопії***

| Зв'язок | Сполука | Частота ν, $см^{-1}$ | Природа коливання | Інтенсивність смуг** |
|---|---|---|---|---|
| –O–H | Спирти | 3620–3600 | $\nu_{OH}$ (вільні) | с, срд |
| –O–H | Спирти (водневий зв'язок) | 3600–3500 | $\nu_{OH}$ (зв'язані) | с, срд |
| $-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ | Аміни первинні | 3500 | $\nu^{as}_{NH_2}$ | с, срд |
| =N–H | Аміни вторинні | 3400–3350 | $\nu_{NH}$ | срд |
| –O–H | Кислоти | 3550–3520 | $\nu_{OH}$ | с, срд |
| $-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ | Аміни первинні | 3500–3400 | $\nu_{NH_2}$ | с, срд |
| $-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ | Аміди | 3400 | $\nu^{s}_{NH_2}$ | с |
| ≡C–H | Алкіни | 3330–3260 | $\nu_{CH}$ | срд |
| ≡C–H | Арени | 3100–3020 | $\nu_{CH}$ | срд, сл |
| ≡C–H | Алкени | 3100–3000 | $\nu_{CH}$ | срд, сл |
| ≡C–H | Алкани | 2962 | $\nu^{as}_{CH_3}$ | с |
| $>C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ | Алкани | 2926 | $\nu^{as}_{CH_2}$ | сл |
| ≡C–H | Алкани | 2890 | $\nu_{CH}$ | сл |
| $>C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ | Алкани | 2860–2850 | $\nu^{s}_{CH_2}$ | срд |
| –(O)C–H | Альдегіди | 2695–2830 | $\nu_{C(O)-H}$ | сл |
| –C≡C– | Алкіни | 2250–2100 | $\nu_{C\equiv C}$ | сл |
| –C≡N | Нітрили | 2240–2260 | $\nu_{C\equiv N}$ | срд |
| >C=O | Карбонільні сполуки | 1850–1650 | $\nu_{C=O}$ | дуже с |
| >C=C< | Алкени | 1680–1600 | $\nu_{C=C}$ | срд, сл |
| >C–C< | Арени | 1600–1585<br>1500–1400 | $\nu_{C-C}$ (ароматичні) | с, срд,сл |
| ≡C–H | Алкани | 1460 | $\delta^{as}_{CH_3}$ | срд |
| ≡C–H | Алкени заміщені | 1450–1300 | $\delta_{CH}$ | сл |
| –O–H | Спирти, феноли, кислоти | 1420–1330 | $\delta_{OH}$ | срд |
| ≡C–H | Алкани | 1380–1370 | $\delta^{s}_{CH_3}$ | сл |

Закінчення таблиці 7.3

| Зв'язок | Сполука | Частота ν, $см^{-1}$ | Природа коливання | Інтенсивність смуг** |
|---|---|---|---|---|
| C–O–C | Естери | 1280–1200 | $\nu_{COC}$ | с |
| ≡C–N= | Аміни вторинні, третинні | 1250–1180 | $\nu_{C-N}$ | срд |
| ≡C–O– | Спирти вторинні, третинні | 1220–1125 | $\nu_{C-O}$ | с |
| >C–O–C< | Етери | 1150–1050 | $\nu^{as}_{COC}$ | с |
| >C–O– | Спирти первинні | 1085–1050 | $\nu_{CO}$ | с, срд |
| ≡C–H | Арени | 900–650 | $\delta_{CH}$ | с |
| ≡C–Cl | Алкілхлориди | 850–550 | $\nu_{C-Cl}$ | срд |
| ≡C–Br | Алкілброміди | 700–500 | $\nu_{C-Br}$ | срд |
| ≡C–I | Алкілйодиди | 600–500 | $\nu_{C-I}$ | срд |

* Таблиця наведена з кн.: Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.– М.: Химия, 1985.
** с – сильні, срд – середні, сл – слабкі.

крізь речовину без зміни, а невелика частка ($\sim 10^{-5}$) розсіюється за різними напрямками як без зміни своєї частоти (так зване релеєвське розсіювання), так і зі зміною (так звані стоксівське та антистоксівське розсіювання). Частина опромінювання витрачається на перехід молекули з основного коливального стану до збудженого, внаслідок чого молекула випромінює поглинуту енергію у вигляді квантів з меншою частотою або енергією (стоксівське розсіювання). Таке розсіювання світла із зміною частоти називається комбінаційним. Як правило, КР-спектри спостерігаються тоді, коли енергія кванта, який взаємодіє з молекулою, менша енергії її електронного збудження. Інакше виникає флуоресценція, яка за інтенсивністю набагато перевищує спектр КР.

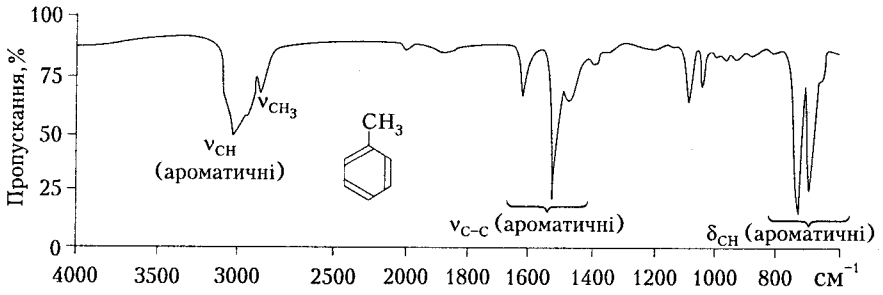



Рис. 7.8. ІЧ-спектр толуолу.



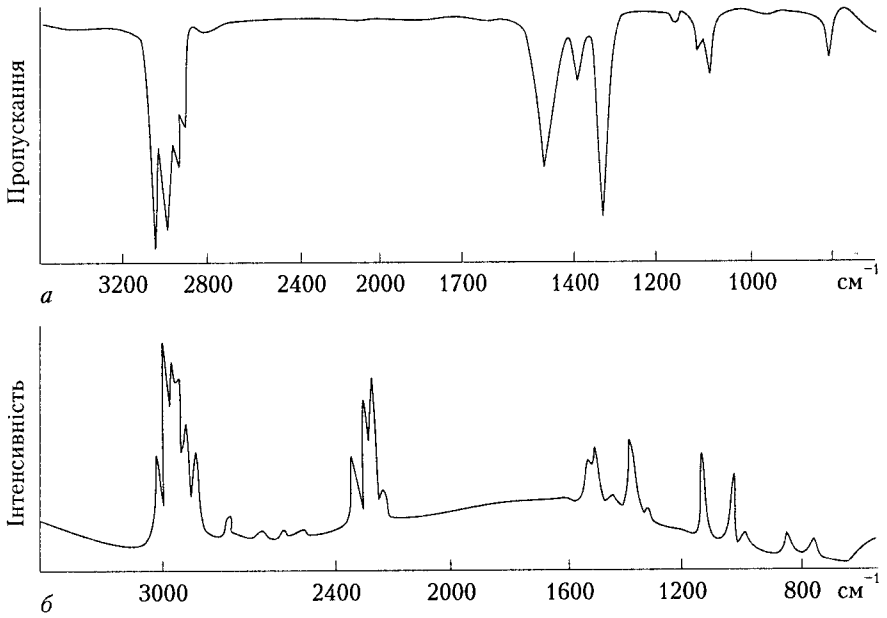



Рис. 7.9. Спектри 3-гексину:
*а* – КР, *б* – ІЧ.

Разом з тим, чим ближче частота коливання монохроматичного світла, що збуджує КР-спектроскопію, до частоти електронного переходу молекули (наближення умов резонансу), тим інтенсивніший КР-спектр.

Таким чином, максимальну інтенсивність спектри КР проявляють на межі умов резонансу між проявленням спектроскопії КР і флуоресценції. При наближенні такого резонансу спектри КР називаються спектрами резонансного КР.

На відміну від ІЧ-спектроскопії, для якої поглинання опромінювання притаманне полярним зв'язкам (зміна дипольного моменту молекули), КР-спектроскопія характеризується тим, що інтенсивні смуги виникають при поглинанні світла неполярними зв'язками (зміна поляризовності молекули). Інакше кажучи, досить часто в КР-спектрах проявляються коливання, неактивні в ІЧ-ділянці, і навпаки (рис. 7.9). Ці два методи вдало доповнюють один одного при ідентифікації органічних сполук.

Для збудження розсіяного світла застосовують монохроматичні лазерні промені, які дозволяють збільшити його густину та спрямованість.

### 7.2.1.4. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР)

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу грунтується на властивості окремих ядер змінювати свій спін при поглинанні електромагнітного опромінювання в ділянці радіочастот, які мають меншу енергію (нижчі частоти і довші хвилі), ніж інфрачервоне світло. ЯМР характерний для ядер елементів з непарною кількістю протонів та нейтронів $^{1}H$, $^{13}C$, $^{15}N$, $^{17}O$, $^{19}F$ тощо, внаслідок чого їм притаманний власний магнітний момент уздовж осі спіна. У магнітному полі такі ядра поводяться як магніти. В органічній хімії значна частина цього виду спектроскопії використовується завдяки протонам $^{1}H$, тому вона називається *протонним магнітним резонансом* (ПМР).

Фізична суть спектроскопії ЯМР така. У постійному зовнішньому магнітному полі осі обертання ядер атомів водню орієнтуються за напрямком його силових ліній. Але при цьому можливі різні орієнтації магнітного моменту ядер водню відносно напрямку поля (різні енергетичні рівні). При орієнтації за напрямком поля (паралельна орієнтація), яка енергетично вигідніша, протон займає нижчий енергетичний рівень. При орієнтації супроти напрямку поля (антипаралельна орієнтація), енергетично менш вигідною, протон займає вищий рівень. Більшість протонів звичайно знаходиться на нижчому енергетичному рівні, і перехід їх на вищий можливий при поглинанні речовиною радіочастотного опромінювання. Енергія цього опромінювання повинна дорівнювати різниці енергій зміни спіна з $+1/2$ на $-1/2$ або навпаки. Таке поглинання стає можливим при збігу (резонансу) частот обертання ядер і частот змінного магнітного поля.

Поглинута енергія реєструється на спектрах у вигляді сигналу або піку.

Унаслідок того що електронна густина біля кожного протона екранує його від дії зовнішнього магнітного поля і різна, частота резонансу при поглинанні (сигнал у спектрі) також різна. Наприклад, для етилбензолу $C_6H_5-CH_2-CH_3$ відомі три групи протонів, які мають різне електронне оточення (рис. 7.10): протони метильної групи $CH_3-$, метиленової $-CH_2-$ і бензольного ядра $C_6H_5-$. Протони цих трьох

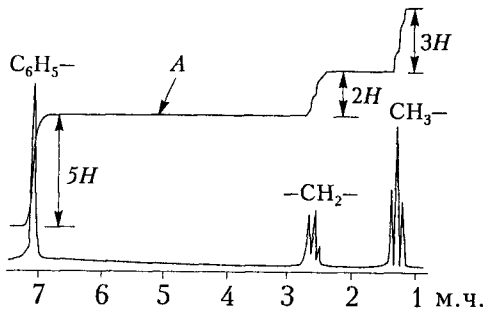



Рис. 7.10. Спектр ПМР етилбензолу з інтегральною кривою *A*.



груп поглинають опромінювання при різних частотах резонансу, що дозволяє спостерігати їх окремо.

Загалом існуюче екранування ядер протонів від зовнішнього магнітного поля зміщує пік поглинання в бік сильного поля (права частина спектра). Таке зміщення називається хімічним зсувом. Хімічний зсув являє собою відстань між сигналами протонів будь-якої речовини і сигналами протонів речовини-еталону, наприклад тетраметилсилану (ТМС) $(CH_3)_4Si$, для якого характерний один сигнал, що легко розпізнається в сильному полі і вважається рівним нулю. Хімічний зсув вимірюється відносними одиницями – мільйонними частками (м.ч. або млн$^{-1}$), які для органічних сполук знаходяться в інтервалі 0–10 м.ч. (табл. 7.4).

Спектри ПМР надають значну інформацію про будову молекули, оскільки:

1) кількість сигналів відповідає кількості різних груп протонів;

2) розташування сигналу характеризує електронне оточення протона кожної групи;

3) інтенсивність сигналів показує кількість протонів кожної групи;

4) розщеплення сигналів на декілька піків характеризує природу суміжних протонів.

Так, інтенсивність сигналів записується у вигляді інтегральної кривої *A* на рис. 7.10, яка являє собою лінію у вигляді сходинок, висота кожної з яких дорівнює інтегральній інтенсивності. Відношення інтегральних інтенсивностей (висот сходинок) показує співвідношення кількості протонів кожного різновиду. Наприклад, у спектрі етилбензолу (рис. 7.10) лівий пік відповідає п'ятьом протонам бензольного ядра. Його висоту поділяють на п'ять рівних частин і вимірюють її довжину (інтенсивність вбирання одного протона). При зіставленні цієї інтенсивності з іншими піками отримують числа 2 і 3, що відповідають двом і трьом протонам груп $-CH_2-$ і $-CH_3$.

*Електронодонорні замісники в молекулі зміщують сигнал у сильне поле (в праву частину) до нуля.*

*Електроноакцепторні замісники в молекулі зміщують сигнал у слабке поле ( в ліву частину) від нуля.*

Важливим є вплив функціональних груп на зсув протона. Це пояснюється збільшенням електронної густини біля протона при донорних замісниках або дезекрануванням протона при акцепторних замісниках.

Протони однієї групи, які достатньо віддалені від інших протонів, дають сигнал у синглетній формі з одним максимумом. Для протонів

Таблиця 7.4. **Хімічні зсуви деяких угруповань**

| $-CH_3$ | | $-CH_2-$ | | $\rangle CH-$ | | X–H | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Фрагмент | δ, м.ч. | Фрагмент | δ, м.ч. | Фрагмент | δ, м.ч. | Фрагмент | δ, м.ч. |
| $-CH_2-CH_3$ | 0,9 | $-CH_2-CH_2-$ | 1,3 | $-CH_2-CH-$ | 1,5 | R–OH | 1,0–5,5 |
| $=CH-CH_3$ | 1,7 | $=CH-CH_2-$ | 1,9 | $=CH-CH-$ | 2,1 | $-C(=O)-OH$ | 10–13 |
| $C_6H_5-CH_3$ | 2,3 | $C_6H_5-CH_2-$ | 2,6 | $C_6H_5-CH-$ | 2,9 | $-C(=O)-H$ | 8,5–11,0 |
| $O=C-CH_3$ | 2,1 | $O=C-CH_2-$ | 2,4 | $O=C-CH-$ | 2,5 | $\rangle C=CH_2$ | 4,6–5,5 |
| $-O-CH_3$ | 3,3 | $-O-CH_2-$ | 3,5 | $-O-CH-$ | 3,7 | $R-NH_2$ | 1,0–5,0 |
| $-C(=O)-O-CH_3$ | 3,7 | $-C(=O)-O-CH_2-$ | 4,2 | $-C(=O)-O-CH-$ | 4,3 | $-C\equiv CH$ | 2,3–3,0 |
| $HO-C(=O)-CH_3$ | 2,3 | $HO-C(=O)-CH_2-$ | 2,2 | $HO-C(=O)-CH-$ | 2,4 | $R_3CH$ | 1,5–2,5 |
| $RO-C(=O)-CH_3$ | 2,3 | $RO-C(=O)-CH_2-$ | 2,2 | $RO-C(=O)-CH-$ | 2,4 | $\rangle C=CH-OH$ | 15–18 |
| $Cl-CH_3$ | 3,1 | $Cl-CH_2-$ | 3,5 | $Cl-CH-$ | 4,1 | $C_6H_5-H$ | 6,5–8,5 |
| $Br-CH_3$ | 2,7 | $Br-CH_2-$ | 3,4 | $Br-CH-$ | 4,2 | $-CH_2-NO_2$ | 4,2–4,5 |
| $I-CH_3$ | 2,2 | $I-CH_2-$ | 3,2 | $I-CH-$ | 4,2 | | |
| $-S-CH_3$ | 3,1 | $-S-CH_2-$ | 3,3 | $-S-CH-$ | 3,5 | | |
| $\rangle N-CH_3$ | 2,2 | $\rangle N-CH_2-$ | 2,5 | $\rangle N-CH-$ | 2,9 | | |

різних груп з різним електронним оточенням, що розділені двома або трьома зв'язками, сигнал розщеплюється на ряд піків з різною інтенсивністю. Такий сигнал називається мультиплетом і включає дуплет, триплет, квартет тощо. Розщеплення при цьому називається спін-спіновою взаємодією і виникає внаслідок взаємного впливу магнітних полів суміжних протонів різних груп (нееквівалентних). Мультиплетність залежить від кількості суміжних протонів і визначається виразом $n+1$, де $n$ – кількість таких протонів. Наприклад, у молекулі етилбензолу група $CH_3$ межує з $CH_2$, тобто з двома протонами, і дає внаслідок цього 2 + 1 = 3 піки у вигляді триплету (рис. 7.10). У свою чергу, метиленова $CH_2$-група межує з метильною, яка містить три протони. Тому метиленовій групі притаманне проявлення чотирьох піків у вигляді квартету (3 + 1 = 4).



Необхідно зауважити, що можливості ЯМР надзвичайно широкі. Цей метод незамінний в органічній хімії. ЯМР застосовується не тільки для визначення структури речовини, але і для вивчення міжмолекулярної взаємодії, таутомерії, кінетичних досліджень тощо. Крім того, ЯМР-спектри обов'язкові при ідентифікації нових органічних сполук.

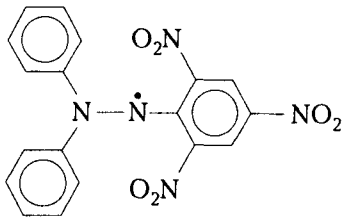
### 7.2.1.5. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

Електронний парамагнітний резонанс належить до радіоспектроскопії аналогічно ЯМР і застосовується для визначення вільних радикалів, атомів з непарною кількістю електронів, іонів перехідних металів, електронів провідності в металах та напівпровідниках тощо. Цей метод, на відміну від ЯМР, потребує більшої енергії для зміни спіна електрона, оскільки його магнітний момент значно більший, ніж ядра протона. Так, при напруженості магнітного поля 3200 Гс поглинання ЯМР відбувається при 14 МГц, у той час як ЕПР при значно більшій частоті – 9000 МГц у мікрохвильовій області.

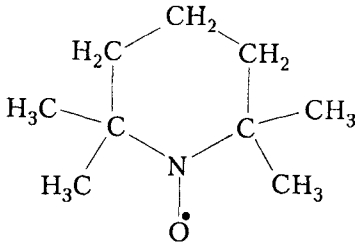
Фізична суть методу подібна до суті методу ЯМР. Неспарений електрон у сильному магнітному полі, обертаючись, створює магнітний момент, розташований за напрямком магнітного поля або проти нього. При поглинанні опромінювання з певною частотою (умови резонансу) радикал змінює спін свого електрона на протилежний, що відтворюється на спектрі у вигляді резонансного сигналу (рис. 7.11). В основному спектр ЕПР записують у вигляді першої похідної від функції інтенсивність сигналу – напруженість магнітного поля.

З рис. 7.11 видно, що спектр має один максимум (одну лінію) або набір ліній, які утворюються при розщепленні сигналу у вигляді набору ліній (надтонкої структури). Розщеплення відбувається внаслідок взаємодії вільного електрона зі спінами деяких ядер, головним чином протонів, аналогічно ЯМР. При цьому коли електрон взаємодіє з ядром, спін якого дорівнює $I$, згідно з законами квантування виникають $2I+1$ лінії розщеплення (лінії надтонкої структури). Ці лінії відповідають проекціям спіна ядра на напрямок магнітного поля.

Як стандартні речовини для методу ЕПР застосовують стабільні органічні радикали на зразок 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу:



або іміноксильні радикали на зразок N-оксид 2,2,6,6-тетраметилпіперидину, спектр якого наведений на рис. 7.11:



Різне розщеплення сигналу іміноксильного радикала залежить від умов зйомки спектра (чутливості приладів) і типу ізотопу азоту. Так, для ізотопу $^{15}N$, спін якого дорівнює 1/2, кількість ліній надтонкої структури дорівнює $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. Для ізотопу $^{14}N$, спін якого дорівнює одиниці, кількість ліній складає $2 \cdot 1 + 1 = 3$, що відповідає трьом проекціям магнітного моменту $m_I$ на напрямок поля.

Метод ЕПР застосовують не тільки для виявлення вільних радикалів, але і для визначення їх конфігурації та структури сполук.

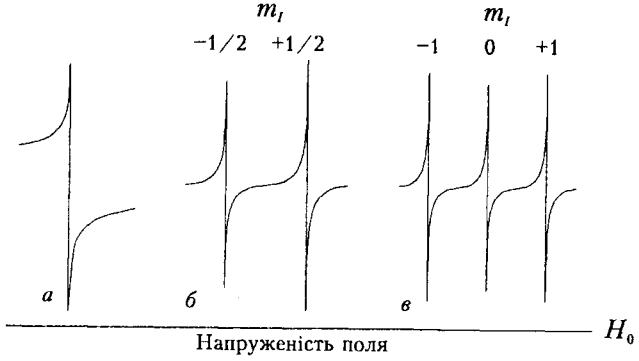



Рис. 7.11. Спектри ЕПР для іміноксильного алкілпіперидинового радикала: *а* – нерозщеплений сигнал; *б* – розщеплений, для $^{15}N$, спін якого дорівнює 1/2; *в* – розщеплений, для $^{14}N$, спін якого дорівнює 1,0.



Висока чутливість методу дозволяє виявляти вільні радикали при їх кількості до $10^{-12}$ моль.

### 7.2.1.6. Метод електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА)

Метод електронної спектроскопії для хімічного аналізу за останні роки набув значного поширення. Він надає інформацію про електронну структуру молекул – енергії зовнішніх валентних та внутрішніх орбіталей, неподілених пар електронів, дозволяє оцінювати властивості валентних електронів, не торкаючись їх безпосередньо, розрізняти електрони, сполучені з різними ядрами, а також електрони за природою орбіталі (1*s*, 2*p*, 3*d* тощо), які знаходяться в різному оточенні. Цей метод – по суті один з різновидів УФ-спектроскопії та рентгенівської спектроскопії. Його називають також фотоелектронною, або рентгенівською електронною, спектроскопією.

У методі ЕСХА опромінювання молекул проводять за допомогою монохроматичного рентгенівського або УФ-випромінювання з великою енергією 10–10000 еВ. Унаслідок цього електрони збуджуються і вилітають з молекули (фотоемісія електронів) з різними значеннями своїх кінетичних енергій $E_К$. Коли "вибиті" електрони розділити у приладі відповідно значенням енергії, виникає енергетичний спектр електронів у вигляді сигналів або піків (рис. 7.12).

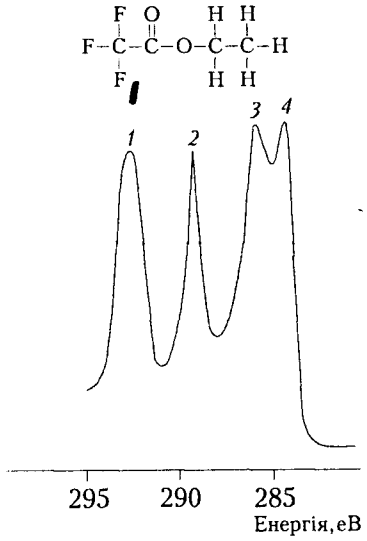



Рис. 7.12. Спектр ЕСХА для 1*s*-електронів атома вуглецю етилового естеру трифлуороцтової кислоти: *1* – група $CF_3$, *2* – група C=O, *3* – група $CH_2$, *4* – група $CH_3$.

Енергію вибитого електрона $E_К$ вимірюють, і різниця між $E_К$ та енергією опромінювання $h\nu$ дорівнює енергії іонізації ЕІ:

$$ЕІ = h\nu - E_К$$

Енергія іонізації відповідає енергії зв'язку електрона в молекулі або енергії відповідної орбіталі і характеризує донорні властивості молекули (гл. 2.2.5).

Метод ЕСХА знаходить широке застосування для аналізу речовин усіх елементів періодичної системи, органічних сполук, карбокатіонів тощо, за винятком Н і Не, які не містять глибинних електронів.

## 7.2.2. Мас-спектрометрія

Метод мас-спектрометрії на відміну від розглянутих спектроскопічних методів грунтується не на властивості поглинати опромінювання електромагнітних хвиль, а на деструкції (розщепленні) органічних сполук і аналізі утворених продуктів.

Суть методу полягає в бомбардуванні молекули в умовах глибокого вакуума ($10^{-6}$ мм рт. стовп.) пучком прискорених електронів з енергією 25–100 еВ, що перевищує енергію іонізації (ЕІ) для органічних сполук (9–20 еВ) (гл. 2.2.5). При цьому з молекули ($M$) вибивається один електрон і утворюється молекулярний іон, а точніше катіон-радикал $M^{+\bullet}$. Він нестабільний і далі послідовно розщеплюється на дрібніші фрагменти як позитивно заряджені, так і нейтральні за схемою:

$$M + e^- \xrightarrow{-2e^-} M^{+\bullet} \rightarrow \text{фрагментарні катіони} + \text{вільні радикали} + \text{нейтральні частинки.}$$

У разі прискорення в сильному електростатичному полі потік фрагментів-катіонів розділяється в змінному магнітному полі залежно від відношення маси $m$ до заряду $Z$ і реєструється у вигляді спектра. Фактично фрагменти-катіони розділяються за величиною маси, оскільки їх заряд однаковий. Кожному катіону відповідає індивідуальний пік, положення якого зумовлене значенням $m$ із відношення ($m/Z$).

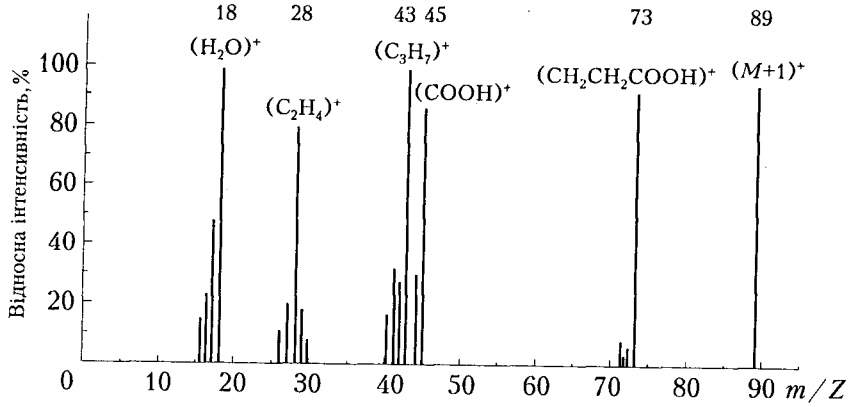
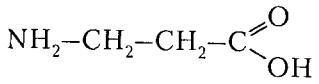



Рис. 7.13. Мас-спектр 3-амінопропанової кислоти

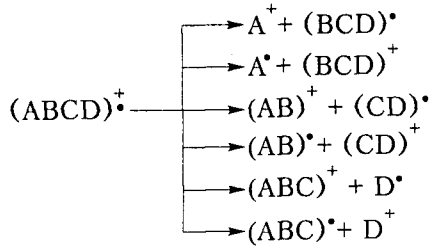




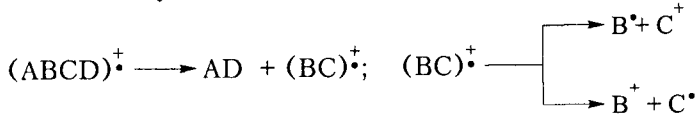

Інтенсивність сигналу (його висота) пропорційна кількості катіонів з однаковою масою (рис. 7.13).

Так, у мас-спектрах 3-амінопропанової кислоти проявляються сигнали катіонів з масами 18, 28, 43, 45, 73 і 89, які відносяться відповідно до фрагментів $(H_2O)^+$ , $(C_2H_4)^+$, $(C_3H_7)^+$, $(COOH)^+$, $(C_2H_4COOH)^+$ і іон-асоціата $(M+1)^+$. Слід відзначити, що здебільшого реальна будова фрагмента-катіона невідома, тому застосовують такі деякою мірою формалізовані формули у вигляді наведених стандартних структурних символів. Основні труднощі полягають у тому, що при зіткненні молекули з пучком прискорених електронів вибивання електрона можливе як від хімічного зв'язку, так і від неподіленої пари електронів гетероатома.

Фрагментація первинної молекули відбувається двома маршрутами: дисоціацією і перегрупуванням. При дисоціації проходить розпад катіон-радикала на дрібніші частинки (катіони і вільні радикали) із збереженням послідовності зв'язків за схемою:




При перегрупуванні відбувається зміна послідовності зв'язків, утворюються новий катіон-радикал і нейтральна молекула невеликої молекулярної маси $H_2O$, CO, $CO_2$, $CH_4$ тощо. У разі достатньої енергії в системі може відбуватися подальша фрагментація:




Напрямок розпаду первинного катіон-радикала, як і подальша фрагментація, залежить в основному від енергії зв'язку, стабільності проміжних карбокатіонів і вільних радикалів, положення ненасичених зв'язків тощо. Так, для вуглеводнів, для яких $E_{C-C} < E_{C-H}$, характерне розщеплення частіше за одинарними зв'язками С–С біля третинного атома вуглецю, в β-положенні до подвійних зв'язків або до ароматичного ядра тощо.

# Глава 8. Класифікація і номенклатура органічних сполук

## 8.1. Класифікація органічних сполук

Органічні сполуки класифікують залежно від будови вуглецевого скелета (рис. 8.1).

Ациклічні (аліфатичні) сполуки мають відкритий ланцюг вуглецевих атомів. Серед них розрізняють насичені і ненасичені. До насичених відносять такі, які мають лише одинарні С–С-зв'язки. В молекулах ненасичених сполук знаходяться подвійні С=С або (і) потрійні С≡С-зв'язки:




Насичена аліфатична сполука — Ненасичені аліфатичні сполуки

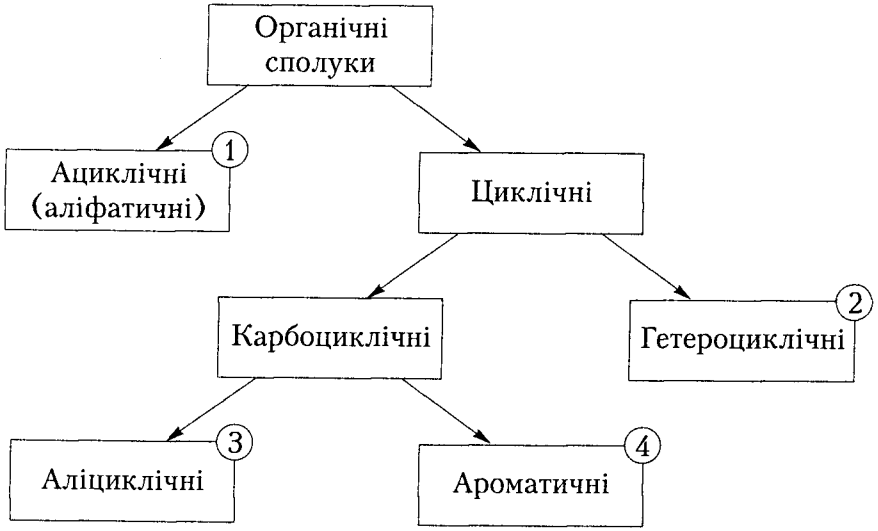
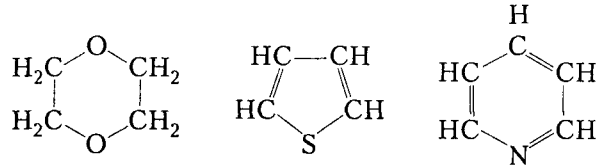



Рис. 8.1. Класи органічних сполук.

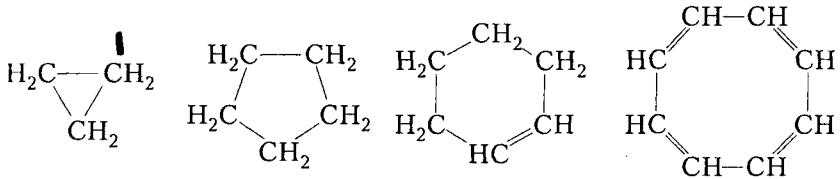


Циклічні сполуки поділяються на карбоциклічні і гетероциклічні. Карбоциклічні мають цикл, побудований лише з атомів вуглецю, а гетероциклічні містять у циклі поряд з атомами вуглецю різні за природою елементи (переважно N, O, S) і бувають насичені та ненасичені:

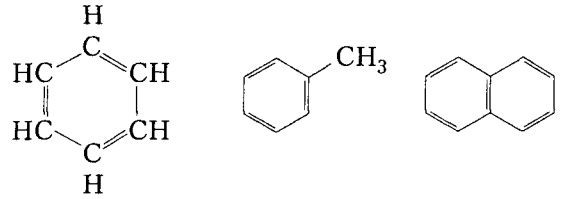


Гетероциклічна насичена сполука — Гетероциклічні ненасичені сполуки

Карбоциклічні сполуки, у свою чергу, поділяють на аліциклічні (аліфатичні циклічні), які бувають насиченими і ненасиченими, та на ароматичні. Ароматичні сполуки характеризуються наявністю в молекулі певної структури – бензолу або бензольного ядра (гл. 28). Для аліциклічних сполук така бензольна структура не характерна (гл. 27). Нижче наводяться приклади аліциклічних і ароматичних сполук:

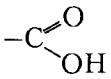


Насичені аліциклічні сполуки — Ненасичені аліциклічні сполуки



Бензол — Ароматичні сполуки

Для кожного із наведених класів органічних сполук прийнята окрема класифікація залежно від наявності тих або інших функціональних груп, які визначають їх хімічні властивості.

Наприклад, карбоксильна функціональна група  визначає властивості будь-якої

> ***Функціональна група – угруповання різних атомів, які визначають хімічні властивості сполуки.***

сполуки як кислоти, а група —ОН – як спирту. У табл. 8.1 наведена класифікація органічних сполук за функціональною групою.

## 8.2. Номенклатура органічних сполук

Номенклатура органічних сполук виникла практично разом з першими теоретичними поглядами на їх хімічну будову. Хімічна номенклатура – це сукупність правил назвоутворення окремих сполук та їх класів. Кожен хімік повинен знати принципи побудови номенклатури і правильно, доречно її застосовувати. Відомі три основні різновиди номенклатур для органічних сполук: 1) тривіальна, 2) раціональна, 3) систематична, або міжнародна (IUPAC).

**Тривіальна номенклатура.** Тривіальні, або емпіричні, назви органічних сполук були першими, які надавалися речовинам згідно з:

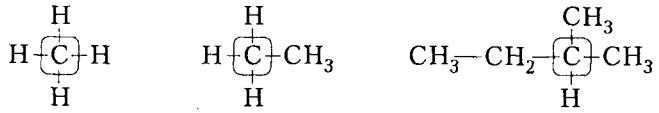
1) природними джерелами одержання (яблучна, молочна, бурштинова, винна кислоти; сечовина, індиго тощо);

2) методами одержання (сірчаний ефір – етер, який одержували в присутності сульфатної кислоти; піровиноградна кислота, яку добували за допомогою піролізу тощо);

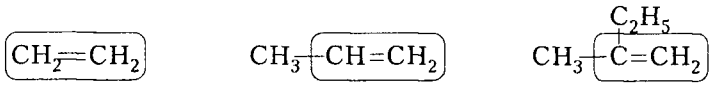
3) ім'ям першовідкривача (реактив Гріньяра, спирти Фаворського, кетон Міхлера тощо).

**Раціональна номенклатура.** Раціональна номенклатура (від лат. *ratio* – розум) враховує будову сполуки. В її основу покладено поділ органічних сполук на певні класи у вигляді гомологічних рядів. Так, за основу гомологічного ряду аліфатичних насичених вуглеводнів взято найпростіший їх представник – метан $CH_4$, а інші розглядають як похідні метану, наприклад:

*Гомологічний ряд – це ряд сполук, суміжні представники яких відрізняються на однакову одиницю гомологічної різниці $CH_2$.*



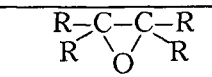
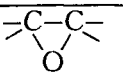
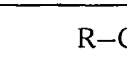
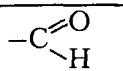
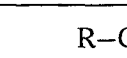
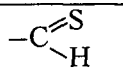
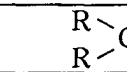
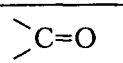
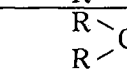
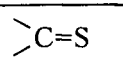
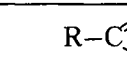
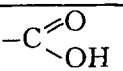
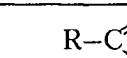
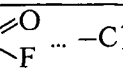
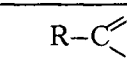
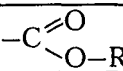
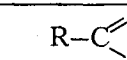
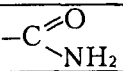
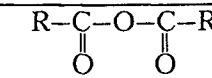
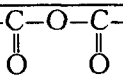

Для ненасичених сполук з подвійним зв'язком за основу взятий етилен:




З наведених прикладів звиходить, що раціональна номенклатура є по суті сучасним варіантом теорії типів (гл. 1.2). Для утворення



Таблиця 8.1. **Класифікація основних органічних сполук за функціональною групою**

| Назва класу | Загальна формула | Функціональна група |
|---|---|---|
| Галогенопохідні | R–Hal | –F, –Cl, –Br, –I |
| Спирти, феноли | R–OH | –OH |
| Тіоспирти, тіофеноли | R–SH | –SH |
| Етери | R–O–R | –OR |
| Сульфіди (тіоетери) | R–S–R | –SR |
| Органічні оксиди (епоксиди) |  |  |
| Гідропероксиди | R–OOH | –OOH |
| Пероксиди | R–OO–R | –OO– |
| Альдегіди |  |  |
| Тіоальдегіди |  |  |
| Кетони |  |  |
| Тіокетони |  |  |
| Карбонові кислоти |  |  |
| Галогенангідриди карбонових кислот |  |  |
| Естери |  |  |
| Аміди |  |  |
| Нітрили (ціаніди) | R–C≡N | –C≡N |
| Ангідриди |  |  |
| Сульфонові кислоти | $R–SO_2–OH$ | $–SO_2–OH$ |
| Нітросполуки | $R–NO_2$ | $–NO_2$ |
| Нітрозосполуки | R–N=O | –N=O |
| Аміносполуки | $R–NH_2$ | $–NH_2$ |

Закінчення таблиці 8.1

| Назва класу | Загальна формула | Функціональна група |
|---|---|---|
| Іміносполуки | R–CH=NH | –CH=NH |
| Азосполуки | R–N=N–R | –N=N– |
| Діазосполуки | $R-\overset{+}{N}\equiv N\bullet X^-$ | $-\overset{+}{N}\equiv\overset{\bullet\bullet}{N}$ |
| Фосфіни | $R-PH_2$<br>$R_2PH$<br>$R_3P$ | $-PH_2$<br>$=PH$<br>$\equiv P$ |

назв складніших сполук раціональна номенклатура непридатна і тепер не рекомендована до використання, за винятком деяких назв: триметилоцтова кислота, дифеніл- і трифенілметан тощо.

**Систематична (IUPAC*) номенклатура.** Систематична (міжнародна), або IUPAC-номенклатура утворює найбільш правильні назви органічних сполук. Її основи були закладені 1892 р. на міжнародній конференції хіміків у Женеві (Женевська номенклатура). З часом вона була розширена і доповнена 1930 р. на X конгресі хіміків у Льєжі (Льєжська номенклатура). На XIX конгресі IUPAC 1957 р. були прийняті основні правила сучасної номенклатури для органічних сполук, які були доповнені 1965 р.

Правила IUPAC 1957 р. містять два розділи A і B, в яких відповідно систематизуються номенклатури вуглеводнів (ациклічні, циклічні і терпени) і гетероциклічних сполук.

Правила IUPAC 1965 р. були доповнені пізніше розділом C, куди включені сполуки з функціональними групами O, C, H, N, S, галогенів, селену і телуру (1969 р.), розділом D (елементорганічні сполуки, 1973 р.), розділом E (стереохімія, 1974 р.), розділом F (природні сполуки, 1976 р.), а також додатком (1993 р.).

Згідно з правилами номенклатури IUPAC дозволяється застосовувати ряд тривіальних та напівтривіальних назв сполук, а також вуглеводневих залишків і функціональних груп. Під вуглеводневим залишком або функціональною групою розуміють нейтральні групи атомів, які сполучені так або інакше між собою: $CH_3$, $CH_2$, OH, COOH, $NO_2$, $NH_2$ тощо. Їх не слід плутати з вільними радикалами, які мають неспарений електрон.

Номенклатура IUPAC допускає декілька варіантів утворення назв органічних сполук, з яких найбільшої уваги заслуговують замісниковий і деякою мірою радикально-функціональний варіанти.

* IUPAC (International Union of Pure and Applied Cemistry – Міжнародна спілка чистої (теоретичної) і практичної хімії.



За останні роки Українською національною комісією з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТерН) упорядковані правила IUPAC на українському мовному грунті. При цьому внесені деякі пропозиції щодо назв органічних сполук з метою уніфікувати існуючі назви, особливо аренів та їх похідних, наприклад:

| **Існуюча назва** | ⇒ | **пропонується** | **Існуюча назва** | ⇒ | **пропонується** |
|---|---|---|---|---|---|
| Гліцерин | ⇒ | гліцерол | Стирол | ⇒ | стирен |
| Пінакон | ⇒ | пінакол | Кумол | ⇒ | кумен |
| Пінаколін | ⇒ | пінаколон | Дурол | ⇒ | дурен |
| Пентаеритрит | ⇒ | пентаеритрол | Цимол | ⇒ | цимен |
| Холестерин | ⇒ | холестерол | Нафталін | ⇒ | нафтален |
| Бензол | ⇒ | бензен | Пірокатехін | ⇒ | пірокатехол |
| Толуол | ⇒ | толуен | Резорцин | ⇒ | резорцинол |
| Ксилол | ⇒ | ксилен | Флороглюцин | ⇒ | флороглюцинол |

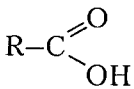
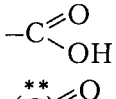
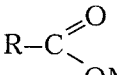
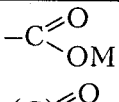
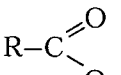
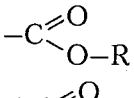
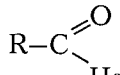
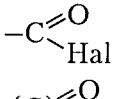
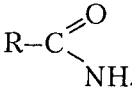
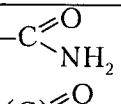
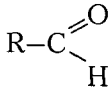
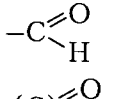
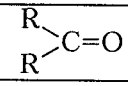
**Замісникова номенклатура IUPAC.** Використовується при заміні атома або атомів водню у головній структурі найпростіших вуглеводнів іншими залишками або функціональними (характеристичними) групами, які називаються замісниками. При складанні назв необхідно визначити всі функціональні групи, що входять до складу сполуки, і вибрати серед них головну (старшу).

У табл. 8.2 наведені функціональні групи, які розташовані за порядком зменшення старшинства. Головна група при цьому позначається в суфіксі, а решта – в префіксі. За правилами IUPAC деякі другорядні функціональні групи завжди позначаються в префіксі (табл. 8.3). Вважають, що такі сполуки, як вуглеводні, галогенопохідні, етери, тіоетери, нітро- і нітрозосполуки, азосполуки, діалкілпероксиди, не відносяться до головних функціональних груп.

Після визначення головної групи необхідно встановити родоначальну структуру, яка складає основу назви сполуки. Наприклад, для ациклічних (аліфатичних) речовин за родоначальну структуру прийнято головний, найчастіше найдовший, вуглецевий ланцюг, для циклічних сполук – відповідний цикл. При цьому всі залишки і функціональні групи, крім старшої, що входять до родоначальної структури, називають загальним терміном – "замісник".

Визначивши родоначальну структуру, її атоми вуглецю нумерують виходячи з мінімального (найменшого) номера (локанта) для головної групи. Після цього складають назву сполуки в цілому в такій послідовності: спочатку за алфавітом перераховують всі замісники, крім старшої групи (префікс),

Таблиця 8.2. **Головні функціональні групи у замісниковій номенклатурі та їх позначення за порядком зменшення старшинства**

| Клас сполук | Загальна формула | Функціональна група | Позначення | |
|---|---|---|---|---|
| | | | у префіксі | у суфіксі |
| Катіони | $R_3O^+$ $R_3S^+$ $R_4N^+$ | $\equiv O^+$ $\equiv S^+$ $=N^+=$ | -оніо*- | -оній* |
| Карбонові кислоти |  |  | Карбокси- – | -карбонова кислота -ова кислота |
| Сульфонові кислоти | $R-SO_2-OH$ | $-SO_2-OH$ | Сульфо- | -сульфонова кислота |
| Солі кислот |  |  | – – | метал... карбоксилат метал...оат |
| Естери (складні ефіри) |  |  | R-оксикарбоніл- – | R...карбоксилат R...оат |
| Галогенангідриди |  |  | Галоформіл- – | -карбонілгалогенід -оїлгалогенід |
| Аміди |  |  | Карбамоїл- – | -карбоксамід -амід |
| Нітрили | R–C≡N | –C≡N –(C)≡N | Ціано- – | -карбонітрил -нітрил |
| Альдегіди |  |  | Форміл- Оксо- | -карбальдегід -аль |
| Кетони |  | >C=O | Оксо- | -он |



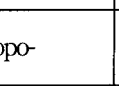
Закінчення таблиці 8.2

| Клас сполук | Загальна формула | Функціональна група | Позначення | |
|---|---|---|---|---|
| | | | у префіксі | у суфіксі |
| Спирти | R–OH | –OH | Гідрокси- | -ол |
| Феноли | Ar–OH | –OH | Гідрокси- | -ол |
| Тіоли (тіоспирти) | R–SH | –SH | Меркапто- | -тіол |
| Гідропероксиди | R–OOH | –OOH | Гідропероксси- | – |
| Аміни | $R-NH_2$ | $-NH_2$ | Аміно- | -амін |
| Іміни | R–CH=NH | =NH | Іміно- | -імін |

* Перед закінченням вказується природа катіона: оксоніо- або -оксоній, сульфо- ніо- або -сульфоній, амоніо- або -амоній.

** Атом вуглецю, що в дужках, при нумерації входить до головного вуглецевого скелета.

Таблиця 8.3. **Другорядні групи у замісниковій номенклатурі, які вказуються лише у префіксі (за алфавітом)**

| Група | Префікс | Група | Префікс |
|---|---|---|---|
| –Br | Бромо- | $=N_2$ | Діазо- |
| –Cl | Хлоро- | $-N_3$ | Азидо- |
| –ClO | Хлорозил- | –NO | Нітрозо- |
| $-ClO_2$ | Хлорил- | $-NO_2$ | Нітро- |
| –F | Флуоро- |  | *аци*-Нітро- |
| –I | Йодо- | –OR | R-окси |
| –IO | Йодозил | –SR | R-тіо- |
| $-IO_2$ | Йодил | –OOR | R-діокси- (R-перокси-) |

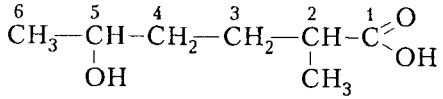
далі позначають родоначальну структуру (корінь) і наприкінці – старшу функціональну групу або, у разі її відсутності, ненасичені зв'язки.

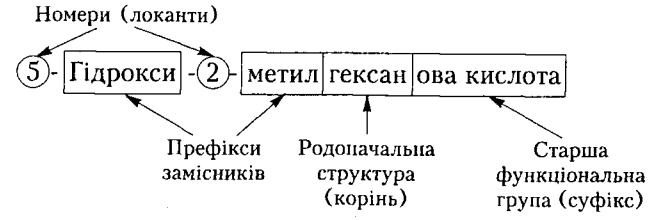
Таким чином, послідовність складання назви включає:

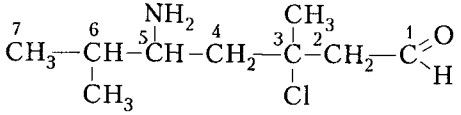
1) визначення головної (старшої) групи,
2) вибір родоначальної структури,
3) нумерація родоначальної структури,
4) послідовність складання назви в загальному вигляді:

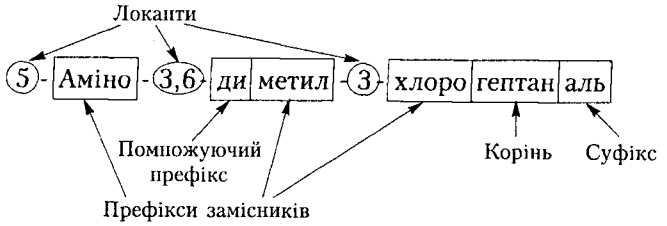
Назва = префікс + корінь + суфікс.

Наведемо приклади складання назв деяких сполук:

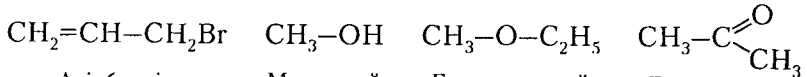







**Радикально-функціональна номенклатура IUPAC**. Заснована на раціональній номенклатурі і тому застосовується не часто. Радикально-функціональні назви утворюються з назв залишка (радикала) і функціонального класу сполук (кислота, спирт, етер, кетон тощо), наприклад:

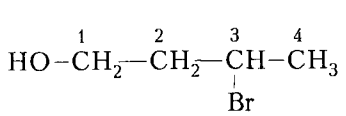


Алілбромід | Метиловий спирт | Етилметиловий етер | Диметилкетон

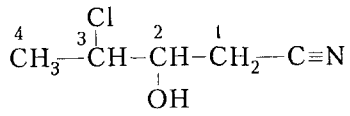
Принцип утворення назв за цією номенклатурою аналогічний правилам замісникової номенклатури. Різниця полягає в тому, що в



ній для старшої групи застосовують не суфікси, а тільки слова, які утворюють функціональну назву сполуки (табл. 8.4). Для декількох різних функціональних груп у префіксі позначають всі молодші групи (крім однієї головної), що перераховані також за алфавітом, наприклад:



3-Бромобутиловий спирт



2-Гідрокси-3-хлоробутилціанід

У деяких випадках застосовуються інші варіанти номенклатури IUPAC з метою максимального спрощення побудови назв сполуки, а також полегшення при комп'ютеризації назвоутворення: замінна "а"-номенклатура, адитивна, субстрактивна, сполучникова, або кон'юнктивна, тощо.

Розглянуті принципи номенклатур різного типу є по суті лише вступом до численних положень і правил, які будуть частково висвітлені далі в розділах конкретних класів сполук.

Таблиця 8.4. **Деякі функціональні назви, які застосовуються в радикально-функціональній номенклатурі за порядком зменшення їх старшинства**

| Група X у похідних кислот RCO–X, $RSO_2$–X тощо | Функціональна назва |
|---|---|
| | Назва X за порядком: гідроксид, флуорид хлорид, бромід, йодид, ціанід, азид тощо |
| –C≡N, –N≡C | Ціанід, ізоціанід |
| –OCN, –NCO | Ціанат, ізоціанат |
| >C=O, >C=S | Кетон, тіокетон |
| –OH, –SH | Спирт, меркаптан |
| –OOH | Гідропероксид |
| –O– | Етер, оксид |
| –S–, >SO, $>SO_2$ | Сульфід, сульфоксид, сульфон |
| –F, –Cl, –Br, –I | Флуорид, хлорид, бромід, йодид |

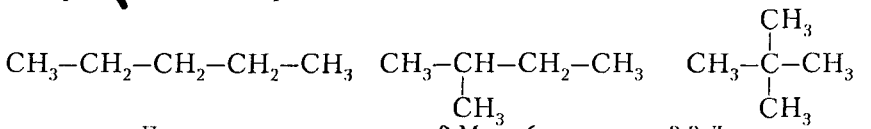
*Частина II*

# АЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

# РОЗДІЛ А. Аліфатичні вуглеводні з відкритим ланцюгом

## Глава 9. Алкани

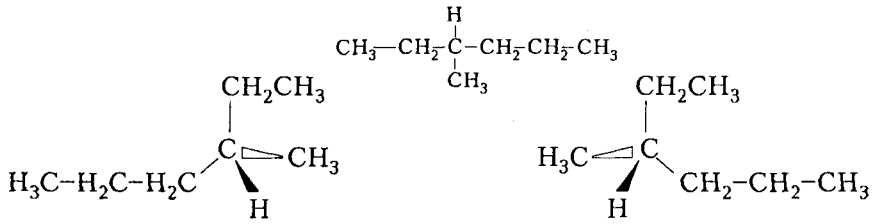
Алканами, або аліфатичними насиченими вуглеводнями, називаються сполуки з відкритим (нециклічним) ланцюгом, у молекулах яких атоми вуглецю сполучені між собою σ-зв'язком (гл. 8). Атом вуглецю в алканах знаходиться в стані $sp^3$-гібридизації. Алкани утворюють *гомологічний ряд*, в якому кожен член відрізняється на постійну структурну одиницю $-CH_2-$, що називається *гомологічною різницею*. Загальна формула алканів $-C_nH_{2n+2}$, а найпростіший представник – метан $CH_4$ (табл. 9.1). З бутану $C_4H_{10}$ для алканів виникає структурна ізомерія (гл. 4.1), наприклад:




Пентан 2-Метилбутан 2,2-Диметилпропан

Кількість структурних ізомерів зростає зі збільшенням кількості вуглецевих атомів у молекулі алканів. Так, для пентану $C_5H_{12}$ відомо три ізомери, для октану $C_8H_{18}$ – 18, а для декану $C_{10}H_{22}$ – 75. Звичайно, не всі вони знайдені в природних джерелах або синтезовані. Наприклад, для октану виявлено в нафті всі 18 ізомерів, а для нонану $C_9H_{20}$ – тільки 33 з 35.

Для алканів крім структурної існує конформаційна ізомерія (гл. 4.4) і починаючи з гептану – енантіомерія (гл. 4.2):

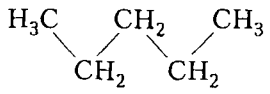



*S*-3-Метилгексан *R*-3-Метилгексан

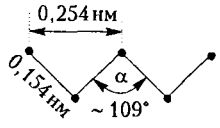
Таблиця 9.1. **Фізичні властивості алканів**

| Назва | Формула | $T_{кип}$, °C | $T_{пл}$, °C | Густина $\rho^{20}$ | Кількість ізомерів |
|---|---|---|---|---|---|
| Метан | $CH_4$ | −161,5 | −184,0 | 0,4150 (−164°C) | 1 |
| Етан | $C_2H_6$ | −88,3 | −172,0 | 0,5610 (−100°C) | 1 |
| Пропан | $C_3H_8$ | −42,2 | −189,9 | 0,5853 (−44,5°C) | 1 |
| Бутан | $C_4H_{10}$ | −0,5 | −135,0 | 0,5788 | 2 |
| Пентан | $C_5H_{12}$ | 36,2 | −131,0 | 0,6260 | 3 |
| Гексан | $C_6H_{14}$ | 69,0 | −94,3 | 0,6603 | 5 |
| Гептан | $C_7H_{16}$ | 98,4 | −90,5 | 0,6838 | 9 |
| Октан | $C_8H_{18}$ | 125,8 | −56,5 | 0,7036 | 18 |
| Нонан | $C_9H_{20}$ | 150,8 | −53,7 | 0,7176 | 35 |
| Декан | $C_{10}H_{22}$ | 174,0 | −30...−32 | 0,7301 | 75 |
| Ундекан | $C_{11}H_{24}$ | 195,8 | −26,5 | 0,7410 | 159 |
| Додекан | $C_{12}H_{26}$ | 214,5 | −12,0 | 0,7487 | 355 |
| Тридекан | $C_{13}H_{28}$ | 234,0 | −6,2 | 0,7568 | 802 |
| Тетрадекан | $C_{14}H_{30}$ | 252,5 | 5,5 | 0,7650 | 1858 |
| Пентадекан | $C_{15}H_{32}$ | 270,5 | 10,0 | 0,7689 | 4347 |
| Ейкозан | $C_{20}H_{42}$ | 205,0 (при 15 мм рт. ст.) | 36,8 | 0,7780 (37°C) | 366319 |
| Пентакозан | $C_{25}H_{52}$ | 400 | 53,7 | 0,8012 | 36797588 |
| Триаконтан | $C_{30}H_{62}$ | 446,4 | 65,8 | 0,8097 | 4111846763 |
| Тетраконтан | $C_{40}H_{82}$ | – | 81,4 | – | 62491178805831 |
| Гектан | $C_{100}H_{202}$ | – | 115,4 | – | $\sim 5{,}921 \cdot 10^{40}$ |

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



або




Одна з конформацій пентану

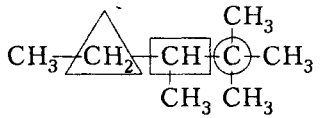


**Поняття про алкіли.** Алкіли вважаються вуглеводневими залишками, часто позначаються як R– або Alk– і бувають одно-, дво- і тривалентними залежно від кількості вилучених атомів водню. При цьому не потрібно плутати поняття "вуглеводневий залишок" за змістом як залишок алкану (R–) з "вільним радикалом" (R·) , який має неспарений електрон (гл. 5.1.3). Важливо запам'ятати, що при переході від алканів до алкілів за номенклатурою IUPAC закінчення *ан* змінюється на *-ил (іл)*, тобто будь-яка назва, що закінчується на *ил (іл)**, позначає одновалентний залишок, а не сполуку, наприклад: *метан* $CH_4$, *метил* $CH_3$–, *етан* $CH_3$–$CH_3$, *етил* $CH_3$–$CH_2$–, але *диметил* $CH_3$–$CH_3$, *діетил* $CH_3CH_2$–$CH_2CH_3$ тощо. Для двовалентних залишків з двома вільними валентностями (штрихами) біля одного і того самого атома вуглецю закінчення *-ан* змінюється на *-іліден (-уліден)*. Для залишку $CH_2$= дозволено застосовувати назву *метилен*. Для тривалентних залишків відповідно *-ан* змінюється на *-ілідин (-улідин)*. У табл. 9.2 наведені найпростіші вуглеводневі залишки, що не потребують спеціальної нумерації на відміну від складних.

***Алкіл** — залишок алкану, що утворюється при відщепленні атома (атомів) водню.*

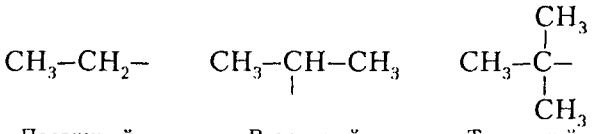
***Алк**ан → **Алк**іл*
*Вуглеводень → Залишок*
*закінчення: ан → іл(ил)*

Атом вуглецю в алканах, залежно від кількості інших атомів вуглецю, з якими він сполучений, буває *первинний*, *вторинний*, *третинний* та *четвертинний*, наприклад:



2,2,3-триметилпентан, де первинний атом вуглецю ($CH_3$) – без позначень; вторинний позначається Δ; третинний – □ і четвертинний – ○.

*Первинний атом вуглецю* сполучений тільки з одним суміжним атомом вуглецю, *вторинний* – з двома і т.д. Відповідно до існування вільної валентності (рисочки) у того чи іншого атома вуглецю залишки також бувають первинні, вторинні та третинні, наприклад:



Первинний Вторинний Третинний

* Правопис суфікса *-ил (іл)* випливає з відомого "правила дев'ятки": після приголосних д, з, ж, (дж), с, р, т, ц, ч, ш вживається *-ил*, після решти приголосних – *-іл*.

Таблиця 9.2. **Назви алкільних залишків за номенклатурою IUPAC**

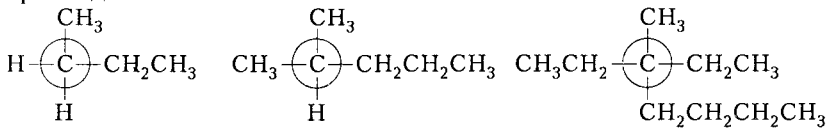
| Формула | Назва | Формула | Назва |
|---|---|---|---|
| Одновалентні залишки | | | |
| $CH_3-$ | Метил | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-$ | *трет*-Бутил* |
| $CH_3-CH_2-$ | Етил | $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-$ | Пентил |
| $CH_3-CH_2-CH_2-$ | Пропіл | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-$ | Ізопентил* |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | Ізопропіл* | $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-$ | *трет*-Пентил* |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ | Бутил | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-CH_2-$ | Неопентил* |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-$ | Ізобутил* | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-$ | Ізогексил* |
| $CH_3-\underset{}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$ | *втор*-Бутил* | | |
| Двовалентні залишки | | | |
| $CH_2<$ | Метилен | $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}<$ | *втор*-Бутиліден |
| $CH_3-CH<$ | Етиліден | $CH_3-(CH_2)_3-CH<$ | Пентиліден |
| $CH_3-CH_2-CH<$ | Пропіліден | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH<$ | Ізопентиліден |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}<$ | Ізопропіліден | $CH_3-(CH_2)_4-CH<$ | Гексиліден |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH<$ | Бутиліден | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-(CH_2)_2-CH<$ | Ізогексиліден |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH<$ | Ізобутиліден | | |
| Тривалентні залишки | | | |
| $CH\equiv$ | Метин (метилідин) | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-C\equiv$ | Ізобутилідин |
| $CH_3-C\equiv$ | Етилідин | $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv$ | Бутилідин |
| $CH_3-CH_2-C\equiv$ | Пропілідин | | |

* Дозволяється застосовувати тривіальні назви.



## 9.1. Номенклатура алканів

*Раціональна номенклатура* для алканів майже не використовується, але в деяких випадках зручна при вживанні. Алкани розглядаються як похідні метану $CH_4$, в якому атом або декілька атомів водню заміщені залишками (гл. 8.2). Порядок переліку замісників навколо "метанового" вуглецю здійснюється за зростанням їх молекулярної маси, або складності, наприклад:



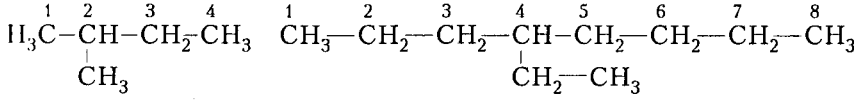
Метилетилметан Диметилпропілметан Метилдіетилбутилметан

*Номенклатура IUPAC* включає певні положення і правила, згідно з якими будуються назви алканів (гл. 8.2).

У назвах алкілів використовуються префікси *н-, втор-, ізо, трет-, нео*. Так, *н-* означає нормальну (нерозгалужену) будову вуглеводневого ланцюга і часто не вживається; *втор-* застосовують лише для вторинного бутилу; *трет-* означає алкіл третинної структури; *ізо* – розгалуження на кінці ланцюга; *нео* використовують для алкілу з четвертинним атомом вуглецю від неопентану $C(CH_3)_4$. Префікси *ізо* і *нео* пишуться разом, а *н-, втор-* і *трет-* через дефіс (рисочку). Префікс *трет-* застосовується лише для залишків бутану і пентану $C_4$ і $C_5$, *нео* – для залишку $C_5$, *ізо* – для залишків $C_3$–$C_6$.

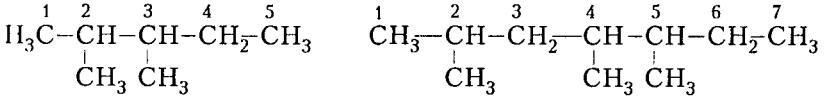
Номенклатура розгалужених алканів заснована на таких основних правилах:

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



2-Метилбутан 4-Етилоктан

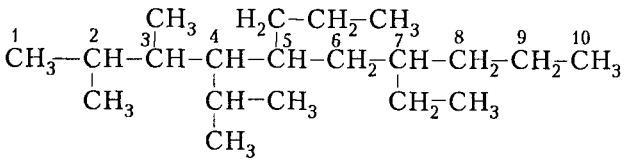
2. Якщо одна і та сама алкільна група зустрічається більше одного разу, то в назві перед нею ставлять помножуючі префікси *ди-* (перед голосною *ді-*), *три-*, *тетра-* тощо і позначають цифрою кожний алкіл окремо, наприклад:



2,3-Диметилпентан 2,4,5-Триметилгептан

Необхідно зауважити, що для складних залишків (груп) застосовуються помножуючі префікси на зразок *біс-*, *трис-*, *тетракіс-* тощо.

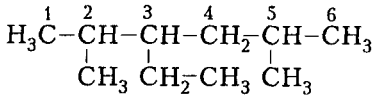
3. Якщо в бокових відгалуженнях головного ланцюга розміщені різні алкіли-замісники, то їх перераховують за алфавітом (при цьому помножуючі префікси *ди-*, *тетра-* тощо, а також префікси *н-*, *втор-*, *трет-* не беруться до уваги), наприклад:



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

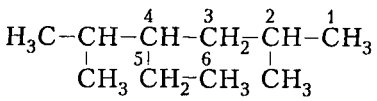
4. Якщо можливі два або більше варіантів найдовшого ланцюга, то вибирають той, який має максимальну кількість бічних розгалужень, наприклад:

Правильно



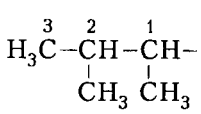
3-Етил-2,5-диметилгексан
(три бічних замісники)

Неправильно

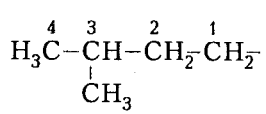


4-Ізопропіл-2-метилгексан
(два бічних замісники)

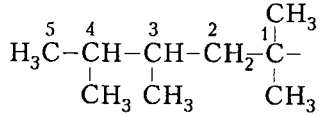
5. Назви складніших алкільних груп (крім наведених у табл. 9.2) будуються за тим же принципом, що і назви алканів, але нумерація ланцюга алкілу *завжди* автономна і починається з того атома вуглецю, який має вільну валентність, наприклад:



1,2-Диметилпропіл

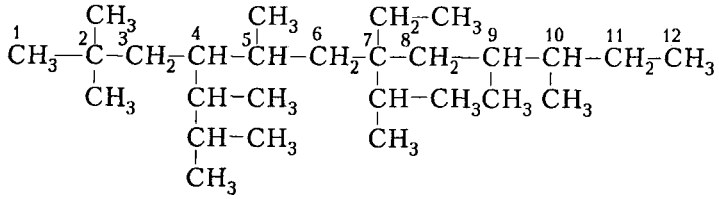


3-Метилбутил



1,1,3,4-Тетраметилпентил

При використовуванні в назві такої групи її беруть у дужки і в алфавітному переліку враховується вже *перша* літера всієї назви:



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



## 9.2. Методи одержання

Алкани відносяться до сполук, яких більше всього існує у природних джерелах (газ, нафта, вугілля, природний бітум-озокерит, асфальти – природні суміші твердих вуглеводнів $C_{16}$ і більше, торф, деревина, сланець) (гл. 1.4). Тому основною метою промислового добування алканів є виділення їх у вигляді суміші (фракцій) або індивідуальних сполук за допомогою, як правило, розгонки або ректифікації. Останнім часом набувають практичного значення синтетичні методи одержання алканів з вугілля і особливо синтез-газу.

### 9.2.1. Промислові методи одержання

**1. Добування алканів з нафти і газу.** Природний газ складається головним чином з метану і невеликих домішок етану, пропану, бутану. Газ під тиском при знижених температурах розділяють на відповідні фракції.

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

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

Тверді алкани (озокерит) очищенням переводять у церезин – замінник воску або застосовують у первинному вигляді (асфальти).

**2. Гідрування вугілля (метод Ф. Бергіуса, 1925 р.).** Кам'яне або буре вугілля в автоклавах при 30 МПа (300 ат) у присутності каталізаторів (оксиди та сульфіди Fe, Mo, W, Ni) в середовищі вуглеводнів гідрується і перетворюється в алкани, так зване моторне паливо:

$$n\mathrm{C} + (n{+}1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{450^\circ\mathrm{C}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}$$

Метод Бергіуса відійшов на другий план після Другої світової війни у зв'язку з поширенням використання для добування алканів нафтової сировини. Останнім часом метод набуває економічної доцільності в країнах, де є родовища вугілля. Особливо це стосується України, яка не має великих запасів нафти, зате володіє значною кількістю вугілля.

**3. Оксосинтез алканів (метод Ф. Фішера – Г. Тропша, 1922 р.).** За методом Фішера – Тропша алкани одержують з синтез-газу. Синтез-газ являє собою суміш CO і $H_2$ з різним співвідношенням. Його

отримують з метану однією з реакцій, які відбуваються при 800–900°C в присутності оксиду нікелю NiO, нанесеного на $Al_2O_3$:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$
$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$
$$2CH_4 + O_2 \rightleftarrows 2CO + 4H_2$$

Одержують алкани за реакцією:

$$nCO + (2n+1)H_2 \xrightarrow[300°C]{Fe-Co} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Утворену суміш вуглеводнів, яка складається в основному з алканів лінійної будови ($n$ = 12÷18), називають "синтином".

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

## 9.2.2. Лабораторні методи одержання

На відміну від промислових лабораторні методи дозволяють одержувати індивідуальні алкани. З численних методів синтезу заслуговують на увагу в першу чергу такі.

**1. Одержання з галогеналкілів.** *Взаємодія з металічним натрієм (Вюрц, 1855 р.).* Відома реакція Вюрца полягає у взаємодії металічного натрію або інших лужних металів з галогеналкілом і застосовується для синтезу вищих симетричних алканів:

$$CH_3-I + 2Na + I-CH_3 \rightleftarrows CH_3-CH_3 + 2NaI$$

Механізм цієї реакції встановив П. Шоригін:

$$CH_3-I + 2Na \longrightarrow \overset{\delta-}{CH_3}:\overset{\delta+}{Na} + NaI$$
$$\overset{\delta-}{CH_3}:\overset{\delta+}{Na} + \overset{\delta+}{CH_3}-\overset{\delta-}{I} \longrightarrow CH_3-CH_3 + NaI$$

У разі участі в реакції двох різних галогеналкілів утворюється суміш алканів, що призводить до малоефективності методу внаслідок труднощів при розділенні утвореної суміші:

$$CH_3-I + CH_3CH_2-I + 2Na \xrightarrow{-2NaI}$$
$$\longrightarrow CH_3-CH_3 + CH_3-CH_2CH_3 + CH_3CH_2-CH_2CH_3$$

Неможливість синтезу несиметричних алканів реакцією Вюрца значно обмежує даний метод.

*Взаємодія з літійдіалкілкупратами.* За останній час набувають широкого застосування мідьорганічні сполуки, за допомогою яких синтезують несиметричні алкани. Даний метод (інколи його називають реакцією Е. Корі – Х. Хауса) полягає у взаємодії реакційноздатних літійдіалкілкупратів $R_2CuLi$ з галогеналкілами. Спочатку відбувається взаємодія металічного літію з галогеналканом у середовищі етеру. Далі відповідний алкіллітій реагує з галогенідом міді (I) з утворенням розчинного літійдіалкілкупрату:

$$CH_3Cl + 2Li \xrightarrow{Етер} CH_3Li + LiCl$$
$$2CH_3Li + CuI \longrightarrow (CH_3)_2CuLi + LiI$$

Літійдиметилкупрат, або диметилкупрат літію



При взаємодії такого літійдіалкілкупрату з відповідним галогеналкілом утворюється кінцева сполука:

$$[\overset{\delta-}{CH_3}-Cu-\overset{\delta-}{CH_3}]Li^+ + 2CH_3(CH_2)_6\overset{\delta+}{CH_2}-\overset{\delta-}{I} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CH_3(CH_2)_6CH_2-CH_3 + LiI + CuI$$

Нонан

Цей метод дозволяє досягати виходу алканів майже 100% при застосуванні первинних галогеналкілів, наприклад октилойодиду $C_8H_{17}I$. При їх вторинній або третинній будові вихід складає лише 30–55%. Природа алкільної складової в літійдіалкілкупраті мало впливає на вихід алкану.

*Відновлення.* Відновлювати галогеналкіли можливо каталітично збудженим молекулярним воднем, атомарним воднем (*in statu nascendi* – в момент утворення), йодоводнем тощо:

$$CH_3I + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_4 + HI$$
$$CH_3CH_2I + 2H \xrightarrow{M + кислота} CH_3CH_3 + HI$$
$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

Метод має препаративне значення, часто використовують сильний відновник – йодоводень.

**2. Одержання з солей карбонових кислот.** *Електроліз солей (Кольбе, 1849 р.).* Реакція Кольбе полягає в електролізі водних розчинів солей карбонових кислот:

$$R-C(=O)-ONa \rightleftharpoons R-C(=O)-O^{\ominus} + Na^+$$

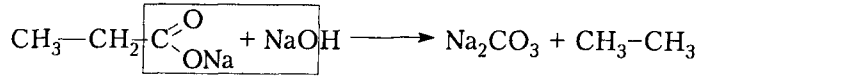
На аноді аніон карбонової кислоти окиснюється (віддає електрон), утворюючи вільний радикал, і легко декарбоксилюється, чи відщеплює $CO_2$. Алкільні радикали далі внаслідок рекомбінації перетворюються в алкан:

$$R-C(=O)-O^{\ominus} \xrightarrow{-e\ominus} R-C(=O)-O^{\bullet} \xrightarrow{-CO_2} \dot{R} \qquad \dot{R} + \dot{R} \longrightarrow R-R$$

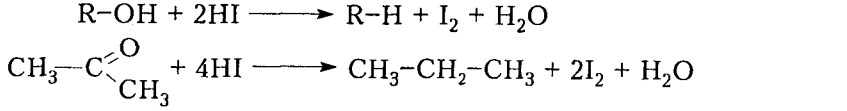
Аніон — Радикал — Алкільний радикал

Препаративний метод Кольбе вважається ефективним при наявності відповідних карбонових кислот і неможливості застосувати інші методи синтезу.

*Сплавлення солей карбонових кислот з лугом.* Солі лужних металів карбонових кислот при сплавленні з лугом утворюють алкани:

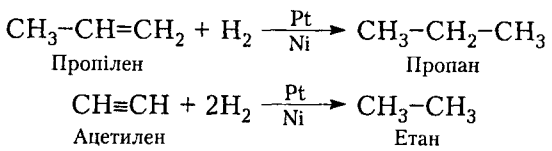


**3. Відновлення кисневмісних сполук (спиртів, кетонів, карбонових кислот).** Відновниками виступають вищезгаданні сполуки (п.2). Найчастіше застосовують йодоводень, який здатен відновлювати навіть кетони:



У препаративному плані часто використовують відновлення карбонільних сполук за Е. Клемменсеном (гл. 16.3.1.1) і М. Кіжнером (гл. 16.3.1.2.2(3)).

**4. Гідрування ненасичених вуглеводнів.** Реакція гідрування ненасичених сполук широко застосовується при переході від одного класу вуглеводнів до іншого:



Реакції гідрування показують генетичний зв'язок між насиченими і ненасиченими сполуками і можливість їх взаємного переходу одні в одних.

До наведених методів одержання алканів належить також взаємодія реактивів Гріньяра з протоновмісними сполуками (гл. 26.2.2).

## 9.3. Фізичні властивості

Перші чотири представники алканів від метану до бутану $C_1-C_4$ – гази, $C_5-C_{15}$ – рідини, а починаючи з $C_{16}$ – тверді речовини (табл. 9.1). Збільшення їх молекулярних мас приводить до підвищення температур кипіння і топлення, причому алкани з розгалуженим ланцюгом киплять при нижчій температурі, ніж алкани нормальної будови. Це пояснюється меншою вандерваальсівською взаємодією між молекулами розгалужених вуглеводнів у рідкому стані. Температура топлення парних гомологів вища порівняно з відповідною температурою для непарних.



Алкани набагато легші за воду, неполярні і важко поляризуються, зате розчиняються в більшості неполярних розчинників, завдяки чому самі можуть бути розчинниками для багатьох органічних сполук.

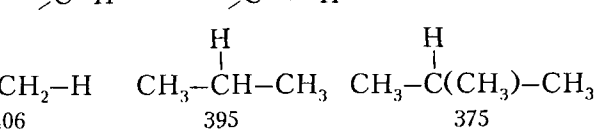
В ІЧ-спектрах алканів валентні коливання С–Н-зв'язку ($\nu_{C-H}$) знаходяться в ділянці 2890–2962 $см^{-1}$ (табл. 7.3). Деформаційні коливання С–Н-зв'язку ($\delta_{C-H}$) проявляються в діапазоні 1370–1460 $см^{-1}$. Для ПМР-спектроскопії алканів, як і для ІЧ-спектроскопії, характерні певні труднощі при розшифруванні спектрів унаслідок близьких значень хімічних зміщень протонів 0,9–2,5 м.ч. (табл. 7.4).

## 9.4. Хімічні властивості

Алкани за своєю природою повністю насичені сполуки і через це не вступають у реакції приєднання. Вони досить інертні і не взаємодіють за нормальних умов з кислотами, лугами, окисниками, активними металами. Тому однією з перших їх назв був "парафін" (від лат. *parum* – мало, *affinis* – володіючий спорідненістю, К. Райхенбах, 1830 р.).

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

Енергія σ-зв'язку С–С складає 330–360 кДж/моль, а зв'язку $\sigma_{C-H}$ – 402–455 кДж/моль (табл. 2.4). Однак частіше розщеплюються стійкіші С–Н-зв'язки, оскільки вони доступніші для атаки реагентів. Реакційна здатність С–Н-зв'язку змінюється при переході від алканів лінійної структури до алканів розгалуженої структури. Наприклад, енергія дисоціації зв'язку С–Н (кДж/моль) при утворенні вільних радикалів змінюється таким чином:



Крім того, значення енергії іонізації (ЕІ) (гл. 2.2.5) для алканів показує, що зростання загальної кількості σ-зв'язків підвищує їх донорні властивості і відщепити електрон стає легше для сполук з більшою молекулярною масою, наприклад:

| Сполука | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | $C_6H_{12}$ | $C_{11}H_{24}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ЕІ, еВ | 12,7 | 11,6 | 11,0 | 10,6 | 10,2 | 9,6 |

Отже, у вільнорадикальних процесах реакції відбуваються переважно біля третинного атома вуглецю, далі біля вторинного і в останню чергу біля первинного, що збігається з рядом стійкості вільних радикалів (гл. 5.1.3). Однак з підвищенням температури наведена тенденція зменшується або зовсім нівелюється.

Таким чином, для алканів характерні два типи хімічних реакцій: 1) заміщення водню, в основному за радикальним механізмом і 2) розщеплення молекули за зв'язками C–C або C–H.

### 9.4.1. Основні реакції заміщення

З реакцій заміщення для алканів найважливіші галогенування, нітрування, сульфохлорування і сульфоокиснення.

#### 9.4.1.1. Галогенування

*Галогенування — реакція введення галогену до сполуки.*

Алкани взаємодіють зі всіма галогенами, і швидкість реакцій знижується в ряду: F > Cl > Br > I.

**Флуорування.** Взаємодія алкану безпосередньо з флуором відбувається з вибухом внаслідок значної екзотермії (виділення теплоти). Так, при монофлуоруванні метану для розриву одного C–H-зв'язку і зв'язку F–F необхідно витратити відповідно 425 і 160 кДж/моль (табл. 9.3):

$$H_3C{-}H + F{-}F \longrightarrow H_3C{-}F + HF, \qquad \Delta H = -437$$

Одночасно з утворенням нових зв'язків C–F і H–F виділяється відповідно −452 і −570 кДж/моль. Сумарна теплота (екзотермія) реакції $\Delta H$ складатиме [−452+(−570)] − (160+425) = −437 кДж/моль.

Для розриву C–C-зв'язку необхідно приблизно 350 кДж/моль (табл. 2.4), тому безпосереднє флуорування відбувається з вибухом:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 4F_2 \longrightarrow \underset{\text{Сажа}}{3C} + 8HF$$

З метою уникнення сильної екзотермії флуор розводять рідким азотом або проводять реакцію в розчиннику – повністю флуорованих алканах $C_nF_{2n+2}$:

$$CH_3{-}CH_3 + 6F_2 \longrightarrow \underset{\text{Гексафлуоретан}}{CF_3{-}CF_3} + 6HF$$

Флуоропохідні алканів інколи синтезують м'яким флуоруючим агентом, наприклад флуоридом кобальту (III), за реакцією:



$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$
$$CH_4 + 8CoF_3 \longrightarrow \underset{\text{Тетрафлуорометан}}{CF_4} + 8CoF_2 + 4HF$$

Таблиця 9.3. **Енергії зв'язків при галогенуванні метану**

| Енергія зв'язку, кДж/моль | Флуорування | Хлорування | Бромування | Йодування |
|---|---|---|---|---|
| Розрив $H_3C{-}H$ | 425 | 425 | 425 | 425 |
| Розрив Hal–Hal | 160 | 243 | 193 | 151 |
| Утворення $H_3C{-}Hal$ | −452 | −347 | −293 | −222 |
| Утворення H–Hal | −570 | −431 | −366 | −297 |
| $\Delta H$ реакції | −437 | −110 | −41 | +49 |

**Хлорування** також може відбуватися з вибухом, але при цьому екзотермічність зменшується порівняно з флуоруванням. Хлор реагує з алканами лише при нагріванні до температури 250–400°C, під дією УФ-опромінювання або в присутності каталізаторів, що сприяють вільнорадикальному (пероксиди, сірка, йод тощо) або іонному (хлориди купруму, алюмінію тощо) механізму.

Хлорування алканів при нагріванні, опромінюванні і в присутності радикалоутворюючих ініціаторів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом $S_R$ (М. Семенов) і складається з трьох основних стадій:

1) *зародження ланцюга* (ініціювання)

$$Cl_2 \xrightarrow{+h\nu} \underset{\substack{\text{Збуджена}\\\text{молекула}}}{Cl_2^*} \longrightarrow \underset{\text{Атом-радикал}}{2Cl^\bullet}$$

2) *зростання ланцюга*

$$H_3C{-}H + Cl^\bullet \longrightarrow HCl + {}^\bullet CH_3$$
$${}^\bullet CH_3 + Cl{-}Cl \longrightarrow H_3C{-}Cl + Cl^\bullet$$

3) *обрив ланцюга* (рекомбінація)

$$Cl^\bullet + {}^\bullet CH_3 \longrightarrow H_3C{-}Cl$$
$$Cl^\bullet + {}^\bullet Cl \longrightarrow Cl_2$$
$$H_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3 \longrightarrow H_3C{-}CH_3$$

Отже, молекула хлору $Cl_2$ під дією світла ($h\nu$) або при нагріванні отримує надлишок енергії, стає збудженою і розпадається на два атоми, які за своєю природою є радикалами. Атом-радикал хлору в процесі зіткнень чи взаємодії з іншими молекулами відщеплює атом водню від молекули метану $CH_4$ з утворенням метильного радикала

$^{\bullet}CH_3$. Метильний радикал, у свою чергу, відщеплює атом хлору від наступної молекули $Cl_2$ і т.д. Таким чином, один утворений радикал ініціює багато повторень стадії зростання ланцюга. Кількість таких повторень визначає довжину кінетичного ланцюга всієї реакції, яка для хлорування може досягати 10 000 і більше.

На рис. 9.1 показана енергетична діаграма хлорування метану (аналогічно рис. 5.1). Виходячи із загальнотеоретичних міркувань (гл. 5.4) атом хлору і молекула метану будуть взаємодіяти між собою тільки тоді, якщо їх вільна ентальпія буде дорівнювати *величині енергетичного бар'єра* (*енергії активації* $\Delta G_1^{\neq}$) 16,7 кДж/моль, яка завжди трохи більша, ніж просто різниця (−6 кДж/моль) енергій розриву старого зв'язку C−H (+425 кДж/моль) і утворення нового H−Cl (−431 кДж/моль). Тому не кожне зіткнення реагуючих частинок викликає їх взаємодію, а лише ті, які достатні для подолання цього бар'єра. Додаткова енергія активації виникає завдяки опромінюванню або нагріванню молекул. Збудженні молекули проявляють досить високі швидкості руху, кінетична енергія якого і перетворюється в потенційну енергію під час зіткнень. На вершині кривої у перехідному стані ПС1 між реагуючими компонентами утворюється *активований комплекс*, в якому розрив старого зв'язку C−H і формування нового H−Cl відбуваються приблизно одночасно. Утворений метильний радикал має достатню потенційну енергію і відносно легко взаємодіє з наступною молекулою $Cl_2$. Енергія активації цієї стадії $\Delta G_2^{\neq}$ становить всього 2 кДж/моль. Формування кінцевої сполуки $CH_3Cl$ проходить через стадію другого активованого комплексу з перехідним станом $ПС_2$.

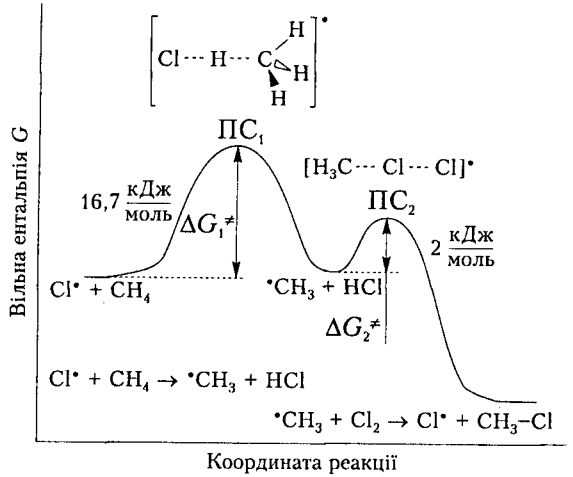



Рис. 9.1. Діаграма зміни вільної ентальпії для взаємодії атома хлору і молекули метану.



Хлорування метану та інших алканів при таких температурах – важкокерований процес, який звичайно не зупиняється на стадії утворення хлористого метилу $CH_3Cl$ і може відбуватися далі:

$$CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Хлористий метилен}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Хлороформ}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Тетрахлорометан}}{CCl_4}$$

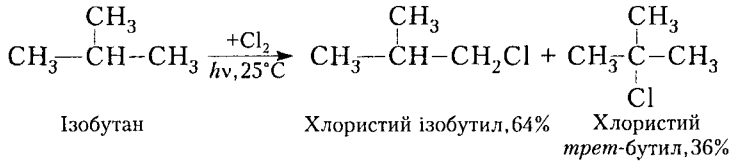
У присутності каталізаторів (кислот Льюїса $AlCl_3$, $SbF_5$), що сприяють іонному механізму реакції, процес хлорування в кислому середовищі має електрофільний характер ($S_E$). Хімізм взаємодії електроноакцепторного хлориду алюмінію з молекулою хлору полягає у значній поляризації неполярного зв'язку Cl−Cl, що викликає його дисоціацію з утворенням електрофілу $Cl^+$, і розглядається нижче (гл. 29.1):

$$Cl{:}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons Cl^+[AlCl_4]^-$$
$$\overset{+}{Cl} + CH_3{-}H \rightleftharpoons \overset{\bullet}{CH_3} + H{-}Cl$$
$$\overset{+}{CH_3} + Cl{-}Cl \rightleftharpoons CH_3{-}Cl + \overset{+}{Cl} \quad \text{тощо.}$$

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

При хлоруванні вищих алканів важливе місце вступу галогену до їх молекул (місце заміщення) залежно від будови вуглеводню і природи галогену. Існуюча при цьому певна вибірковість називається *регіоселективністю* реакції галогенування (від лат. *regio* – ділянка, частина простору, *selectio* – вибір). Відомо, що найлегше зв'язки C−H розщеплюються біля третинного атома вуглецю, далі біля вторинного, і потім біля первинного згідно з енергіями їх дисоціації і стабільності утворених при цьому радикалів (гл. 5.1.3). При низьких температурах, від кімнатної до 300°C, співвідношення швидкостей відщеплення атома водню від алкану під дією атома хлору від первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю складає приблизно 1:4:5. З урахуванням кількості відповідних атомів водню, здатних бути заміщеними атомами хлору, таке співвідношення швидкостей можна пов'язати із співвідношенням кількості утворених хлоропохідних. Наприклад, хлорування пропану та ізобутану приводить до утворення хлоропохідних із співвідношенням ізомерів:

$$\underset{\text{Пропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[h\nu,\,25^{\circ}C]{+Cl_2} \underset{\text{1-Хлоропропан, 45\%}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl} + \underset{\text{2-Хлоропропан, 55\%}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}$$




У пропані існують шість первинних і два вторинні атоми водню, їх співвідношення складає 6:2 або 75:25. При відсутності селективності співвідношення монохлоропохідних ізомерів 1-хлоропропан : 2-хлоропропан було б також 75:25, а в дійсності між ними існує співвідношення 45:55. Аналогічно для ізобутану співвідношення первинних і третинного атомів водню становить 9:1. Але замість очікуваних 10% кількість *трет*-бутилхлориду досягає 36%.

Таким чином, при хлоруванні за умов відносно низьких температур спостерігається селективність процесу. Найшвидше реакція проходить біля третинного атома вуглецю з утворенням відповідного співвідношення галогенопохідних, яке залежить від згаданого співвідношення 1:4:5. Для високих температур (>450°C) регіоселективність галогенування зменшується, і співвідношення швидкостей змінюється від 1:4:5 до 1:1:1. За таких умов практично кожне зіткнення має достатню енергію для відщеплення атома водню від алкану. І навпаки – зниження температури завжди збільшує селективність галогенування. Ймовірно, що реакція переходить при цьому від умов кінетичного контролю до умов термодинамічного (гл. 5.4).

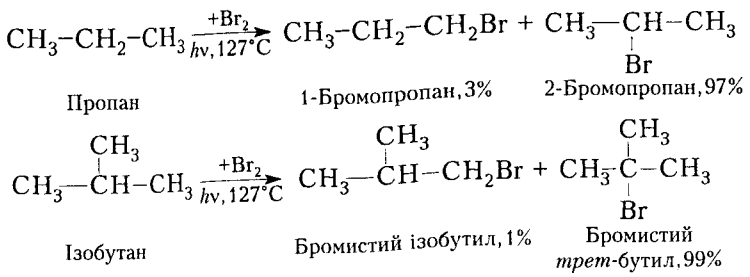
**Бромування** за сумою всіх стадій – екзотермічний процес, але вже для першої взаємодії на стадії зростання ланцюга необхідно надати приблизно 59 кДж/моль (взаємодія ендотермічна) на відміну від флуорування і хлорування (табл. 9.3):

$$^{\bullet}Br + CH_3{-}H \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + H{-}Br$$

Енергія активації при цьому дорівнює приблизно 75 кДж/моль. Тому тільки атоми брому з високою енергією здатні подолати висоту енергетичного бар'єра і прореагувати з метаном.

Загалом для невеликих температур швидкість бромування значно менша порівняно з хлоруванням (приблизно в 250 000 разів). Проте реакція бромування відбувається з високою селективністю, і співвідношення швидкостей заміщення водню біля первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю складає приблизно 1:220:19400, на відміну від хлорування, для якого аналогічне співвідношення становить всього 1:4:5. Так, при монобромуванні пропану та ізобутану кількість вторинних і третинних бромопохідних значно перевищує кількість первинних:






Порівняйте це з аналогічним випадком хлорування. Високу селективність бромування пов'язують з повільнішим перебігом реакції, а також її кінетичним контролем.

**Йодування** алканів проходить з надзвичайно малою швидкістю, потребує додаткової енергії (процес ендотермічний), а утворений HI активно відновлює йодалкіли знову в алкани. Тільки застосовуючи спеціальні йодуючі агенти, наприклад *трет*-бутоксийодид $(CH_3)_3C{-}OI$, отриманий *in statu nascendi* з йодиду меркурію $HgI_2$ і *трет*-бутоксихлориду $(CH_3)_3COCl$, можливе йодування алканів з невеликим виходом:

$$HgI_2 + (CH_3)_3C{-}OCl \not\longrightarrow (CH_3)_3C{-}OI + HgICl$$
$$R{-}H + (CH_3)_3C{-}OI \longrightarrow R{-}I + (CH_3)_3C{-}OH$$

Застосовують також реакцію обміну хлору з хлоралкану на йод під дією йодиду натрію NaI в ацетоновому розчині (реакція Х. Фінкельштайна, 1910 р.):

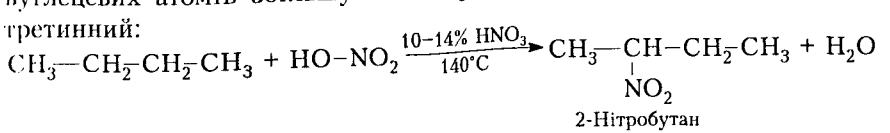
$$R{-}Cl + NaI \longrightarrow R{-}I + NaCl$$

Реакції Фінкельштайна сприяє більша розчинність NaI в ацетоні порівняно з хлоридом натрію.

### 9.4.1.2. Нітрування

При нітруванні в рідкій фазі концентрованою нітратною кислотою остання поводиться як окисник вуглецевих ланцюгів з одночасним їх розщепленням. Тому застосовують розведену нітратну кислоту (метод М. Коновалова, 1899 р.), причому легкість заміщення водню біля вуглецевих атомів збільшується в ряду: первинний < вторинний < третинний:

> ***Нітрування – реакція введення нітрогрупи $-NO_2$ до сполуки.***



Швидкість рідкофазного нітрування невелика, і вихід нітроалканів низький. У промисловості алкани нітрують парофазним методом (Х. Гесс, 1930 р.) при температурі 300–500°С і об'ємному співвідношенні алкан : нітратна кислота 2:1. Реакція нітрування відбувається за механізмом $S_R$ (як у рідкій, так і в газовій фазі). Нітруючим агентом вважається діоксид азоту $NO_2$, що за природою є радикалом:

$$HNO_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O$$

$$N_2O_4 \longrightarrow 2\dot{N}O_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_3 + HNO_2$$

$$CH_3-\dot{C}H-CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2-Нітропропан

Замість нітратної кислоти або її суміші з сульфатною як нітруючий агент використовують також діоксид азоту $NO_2$.

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

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[400°C]{NO_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_3-CH-CH_3}} + CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 + CH_3-CH_2-NO_2 + CH_3-NO_2$$

| 2-Нітропропан, | 1-Нітропропан, | Нітроетан, | Нітрометан, |
|---|---|---|---|
| 33% | 32% | 26% | 9% |

Таким чином, нітрування алканів проходить за радикальним механізмом, з частковою їх деструкцією й окисненням. Електрофільне нітрування алканів під дією сильних нітруючих електрофілів на зразок тетрафлуороборату нітронію $^+NO_2{}^\bullet BF_4^-$ відбувається з малим виходом і, на відміну від ароматичних сполук (гл. 30.1), для алканів не характерне.

### 9.4.1.3. Сульфохлорування та сульфоокиснення

Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. При нагріванні сульфатна кислота виступає як окисник. Лише "димуча" сульфатна кислота (олеум) здатна сульфувати алкани, але цю реакцію важко реалізувати в промислових умовах з необхідною ефективністю. Тому перспективним методом отримання сульфопохідних є сульфохлорування і сульфоокиснення:

$$R-H + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R-SO_2OH$$



**1. Сульфохлорування** (К. Рід, 1936 р.). Реакція сульфохлорування полягає у дії на алкан молекул хлору та діоксиду сірки в газоподібному стані:

$$CH_3-CH_3 + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-CH_2-SO_2Cl + HCl$$

Етансульфонілхлорид (етансульфохлорид)

Реакція відбувається за механізмом радикального заміщення $S_R$ на світлі або в присутності речовин, які утворюють вільні радикали (діазосполуки, пероксиди, тетраетилплюмбум тощо):

> *Сульфохлорування — реакція введення сульфонілхлоридної групи $SO_2Cl$ до сполуки.*

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{C}l$$

$$R-H + \dot{C}l \longrightarrow H-Cl + \dot{R}$$

$$\dot{R} + SO_2 \longrightarrow R-\dot{S}O_2$$

$$R-\dot{S}O_2 + Cl_2 \longrightarrow R-SO_2-Cl + \dot{C}l \quad \text{і т.д.}$$

У реакцію фотохімічного сульфування при кімнатній температурі вступають всі алкани, починаючи з метану. Атоми водню біля вторинних вуглецевих атомів заміщуються легше, ніж первинні. Біля третинного атома вуглецю атом водню сульфонілхлоридною групою не заміщується, мабуть, унаслідок просторових перешкод.

Алкансульфонілхлориди при лужному гідролізі утворюють солі відповідних сульфокислот, які застосовуються як миючі (пральні) засоби, поверхнево-активні речовини (ПАР):

$$R-SO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow R-SO_2-ONa + NaCl + H_2O$$

Алкілсульфонат натрію

Важливого промислового значення набув процес сульфохлорування важких фракцій синтину ($C_{12}$–$C_{18}$) з подальшим лужним гідролізом алкілсульфохлоридів дією лугів або соди.

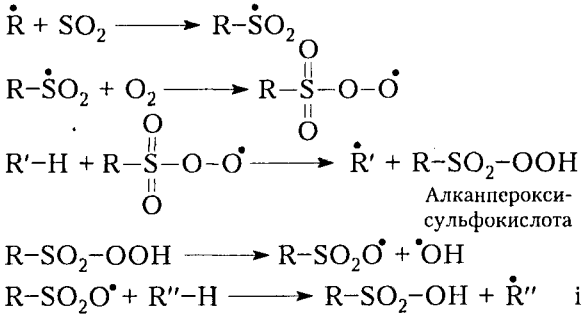
**2. Сульфоокиснення** застосовується для одержання алкансульфонових кислот. Механізм цієї реакції також вільнорадикальний, і дія УФ-опромінювання або застосування радикальних ініціаторів сприяють процесу:

> *Сульфоокиснення — реакція введення сульфогрупи $SO_2OH$ до сполуки.*

$$2R-H + 2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2R-SO_2OH$$

Алкансульфонова кислота

При опромінюванні або застосуванні радикальних ініціаторів у системі виникають алкільні радикали R•, які беруть участь у таких перетвореннях:




$$R-SO_2-OOH \longrightarrow R-SO_2O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$

$$R-SO_2O^{\bullet} + R''-H \longrightarrow R-SO_2-OH + \dot{R}''$$ і т.д.

Наведений механізм включає стадію утворення проміжних пероксидних сполук, що характерно для більшості реакцій окиснення органічних сполук молекулярним киснем.

### 9.4.2. Реакції розщеплення

Реакції розщеплення для алканів відбуваються як по зв'язку C–H (відщеплення водню, або дегідрування), так і по C–C-зв'язку (окиснення і крекінг). Унаслідок надзвичайної важливості останніх двох процесів для промислової технології вони будуть розглянуті окремо.

Дегідрування алканів застосовується для одержання ненасичених вуглеводнів (алкенів і дієнів):

*Дегідрування – реакція відщеплення водню.*

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[450^\circ C]{Cr_2O_3} \underset{\text{Пропілен}}{CH_3-CH=CH_2} + H_2$$

Детальніше реакції дегідрування розглянуті у відповідних розділах (гл. 10.1.1 і 11.1.1).

### 9.4.3. Окиснення алканів

Алкани здатні окиснюватись, як правило, при високих температурах. Окиснення алканів – це складний, сильно екзотермічний процес, для якого характерні розрив C–C-зв'язків і частково повне окиснення до $CO_2$. При високих температурах реакцію важко регулювати, і тому часто застосовують невеликі температури 120–150°C і каталізатори (солі Mn, V, Co). Як окисники використовуються молекулярний кисень, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ тощо.



У першому наближенні при високих температурах унаслідок відщеплення атомів водню від зв'язку C–H або при розриві зв'язку C–C утворюються вільні радикали R•, які взаємодіють з молекулярним киснем з появою пероксидного радикала:

$$R-CH_2-CH_2-R \longrightarrow 2R-\dot{C}H_2$$

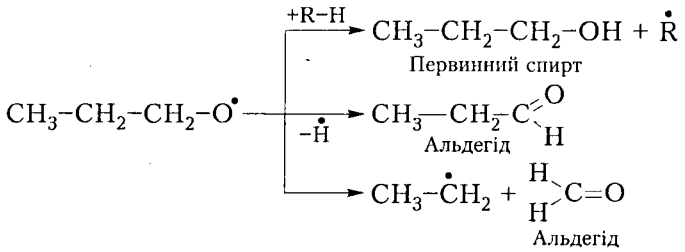
$$R-\dot{C}H_2 + O{:}O \longrightarrow R-CH_2-OO^{\bullet}$$

$$R-CH_2-OO^{\bullet} + R_1-H \longrightarrow \underset{\text{Гідропероксид}}{R-CH_2-OOH} + \dot{R}_1$$

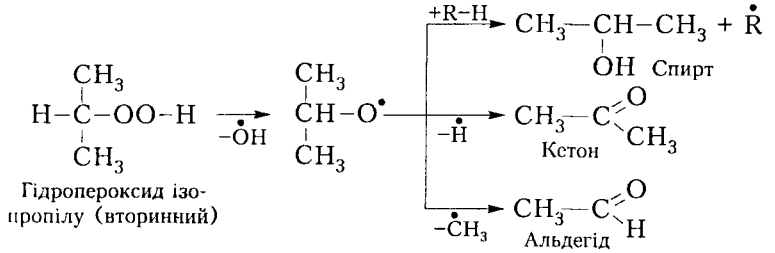
Такі пероксидні радикали відщеплюють атоми водню від інших молекул алкану і перетворюються у відповідні гідропероксиди, причому в сполуках $R_1$–H під дією пероксидного радикала найлегше відщеплюються атоми водню від третинного атома вуглецю, потім від вторинного, а тоді вже від первинного. В умовах реакції окиснення (високі температури і тиск) утворені гідропероксиди розкладаються на вільні радикали залежно від розгалуженості гідропероксиду за зазначеними нижче маршрутами, причому будова гідропероксиду визначає природу кінцевого продукту реакції:

$$\underset{\substack{\text{Гідропероксид пропілу}\\\text{(первинний)}}}{CH_3-CH_2-CH_2-O-O-H} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$

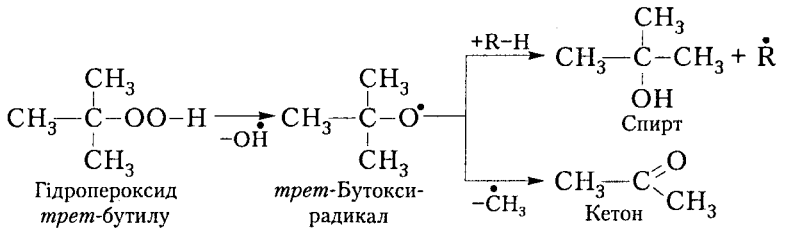
Алкоксирадикали, у свою чергу, беруть участь у різних реакціях з утворенням кисневмісних сполук (спиртів, альдегідів тощо) або знову алканів:



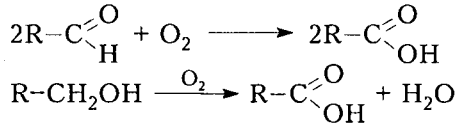

Вторинні гідропероксиди утворюють при окисненні спирти, альдегіди і кетони:



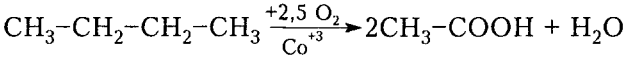
Аналогічно третинні гідропероксиди утворюють спирти і кетони:




Одержані альдегіди і первинні спирти можна далі окиснювати до відповідних кислот:



Таким чином у промисловості одержують синтетичні жирні кислоти (СЖК) і вищі спирти (ВС) з кількістю вуглецевих атомів 10–25. При окисненні бутану отримують оцтову (ацетатну) кислоту:



## 9.4.4. Крекінг алканів

*Крекінгом* називається термічне перетворення алканів при температурах 470–540°С. Перетворення алканів при вищих температурах (700–1000°С) називається *піролізом*.

Розрізняють термічний і каталітичний крекінг. Головними процесами при крекінгу є розщеплення (деструкція) вуглецевого ланцюга по зв'язках С–С з одночасним дегідруванням, ізомеризацією та циклізацією. При цьому утворюються головним чином ненасичені вуглеводні. Будова продуктів крекінгу визначається: 1) природою вихідного алкану, 2) умовами проведення процесу (температурою, тиском, часом, природою каталізатора).

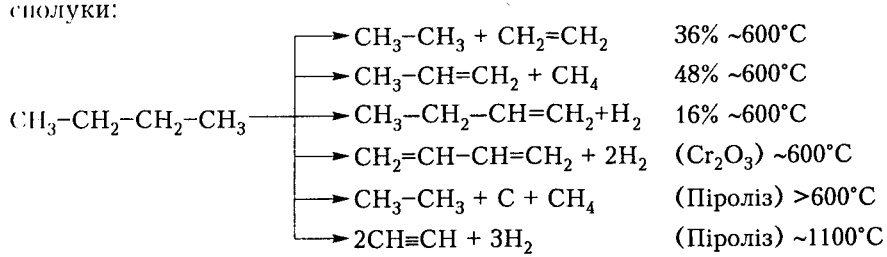
Початкова температура крекінгу алканів залежить від їхньої молекулярної маси. Чим більша молекулярна маса, тим легше розщеплюються алкани. Залежно від довжини вуглецевого ланцюга відносна швидкість крекінгу, наприклад по відношенню до пентану, дорівнює:

| Кількість атомів вуглецю | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Відносна швидкість крекінгу | 1 | 4 | 9 | 10 | 32 | 120 |

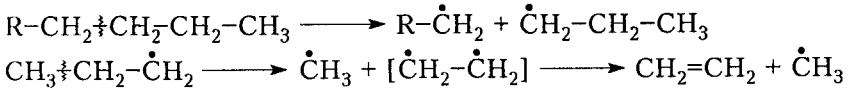
Існують такі тенденції розриву зв'язку С–С: з підвищенням температури спостерігається зміщення місця розриву до краю молекули,



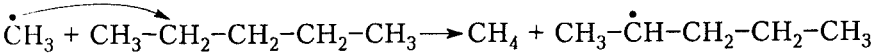
з підвищенням тиску вуглецевий ланцюг розщеплюється ближче до середини. Так, з бутану за різних умов можуть утворюватися такі сполуки:



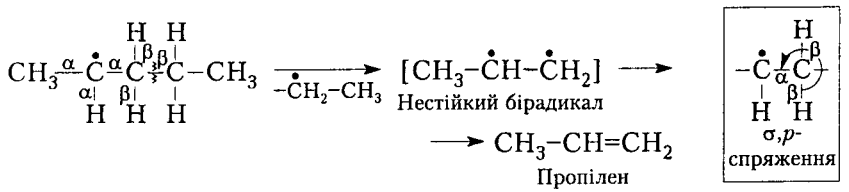

**1. Термічний крекінг** – вільнорадикальний процес, у результаті якого утворюються головним чином ненасичені вуглеводні (мономери). При температурах 450–550°С алкани розщеплюються на вільні радикали, здатні далі розпадатися на простіші метильні та етильні радикали, наприклад:

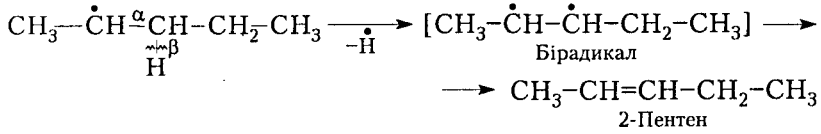


Активні метильні радикали відщеплюють атоми водню від молекул інших алканів з утворенням нових вільних радикалів:

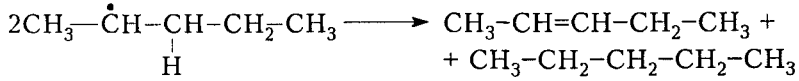


Для таких вільних радикалів при крекінгу найбільш характерні реакції, які в цілому формують природу кінцевих продуктів, а саме *реакції β-розпаду*:

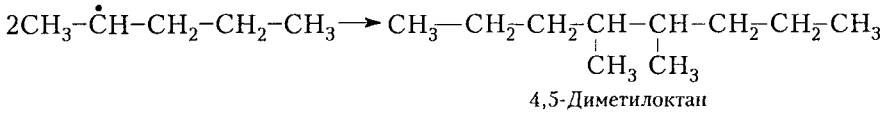



*Реакції диспропорціювання*:



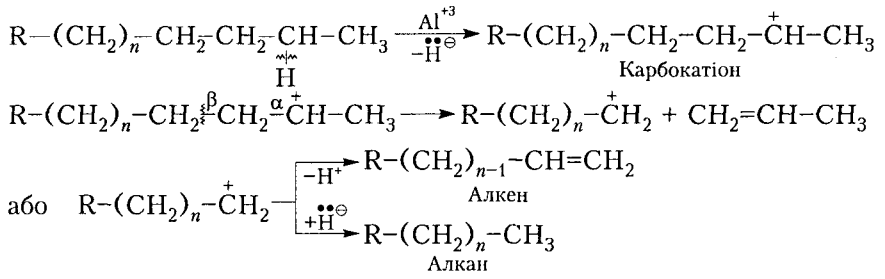
*і реакції обриву* (рекомбінації):




β-Розпад і диспропорціювання вільних радикалів практично завжди проходять по β-зв'язках відносно неспареного електрона. Це відбувається тому, що β-зв'язок до певної міри розпушений унаслідок зменшення ступеня перекривання відповідних атомних орбіталей. Електронні хмари таких σ-зв'язків С–Н взаємодіють з неспареним електроном завдяки ефекту гіперкон'югації (σ–*p*-спряженню) (гл. 3.3).

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

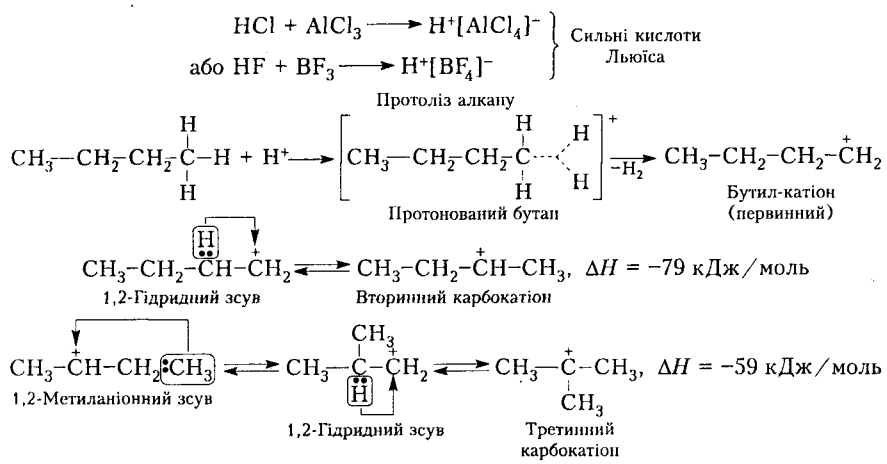
**2. Каталітичний крекінг** застосовують головним чином з метою одержання розгалужених алканів (моторного палива) і ненасичених вуглеводнів. У промислових умовах процес проходить у присутності алюмосилікатних каталізаторів або кислот Льюїса ($AlCl_3$, $BF_3$) при 450–530°С і приблизно атмосферному тиску. Реакція починається з відщеплення гідрид-іона ($H^{\ominus}$) від алкану з утворенням карбокатіона, який завдяки β-розпаду зазнає подальших змін:



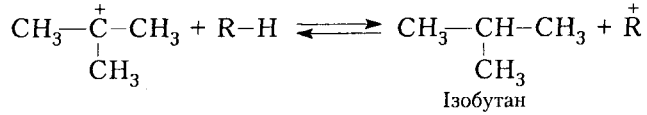

Паралельно процесу утворення олефінів відбувається реакція ізомеризації, яка надзвичайно важлива для одержання розгалужених алканів, особливо ізобутану та ізопентану.

Ізомеризація алканів у присутності сильних кислот Льюїса ($HAlCl_4$, $HBF_4$) або суперкислот, наприклад флуоросульфонової кислоти – пентафлуориду стибію $FSO_3H$–$SbF_5$ або самої флуоросульфонової кислоти $FSO_3H$, проходить з утворенням карбокатіонів. Сильна кислота необхідна тому, що алкани проявляють малу спорідненість з протоном, оскільки не містять π- або *n*-електронів. Процес ізомеризації для бутану виглядає так:





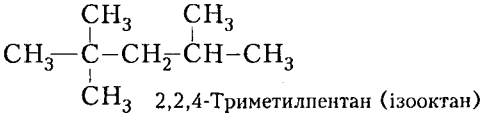

Спочатку утворюється протонований алкан з трицентровим двоелектронним зв'язком біля атома вуглецю, місця умовного приєднання протона, оскільки конкретне місце приєднання, як правило, невідоме. Протонований алкан швидко перетворюється в карбокатіони, які шляхом гідридного і метиланіонного переміщень ізомеризуються до стійкішого третинного карбокатіона, тобто до розгалуженого алкану:




Утворені за допомогою каталітичного крекінгу розгалужені алкани – цінні високооктанові бензини і сировина для одержання каучуків.

У двигуні внутрішнього згоряння при стисканні бензинової пари з повітрям алкани нормальної будови утворюють пероксиди, які викликають передчасне загоряння вуглеводневої суміші. Це явище називається детонацією і завдає шкоди двигуну.

Розгалужені алкани позбавлені цього недоліку. Особливо цінні вуглеводні з неоструктурою або структурою, подібною до структури ізооктану (останньому умовно присвоєно *октанове число 100*, а для *n*-гептану октанове число становить 0):




Отже, якщо бензин має марку, наприклад, 76, то це означає, що йому відповідає октанове число 76 і він проявляє таку саму детонаційну

стійкість, як суміш 76% ізооктану і 24% *н*-гептану. Найвище октанове число (130) має 2,2,3-триметилбутан (триптан).

Паливо для дизельних двигунів характеризується іншим показником – *цетановим числом*. Найцінніші палива при цьому, навпаки, складаються з алканів нормальної, нерозгалуженої будови. Стандартом для дизельного пального прийнятий цетан $C_{16}H_{34}$ (цетанове число 100).

## 9.5. Практичне застосування

Метан (природний газ) широко використовується як паливо з великою теплотворною здатністю, але насамперед це цінна хімічна сировина. Його головні промислові перетворення наведені на рис. 9.2.

Низькомолекулярні алкани етан, пропан, бутан використовуються для одержання мономерів: етилену, пропілену і дивінілу. Суміш пропану і бутану застосовують як побутове паливо. Значна кількість бутану останнім часом переробляється в оцтову кислоту.

Важливим з економічного та екологічного погляду є максимальне і безвідходне використання як хімічної сировини продуктів розгонки нафти, особливо високомолекулярних складових: мазуту, мастил, твердих парафінів. З цією метою їх переробляють за допомогою крекінгу і таким методом додатково одержують бензин, ненасичені вуглеводні, розчинники тощо.

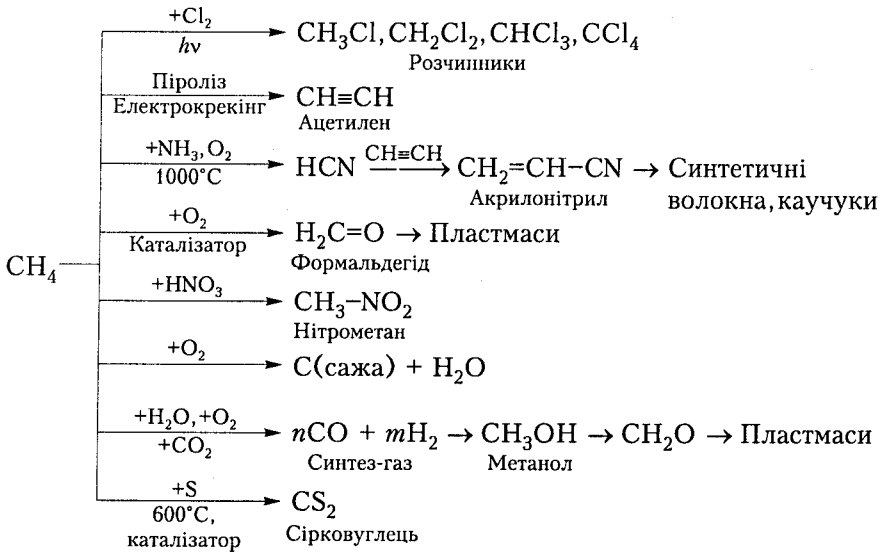



Рис. 9.2. Схеми промислового використання метану.

# Глава 10. Алкени

Алкенами називають вуглеводні, в молекулах яких міститься один подвійний зв'язок C=C . Їх також називають етиленовими вуглеводнями, або олефінами. Назва олефін (від франц. *gaz olefiant* – олієподібний газ) виникла ще в XVIII ст. від назви оліїстої на вигляд сполуки $CH_2Cl–CH_2Cl$ –"олії голландських хіміків", що була отримана при взаємодії етилену з хлором.

Алкени утворюють гомологічний ряд формули $C_nH_{2n}$. Родоначальник ряду – етен (етилен) $CH_2=CH_2$.

За номенклатурою IUPAC назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів заміною закінчення *-ан* на *-ен*. Головний ланцюг обов'язково повинен включати подвійний зв'язок, і його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого розташований подвійний зв'язок. Положення останнього в ланцюгу молекули позначають цифрою – положенням вуглецевого атома, біля якого він знаходиться. Цю цифру прийнято ставити перед назвою головного ланцюга, але дозволяється і після суфікса *-ен*. Назви залишків алкенів (алкенільних груп) утворюються приєднанням до назви алкену закінчення *-ил (іл)*. Допускається застосування тривіальних назв деяких залишків алкенів (табл. 10.1).

У табл. 10.2 наведені найважливіші алкени та деякі їх фізичні властивості.

Структурна ізомерія алкенів пов'язана не тільки з розгалуженням вуглецевого скелета, але і з положенням подвійного зв'язку. Тому кількість структурних ізомерів для алкенів більша, ніж для алканів. Так, для гексену $C_6H_{12}$ відомо 13 структурних ізомерів, для гептену $C_7H_{14}$ – 27, у той час як для насиченого гексану $C_6H_{14}$ – лише 5 структурних ізомерів, а для іншого алкану гептану $C_7H_{16}$ – 9.

Крім структурної ізомерії для алкенів характерна також геометрична (*Z, E*) ізомерія (гл. 4.3). Так, 2-бутен існує у вигляді *цис*- і *транс*-ізомерів (рис. 10.1), які відрізняються значеннями фізичних констант (табл. 10.2).

Таблиця 10.1. **Назви алкенільних залишків за номенклатурою IUPAC**

| Формула | Назва | Формула | Назва |
|---|---|---|---|
| Одновалентні залишки | | $CH_2=^3CH-^2CH_2-^1CH_2-$ | 3-Бутеніл |
| $CH_2=CH-$ | Вініл* (етеніл) | Двовалентні залишки | |
| $CH_2=CH-CH_2-$ | Аліл* (2-пропеніл) | $CH_2=C<$ | Вініліден (етеніліден) |
| $CH_3-CH=CH-$ | 1-Пропеніл | $CH_2=CH-CH<$ | Аліліден |
| $CH_2=C(CH_3)-$ | Ізопропеніл* (1-метилетеніл) | $CH_3-CH=C<$ | Пропеніліден |
| $CH_3-^3CH_2-^2CH=^1CH-$ | 1-Бутеніл | $-CH=CH-$ | Вінілен (етенілен) |
| $CH_3-^3CH=^2CH-^1CH_2-$ | Кротил* (2-бутеніл) | $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | 2-Бутенілен |

* Тривіальні назви.

Таблиця 10.2. **Назви алкенів та їх властивості**

| Формула | Номенклатура | | $T_{кип.}$, °C | $T_{топл.}$, °C | Густина, $\rho^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | IUPAC | Раціональна | | | |
| $CH_2=CH_2$ | Етен | Етилен | −103,9 | −169,4 | 0,570* |
| $CH_3-CH=CH_2$ | Пропен | Пропілен | −47 | −185,2 | 0,610* |
| $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ | 1-Бутен | α-Бутилен | −5,0 | −130,0 | 0,630 (−10°C) |
| $CH_3-CH=CH-CH_3$ | 2-Бутен | β-Бутилен | *транс* 1,0<br>*цис* 3,7 | −105,6<br>−139,0 | 0,660 (−10°C)<br>0,644 (−10°C) |
| $CH_3-C(CH_3)=CH_2$ | 2-Метил-1-пропен | Ізобутилен | −6,9 | −140,3 | 0,631 (−10°C) |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ | 1-Пентен | α-Амілен | 29,9 | −138,0 | 0,641 |
| $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$ | 2-Пентен | β-Амілен | 36,9 | −139,0 | 0,650 |
| $CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ | 2-Метил-1-бутен | γ-Амілен | 31,2 | −137,6 | 0,650 |
| $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$ | 3-Метил-1-бутен | α-Ізоамілен | 25,0 | −135,0 | 0,633 |
| $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$ | 2-Метил-2-бутен | β-Ізоамілен | 38,4 | −124 | 0,662 |
| $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH_2$ | 1-Децен | α-Децилен | 170,6 | −66,3 | 0,740 |

* При температурі кипіння.



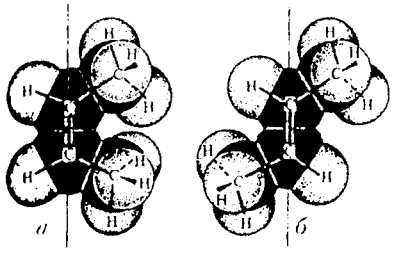


Рис. 10.1. Моделі геометричних ізомерів 2-бутену:
*а* – *цис*-ізомер, *б* – *транс*-ізомер.

Особливості будови подвійного зв'язку на прикладі етилену, а саме: $sp^2$-гібридизація атома вуглецю, валентні кути між зв'язками C–H і C–C, кути між $sp^2$- та $p$-атомними орбіталями, утворення σ- та π-зв'язків, їх енергія, довжина, поляризовність тощо викладені у гл. 2.2.4, 2.2.5, 2.3, 2.4.

## 10.1. Методи одержання

Алкени $C_2$–$C_4$ широко застосовуються в першу чергу як мономери для синтезу полімерів (поліетилен, поліпропілен, бутилкаучук тощо). Тому важливого значення набули промислові методи їх одержання.

### 10.1.1. Промислові методи одержання

**1. Виділення з продуктів крекінгу** нафти та природного газу або безпосередньо з деяких сортів нафти, зокрема олефінової, що містить суміш олефінів $C_6H_{12}$–$C_{13}H_{26}$ (Канада) – найпростіший шлях їх добування. Частіше крекінг нафти застосовують з метою отримання саме алкенів (гл. 9.4.4). Таким методом добувають основну кількість етилену, пропілену, бутиленів. Крім того, алкени часто бувають побічним продуктом у процесах піролізу різних вуглеводневих (бензинових) фракцій, коксування кам'яного вугілля, сухої перегонки іншої органічної сировини.

**2. Дегідрування алканів** відбувається при температурі до 600°C, інакше можливий розрив C–C-зв'язків (крекінг):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[300-400°C]{Cr_2O_3} \begin{cases} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \\ \text{1-Бутен} \\ CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \\ \text{2-Бутен} \end{cases}$$

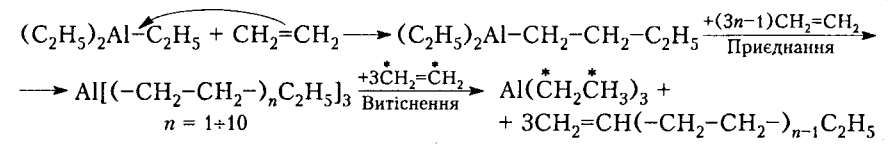
Легше дегідрування проходить для ізобутану:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + H_2$$

Ізобутилен

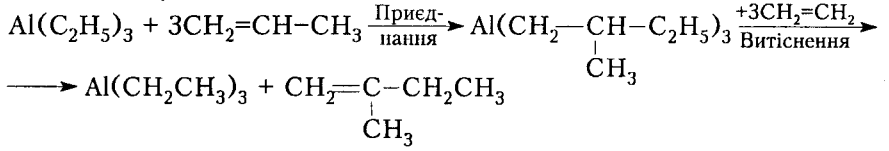
**3. Синтез 1-алкенів за допомогою алюмінійорганічних сполук.** Під дією сполук на зразок триетилалюмінію відбувається приєднання

алкенів (етилену тощо) до $Al(C_2H_5)_3$ з утворенням 1-алкенів, чи α-олефінів:



Представлений процес подібний до полімеризації алкенів (гл. 26.2.4 і 39.2.3), але реакція проходить з невеликим ступенем перетворення. Це пояснюється тим, що одночасно з реакцією приєднання молекул алкенів до атома алюмінію в певних умовах відбувається витіснення (обмін) вищого алкілу $(CH_2CH_2)_nC_2H_5$ нижчим $C^*H_2=C^*H_2$. З метою уникнення плутанини атоми вуглецю нижчого (низькомолекулярного) алкілу позначені зірочками (*).

У промисловості так добувають 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен і 2-метил-1-бутен, наприклад:

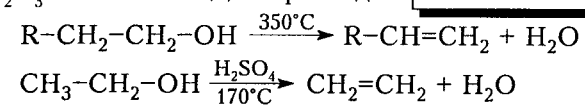


З останньої сполуки за допомогою дегідрування одержують технічно важливий мономер – ізопрен (гл. 11.1.1).

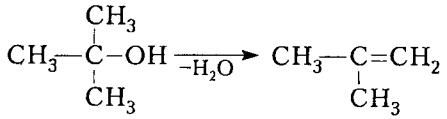
### 10.1.2. Лабораторні методи одержання

**1. Дегідратація спиртів** (елімінювання води) проходить у присутності каталізаторів на зразок водовідбирних речовин $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $P_2O_5$, $KHSO_4$ в рідкій фазі, $Al_2O_3$ в газовій тощо, наприклад:

*Дегідратація – процес відщеплення води.*

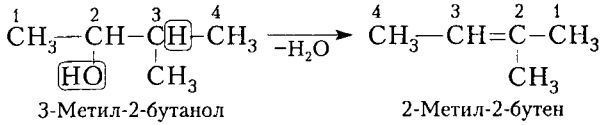


Особливо легко дегідратуються третинні спирти:



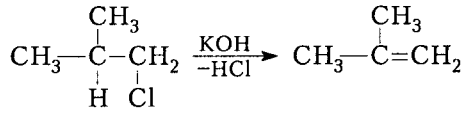
Відщеплення води від спиртів з розгалуженою структурою підпорядковується *правилу О. Зайцева* (1875 р.): при утворенні води H–OH водень (H) найлегше відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома вуглецю, що знаходиться в β-положенні до OH-групи:



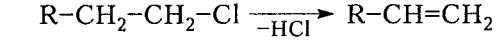



**2. Відщеплення галогеноводнів або галогенів від галогеналканів.** При дії на галогеналкани спиртовим розчином лугу утворюються алкени внаслідок дегідрогалогенування:

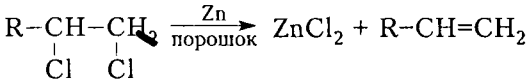
*Дегідрогалогенування – процес відщеплення галогеноводню.*



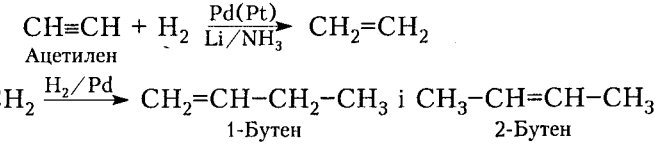

Можливе і термічне відщеплення галогеноводню:



Під дією цинку, солей Cr(II) або $LiAlH_4$ отримують алкени з дигалогенопохідних:



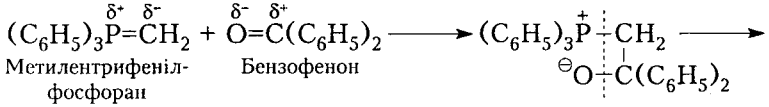
**3. Гідрування алкінів та алкадієнів.** Використовуючи селективні каталізатори, можна одержувати алкени з ненасиченіших сполук:




Ацетиленові вуглеводні гідруються повільніше, ніж алкенові, але внаслідок кращої адсорбції алкінів на поверхні каталізатора вони в першу чергу вступають у реакцію.

Необхідно відмітити важливу реакцію отримання алкенів, відому як реакція Віттіга.

**4. Синтез за допомогою фосфонійілідів – реакція Г. Віттіга, У. Шелькопфа (1954 р.).** При взаємодії карбонільних сполук (альдегідів, кетонів) з фосфонійілідами утворюються майже з кількісним виходом алкени (гл. 26.5.2):



$$\longrightarrow (C_6H_5)_3P{=}O + CH_2{=}C(C_6H_5)_2$$

Трифенілфосфін-оксид; 1,1-Дифенілетен

Перевага даного методу над іншими полягає в тому, що з'являється можливість синтезу алкену з чітко визначеним положенням подвійного зв'язку в молекулі. Крім того, заміна карбонільної групи подвійним C=C-зв'язком проходить без утворення інших ізомерних алкенів. На користь цього свідчить те, що при одержанні алкенів з карбонільних сполук за допомогою спочатку реактивів Гріньяра (гл. 14.1.1(7)), а потім дегідратації утворених спиртів отримується суміш ізомерних алкенів (гл. 14.1.3.2 (4)).

## 10.2. Фізичні властивості

Перші три представники алкенів – гази, сполуки $C_5$–$C_{17}$ – рідини, починаючи з $C_{18}$ – тверді речовини. Густина алкенів вища, ніж алканів з тією самою кількістю вуглецевих атомів. Зі збільшенням молекулярної маси підвищуються температури топлення і кипіння. Алкени з нормальною будовою киплять при вищій температурі, ніж їх розгалужені ізомери. Температура кипіння *цис*-ізомерів (гл. 4.3) $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$ вища, ніж *транс*-ізомерів $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$, а температура топлення – навпаки. Алкени слабо розчиняються у воді, але більшою мірою, ніж алкани. Вони розчиняються в розчинах солей деяких *d*-металів (Cu, Pt, Pd) з утворенням π-комплексних сполук $>C\overset{\downarrow}{\pm}C<$ $M^{+n}$ внаслідок взаємодії як донорно-акцепторної (алкен – донор, іон металу – акцептор), так і дативної (алкен – акцептор, метал – донор) (гл. 26.3).

Перший представник гомологічного ряду алкенів етилен – неполярна сполука, і його дипольний момент m дорівнює нулю. Для несиметричних алкенів характерні невеликі значення дипольних моментів завдяки проявленню донорних властивостей алкільних груп. Але подвійний зв'язок легко поляризується під дією замісника, особливо в умовах реакції (гл. 3).

Алкени досить добре розпізнаються за допомогою спектральних методів аналізу. Так, в ІЧ-спектрах валентні коливання $\nu_{C=C}$ проявляються у вигляді смуги 1600–1680 $см^{-1}$, а деформаційні коливання $\delta_{CH}$ мають смугу в діапазоні 890–920 $см^{-1}$. Крім того, для *цис*- і *транс*-ізомерів деформаційним коливанням $\delta_{CH}$ відповідають значення 650–750 $см^{-1}$ для *цис*- і 960–970 $см^{-1}$ для *транс*-конфігурацій, що дозволяє їх розрізняти. В УФ-спектрах алкени поглинають опромінювання при



180–205 нм (табл. 7.2). У спектрах ПМР протони подвійного зв'язку мають зсуви близько 4,6–5,5 м.ч. в слабкішому полі, ніж протони алканів (табл. 7.4).

## 10.3. Хімічні властивості

Хімічні властивості алкенів зумовлені наявністю подвійного C=C-зв'язку, який складається з σ- і π-зв'язків (рис. 2.16 і 10.2). Електрони π-зв'язку розташовані далі від атомних ядер, ніж електрони σ-зв'язку, вони рухливіші, і енергія π-зв'язку менша, ніж енергія σ-зв'язку (табл. 2.4). Так, для етану $E_{C-C}$ становить 331,2 кДж/моль, а для етилену $E_{C=C}$ – 591,6 кДж/моль. Різниця в енергіях подвійного і простого зв'язків дорівнює 260,4 кДж/моль з розрахунку:

$$591{,}6 - 331{,}2 = 260{,}4 \text{ кДж/моль}.$$

Це пояснює той факт, що під дією реагентів, у першу чергу електрофільних, розщеплюється π-зв'язок як найслабший і відбувається приєднання замісників з утворенням нових σ-зв'язків.

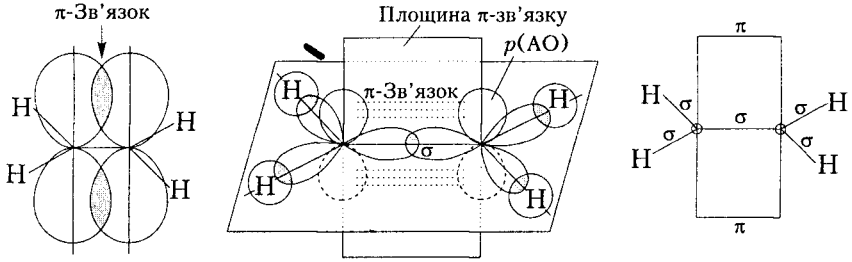



Рис. 10.2. Будова етилену

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

$$H_3C{-}CH{=}\overset{\delta^-}{C}H_2 \quad (+I_{еф},\ +M)$$

У цілому алкени проявляють більші донорні властивості порівняно з алканами, про що свідчать значення ЕІ:

| Сполука | $CH_2{=}CH_2$ | $CH_3{-}CH{=}CH_2$ | $CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$ |
|---|---|---|---|
| ЕІ, еВ | 10,51 | 9,71 | 9,20 |

| Сполука | $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$ | $CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$ |
|---|---|---|
| EI, еВ | 8,67 | 8,30 |

Отже, подвійний зв'язок алкенів характеризується плоскою будовою, виявляє електронодонорні властивості, легко вступає в реакції електрофільного приєднання $A_E$, не дозволяє вільно обертатися замісникам навколо подвійного зв'язку >C=C< (*цис-*, *транс*-ізомерія), легко поляризується під зовнішньою і внутрішньою дією. Внаслідок існування перелічених характеристик алкенам притаманна висока реакційна здатність, їм найбільш властиві реакції приєднання (*A*). Крім того, вони вступають в реакції окиснення, полімеризації та деякі реакції заміщення (*S*).

### 10.3.1. Реакції приєднання

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

**1. Гідрування алкенів.** Алкени легко приєднують водень, але тільки в присутності каталізаторів, з виділенням тепла (екзотермічний процес), ймовірно, за радикальним механізмом:

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt,Pd,Ni} CH_3-CH_3, \quad \Delta H = -137{,}3\,кДж/моль$$

Для розгалужених алкенів гідрування проходить тим легше, чим менше замісників розташовані біля подвійного зв'язку (правило С. Лебєдєва). Це пов'язують із здатністю алкенів адсорбуватися на поверхні каталізатора, тобто із стеричним чинником. З другого боку, розгалуження алкенів викликає зменшення теплот гідрування або збільшення їх термодинамічної стабільності. Так, значення теплот гідрування (кДж/моль) деяких алкенів складають:

> ***Теплота гідрування*** $\Delta H$ ***— кількість тепла, що виділяється при гідруванні одного моля речовини.***

| $(CH_3)_2C=CH-CH_3$ | $CH_3-CH=CH-CH_3$ | $CH_3-CH=CH-CH_3$ |
|---|---|---|
| 2-Метил-2-бутен | *транс*-2-Бутен | *цис*-2-Бутен |
| 112,6 | 115,2 | 119,7 |

| $CH_3CH=CH_2$ | $CH_2=CH_2$ |
|---|---|
| Пропен | Етен |
| 126,0 | 137,3 |

Найстабільнішим алкеном з наведеного ряду вважається 2-метил-2-бутен ($\Delta H$ = −112,6 кДж/моль), а найменш стабільним – етен ($\Delta H$ = −137,3 кДж/моль). Стабілізація алкенів зумовлена електронними ефектами алкільних груп і подвійного зв'язку завдяки σ-π-спряженню (гіперкон'югації).



Таким чином, термодинамічна стабільність алкенів та їх здатність до гідрування характеризуються зворотною залежністю. Вирішальну роль при цьому, звичайно, відіграє просторовий чинник.

**2. Галогенування.** До алкенів легко приєднуються галогени з утворенням віцинальних дигалогенопохідних:

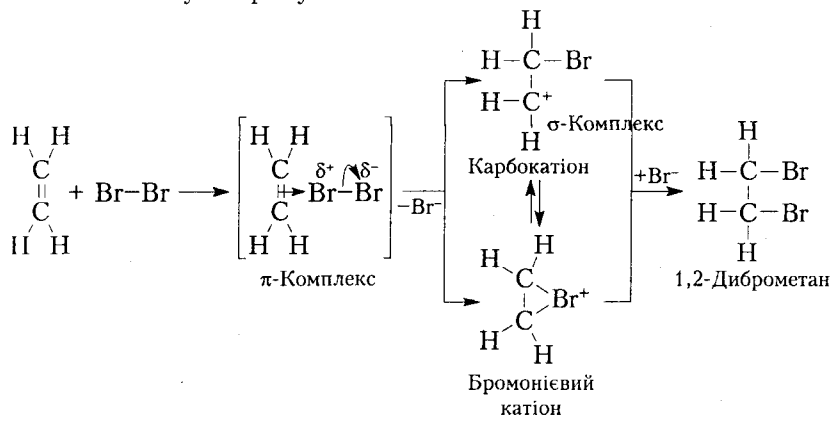
$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-CH(Cl)-CH_2Cl$$

1,2-Дихлоропропан

> ***Віцинальні похідні — сполуки, для яких два однакових замісники розташовані при суміжних атомах вуглецю.***

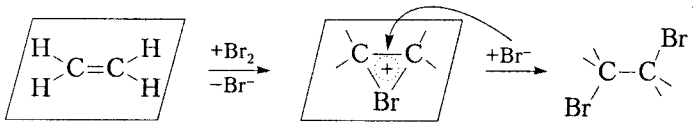
Швидкість приєднання залежить від природи галогену і будови алкену. Так, флуор реагує із займанням (сильно екзотермічний процес). Хлор також легко вступає в реакцію приєднання на світлі з вибухом. Бромування вже вимагає нагрівання (процес ендотермічний), а йодування здійснюється важко. Залежно від умов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

Так, під дією π-електронної хмари подвійного зв'язку алкену при зіткненні його молекули з молекулою брому відбувається поляризація зв'язку $Br^{\delta+}-Br^{\delta-}$, у результаті чого утворюється π-комплекс (комплекс з переносом заряду КПЗ) між π-зв'язком і позитивною частиною поляризованої молекули брому:



Одержаний π-комплекс швидко перетворюється, як припускають, в карбокатіон (σ-комплекс) або в містковий бромонієвий катіон. Такі катіони здатні за певних умов перетворюватись один в одного і часто між собою знаходяться в рівноважному стані. Для циклічного онієвого катіона характерне стереоселективне приєднання галогену з утворенням *транс*-адукту. Це відбувається тому, що нуклеофільний реагент $Br^-$ може атакувати проміжний катіон лише з протилежного боку відносно вже присутнього в інтермедіаті атома брому (гл. 27.4):

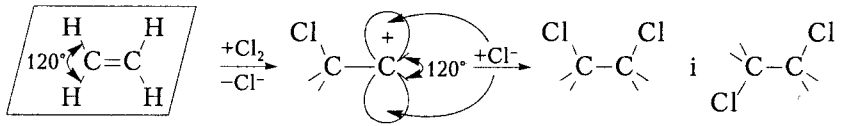
***Стереоселективна реакція** — реакція, в результаті якої утворюється лише один стереоізомер з двох або більшої кількості можливих.*




Плоска будова, етилен — Плоска будова, бромонієвий катіон — Тетраедрична будова, *транс*-положення галогенів

Не слід плутати терміни *цис-* і *транс-*, що позначають геометричні ізомери, з їх використанням у даному випадку, де вони вживаються лише для пояснення стереохімічного місця приєднання реагентів з певного боку молекули. Інколи для цього вживають відповідні терміни *син-*, *анти-*.

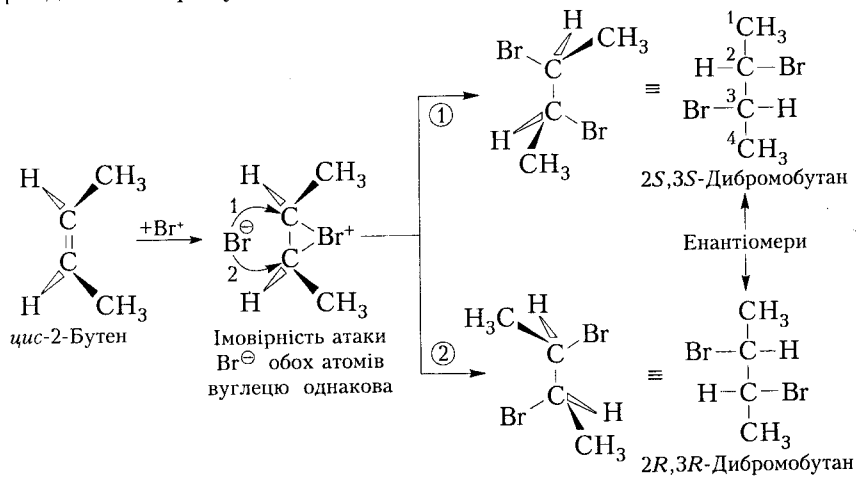
При утворенні проміжного карбокатіона приєднання галогенів втрачає стереоселективний характер унаслідок його плоскої будови. При цьому утворюються як *цис-*, так і *транс*-адукти, оскільки нуклеофільний аніон хлору $Cl^-$ атакує карбокатіонний центр з обох боків:




Карбокатіон — Суміш *цис-* і *транс*-адуктів

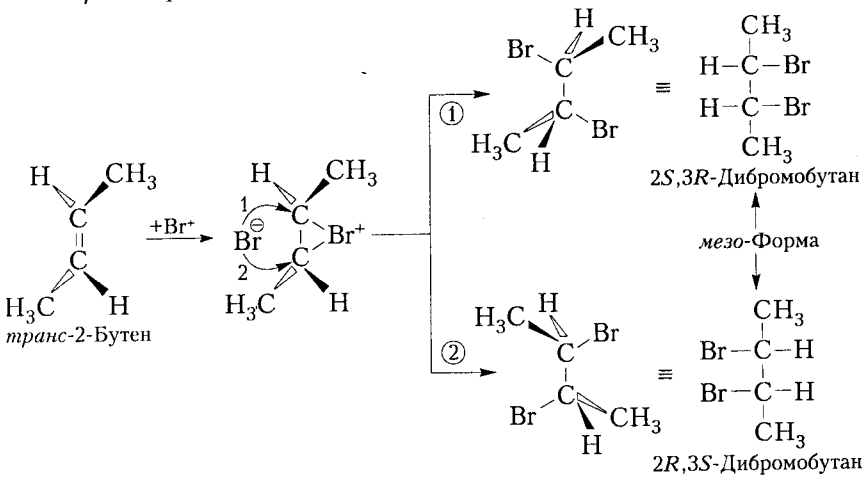


Стереоселективність галогенування може бути проілюстрована приєднанням брому до геометричних ізомерів 2-бутену:




*цис*-2-Бутен — Імовірність атаки $Br^{\ominus}$ обох атомів вуглецю однакова — 2*S*,3*S*-Дибромобутан — Енантіомери — 2*R*,3*R*-Дибромобутан

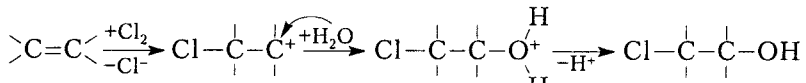
Так, при бромуванні *цис*-2-бутену утворюється рацемічна суміш двох енантіомерів 2*S*,3*S*- і 2*R*,3*R*-дибромобутану. Для *транс*-2-бутену продуктами реакції є *мезо*-дибромобутан (молекули з конфігурацією 2*S*,3*R*- і 2*R*,3*S*-). Наведені стереохімічні результати реакції галогенування свідчать про утворення проміжного циклобромонієвого катіона і *транс*-приєднання брому до алкену:



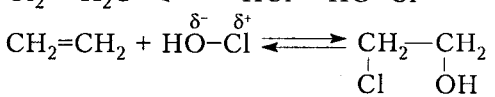

*транс*-2-Бутен — 2*S*,3*R*-Дибромобутан — *мезо*-Форма — 2*R*,3*S*-Дибромобутан

На користь двостадійного механізму з утворенням проміжного катіона незалежно від його будови свідчить те, що при галогенуванні

та присутності в розчині інших нуклеофільних реагентів останні також приєднуються до позитивного атома вуглецю. Наприклад, при хлоруванні водним розчином поряд з віцинальними дихлоропохідними утворюються також хлорогідрини (хлоралканоли) за таким механізмом:

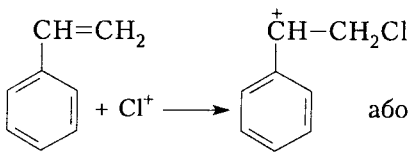


або $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HO{-}Cl$



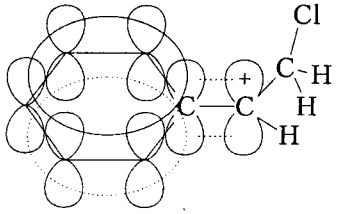
Етиленхлорогідрин

Як правило, утворення циклічного галогенонієвого іона в реакціях галогенування вважають більш характерним для простих аліфатичних алкенів, а карбокатіонної структури – для арилзаміщених алкенів (арил – залишок бензолу $C_6H_6$ та його гомологів). Це пояснюється тим, що бензольне ядро сприяє стабілізації карбокатіона завдяки своїй будові внаслідок спряження вільної *p*-АО катіонного вуглецю з π-електронною хмарою бензольного ядра (гл. 5.1.1 і 29.2.1):



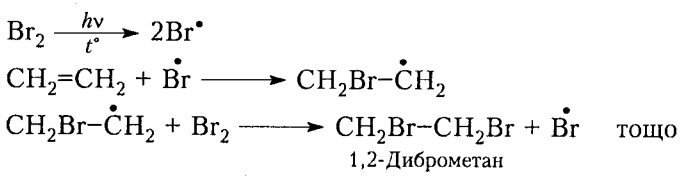
Карбокатіон бензильного типу

або



Крім того, в процесах бромування алкенів спостерігається тенденція до утворення місткового катіона на відміну від хлорування.

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



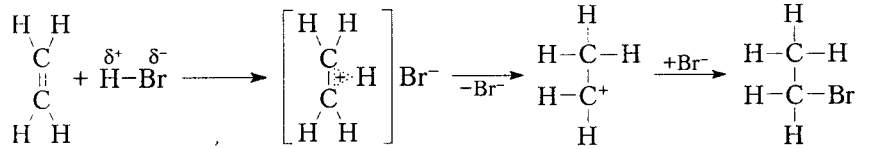
1,2-Диброметан

**3. Гідрогалогенування.** Взаємодія алкенів з галогеноводнями залежить як від будови ненасиченої сполуки, так і від природи HHal або сили їх кислотності. Зміна реакційної здатності галогеноводнів відносно алкенів зменшується в ряду: HI > HBr > HCl > HF.

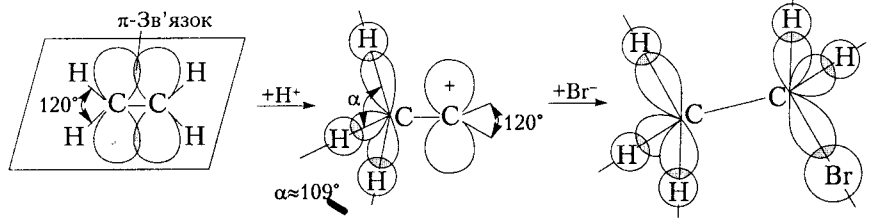
*Гідрогалогенування – процес приєднання галогеноводнів до ненасичених сполук.*



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

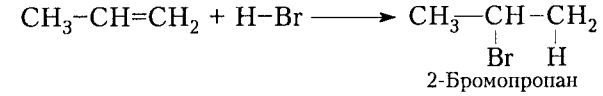


π-Комплекс, іонна пара — σ-Комплекс, карбокатіон — Брометан



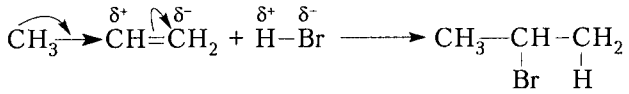
Карбокатіон — Тетраедрична будова

Для несиметричних алкенів приєднання галогеноводнів відбувається за *правилом В. Марковникова* (1869 р.): водень приєднується до найбільш гідрованого атома вуглецю, тобто до того, біля якого існує більше атомів водню:

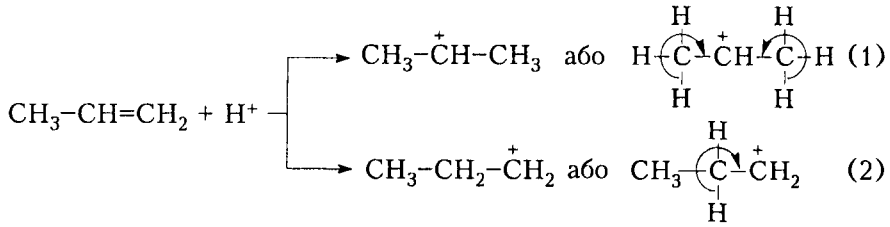


2-Бромопропан

Приєднання за правилом Марковникова може бути пояснено поляризацією алкену під дією електронодонорних ефектів замісників (+*I*-ефекту та ефекту надспряження):

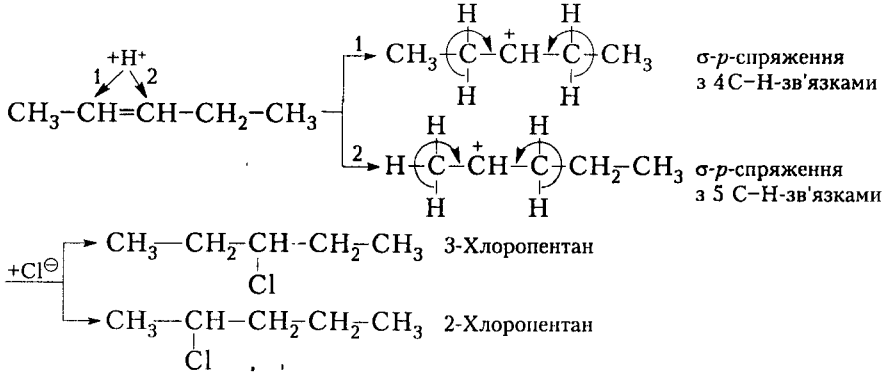


Крім того, при цьому необхідно розглянути стабільність проміжних карбокатіонів, утворення яких відбувається з різною швидкістю. Для цього послідовно приєднують протон до обох атомів вуглецю подвійного зв'язку:



Спостерігаємо, що делокалізація позитивного заряду для вторинного карбокатіона (1) відбувається завдяки σ-*p*-спряженню *p*-атомної орбіталі карбокатіонного центра з електронними хмарами шістьох С–Н-зв'язків. Для первинного карбокатіона (2) делокалізація позитивного заряду відбувається за допомогою σ-*p*-спряження *p*-АО лише з двома С–Н-зв'язками. Оскільки вторинний карбокатіон (1) стабільніший, ніж первинний (2), він утворюється легше (з більшою швидкістю), тобто для утворення вторинного карбокатіона потрібна менша енергія активації $\Delta G_2^{\neq}$, ніж для первинного карбокатіона $\Delta G_1^{\neq}$ (рис. 10.3 і гл. 5.4).

Наведене обгрунтування дозволяє передбачати напрям перебігу реакції приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів навіть при відсутності більш "гідрованого" атома вуглецю. Наприклад, при взаємодії HCl з 2-пентеном утворюється як основний продукт 2-хлоропентан, а не 3-хлоропентан унаслідок існування стабільнішого карбокатіона (2), для якого у делокалізації позитивного заряду беруть участь п'ять С–Н-зв'язків:




Сучасне трактування правила Марковникова виглядає таким чином: електрофільний реагент приєднується краще до атома вуглецю, з яким утворює у проміжній стадії максимально розгалужений, тобто найстабільніший карбокатіон.



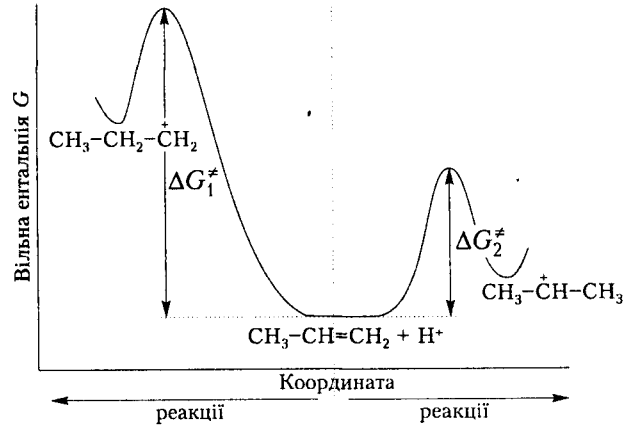
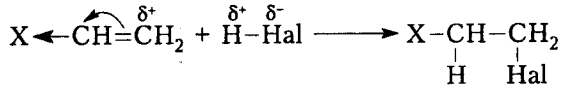
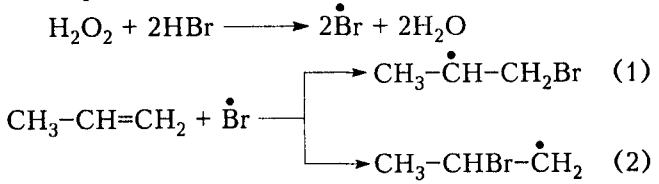



Рис. 10.3. Енергетична діаграма утворення первинного та вторинного карбокатіонів.

Правило Марковникова не виконується при розміщенні біля подвійного зв'язку електроноакцепторних груп (X = –CN, $-NO_2$, –CRO тощо), що пояснюється протилежним впливом таких замісників:



*Пероксидний ефект (М. Хараша і Ф. Майо, 1933 р.).* У присутності сполук, здатних в умовах реакції утворювати вільні радикали, приєднання галогеноводнів (HBr і HCl) відбувається всупереч правилу Марковникова. При цьому, якщо навіть не застосовувати сполук- радикалоутворювачів, в реакційному середовищі завжди присутні домішки розчиненого кисню, який сприяє утворенню радикалів. Отже, реакція такого приєднання галогеноводнів до алкену, на відміну від іонного механізму приєднання за правилом Марковникова, проходить за радикальним механізмом:



Анологічно попереднім міркуванням утворення радикала (2) малоймовірне в зв'язку з тим, що радикал (1) стабільніший завдяки делокалізації (σ-*p*-спряженню) вільного електрона з електронними хмарами п'яти С–Н-зв'язків. Енергія активації утворення радикала (1)

також менша, ніж відповідна енергія $\Delta G^{\neq}$ утворення радикала (2) за аналогією з рис. 10.3. Подальша взаємодія радикала (1) з молекулою бромоводню дає кінцевий продукт:

$$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br + \dot{B}r$$

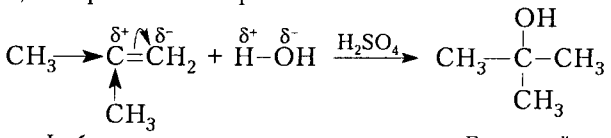
1-Бромопропан

Випадок відхилення реакції приєднання галогеноводнів до алкенів від правила Марковникова називається *пероксидним ефектом*. Пероксидний ефект спостерігається лише для приєднання HBr і частково HCl, оскільки інші галогеноводні HF і HI пероксидами на вільні радикали не розкладаються. Тому флуороводень і йодоводень у подібних умовах реагують за іонним механізмом.

Взагалі, за правилом Марковникова до алкенів приєднуються не лише галогеноводні, але в принципі всі протоновмісні сполуки – кислоти Бренстеда – Лоурі (СН-кислоти, ОН-кислоти тощо), здатні в умовах реакції утворювати протони (мінеральні і карбонові кислоти, спирти, аміни, вода тощо).

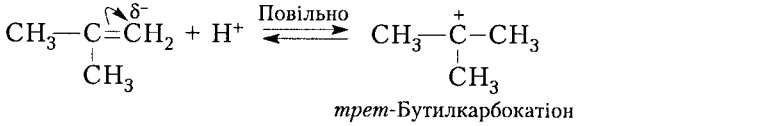
**4. Гідратація алкенів** відбувається в присутності мінеральних кислот, найчастіше сульфатної, за правилом Марковникова:

*Гідратація – процес приєднання води до ненасичених сполук.*

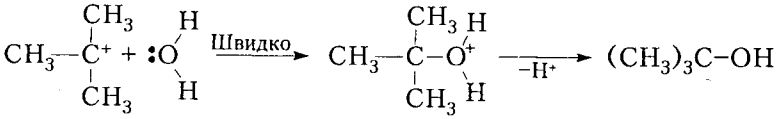


Ізобутилен — *трет*-Бутиловий спирт (2-метил-2-пропанол)

Механізм реакції гідратації такий:



*трет*-Бутилкарбокатіон



Оксонієвий катіон

Механізм реакції гідратації полягає у взаємодії протона з алкеном; швидкість її визначає загальну швидкість процесу. При цьому утворюються проміжні карбокатіони, природа і кількість яких залежить від будови вихідного алкену. Таке пояснення аналогічне міркуванням, що були використані при розгляді процесу гідрогалогенування алкенів.



Утворені карбокатіони далі швидко взаємодіють з нуклеофільною молекулою води. Оксонієва сполука, яка виникає після приєднання молекули води, нестійка і легко відщеплює каталітичний протон з утворенням спирту.

Поряд з реакцією карбокатіона з молекулою води одночасно проходить конкуруюча взаємодія його з аніоном сульфатної кислоти (аніоном гідросульфату):

$$CH_2=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}-SO_2OH} CH_3-CH_2-O-SO_2OH$$

Етилсульфатна кислота (етилгідросульфат)

Утворені алкілсульфати при нагріванні гідролізуються до відповідного спирту:

$$CH_3-CH_2-O-SO_2OH + HOH \longrightarrow H_2SO_4 + CH_3-CH_2-OH$$

Етанол

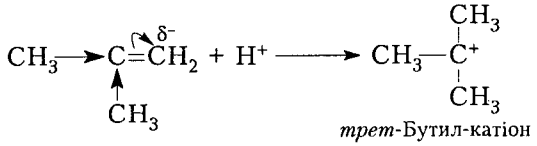
У цілому сульфатна кислота по-різному взаємодіє з алкенами, утворюючи проміжні алкілгідросульфати. Це використовують у промисловості для розділення алкенів різної будови. Так, етилен поглинається (вступаючи в реакцію) лише концентрованою $H_2SO_4$ (98–98%), пропілен утворює ізопропілсульфатну кислоту при 75–80%-ній, а найбільш розгалужений ізобутилен може поглинатися вже 35–50%-ною $H_2SO_4$. Отже, застосовуючи сульфатну кислоту певної концентрації, з реакційної суміші алкенів можна вилучати певний олефін у вигляді водорозчинної алкілсульфатної кислоти, яку потім гідролізують окремо до відповідного спирту.

Останнім часом розроблено ефективніші методи гідратації алкенів у присутності інших каталізаторів, виключаючи стадію утворення алкілгідросульфатів:

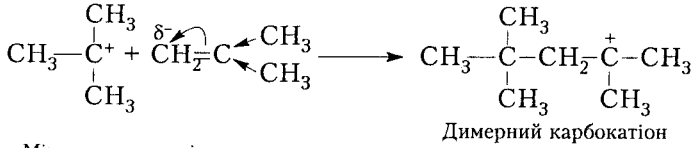
$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[300°C]{10\ МПа,\ H_3PO_4/SiO_2} CH_3-CH_2-OH$$

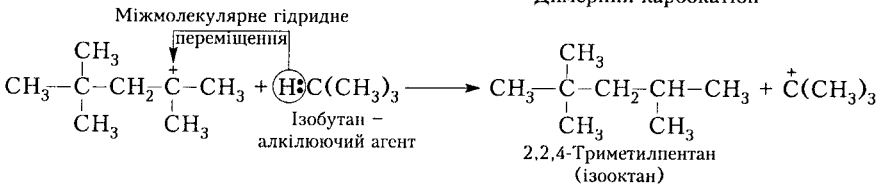
**5. Алкілювання алкенів.** Реакція алкілювання широко застосовується для одержання розгалужених алканів, у першу чергу для моторного палива. Реакція відбувається в присутності мінеральних кислот, наприклад $H_2SO_4$, і розгалужених алканів (алкілюючих агентів) з високореакційним атомом водню, наприклад:

*Алкілювання – реакція введення алкільних груп до інших сполук.*



*трет*-Бутил-катіон




Механізм реакції алкілювання ізобутилену деякою мірою нагадує механізм гідрогалогенування алкенів, особливо на перших стадіях. Так, каталітичний протон унаслідок приєднання утворює стабільний *трет*-бутил-катіон, який взаємодіє з наступною молекулою ізобутилену. В результаті утворюється димерний карбокатіон. У присутності ізобутану, з рухливим атомом водню біля третинного вуглецю, відбувається взаємодія його молекули з димерним карбокатіоном завдяки міжмолекулярній міграції гідрид-аніона від молекули ізобутану до електронно-дефіцитного атома вуглецю. Таке переміщення гідридного аніона називається гідридним переміщенням, чи гідридним зсувом. У кінцевому результаті утворюються розгалужений ізооктан і третинний карбокатіон, який знову вступає в реакцію.

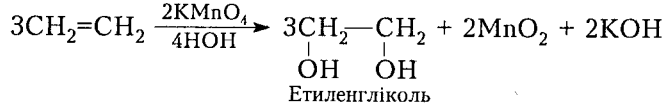
Наведена реакція по суті є початком катіонної полімеризації ізобутилену в присутності протонних кислот (гл. 39.2.3.1).

### 10.3.2. Окиснення алкенів

Алкени легко окиснюються і, залежно від природи окисника та умов реакції, утворюють різні продукти, тобто при їх окисненні одержують: епоксиди >C–C<, гліколі >C–C<, альдегіди і кетони >C=O, карбонові кислоти –C(=O)OH

*Окиснення розчином* $KMnO_4$ *(реакція Є. Вагнера, 1888 р.) – гідроксилювання.* При окисненні алкенів розведеним водним розчином перманганату калію $KMnO_4$ в слаболужному середовищі утворюються гліколі:

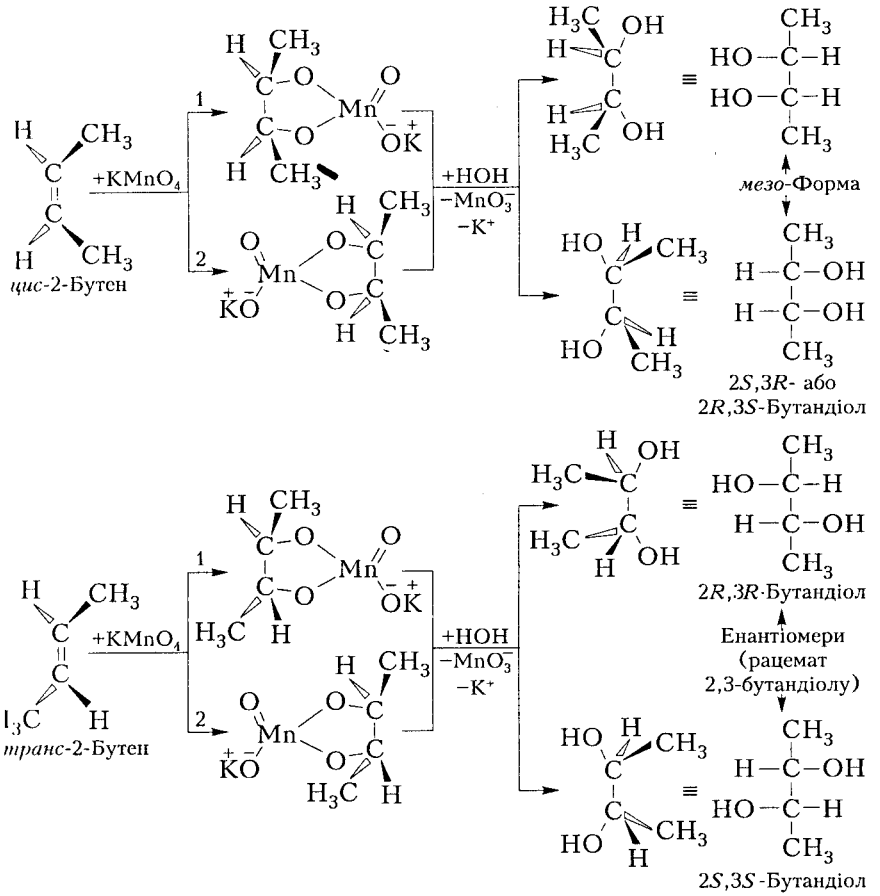
> ***Гідроксилювання – реакція введення гідроксильних ОН-груп.***



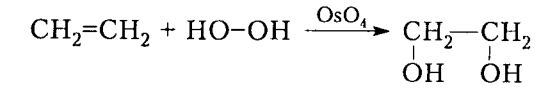



Реакція має стереоселективний характер і являє собою *цис*-приєднання гідроксильних ОН-груп до подвійного зв'язку. Стереохімічні особливості даної реакції пояснюються її відповідним механізмом. Вважають, що до атомів вуглецю подвійного зв'язку приєднується аніон $MnO_4^-$ двома атомами кисню тільки з одного боку площини молекули алкену. Таке приєднання називається *цис*-приєднанням і формує конфігурацію кінцевого *цис*-адукту. Термін *цис* застосовується як для позначення напрямку приєднання реагенту, так і для назви утвореної при цьому конфігурації молекули.

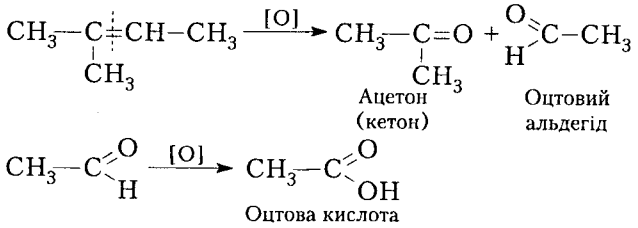
При стереоселективності реакції гідроксилювання, аналогічно галогенуванню, утворення того чи іншого стереоізомеру залежить від будови вихідного алкену. Наприклад, для *цис*-2-бутену утворюється одна сполука 2,3-бутандіол (*мезо*-форма), а для *транс*-2-бутену – рацемічна суміш відповідних енантіомерів:



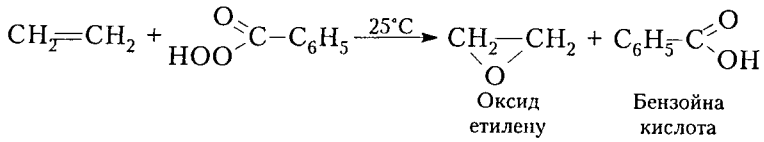
Реакцію гідроксилювання можливо здійснити при окисненні алкену пероксидом водню в присутності тетраоксиду осьмію (реагенту Н. Майлса):



Для сильніших окисників (концентрований розчин $KMnO_4$, оксид хрому (VI) $CrO_3$, $HNO_3$, біхромат калію $K_2Cr_2O_7$ тощо) при нагріванні спостерігаються розщеплення подвійного зв'язку та утворення кетонів, альдегідів і карбонових кислот:

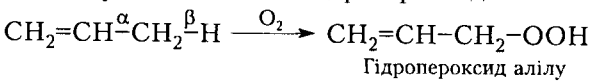



*Окиснення органічними пероксидами (реакція М. Прилежаєва, 1909 р.)* відбувається при взаємодії алкену з гідропероксидами кислот, або надкислотами: надмурашиною $H-C(=O)-OOH$, надбензойною $C_6H_5-C(=O)-OOH$ тощо з утворенням органічних оксидів (епоксидів):




Замість надкислот використовують також алкільні гідропероксиди R–OOH.

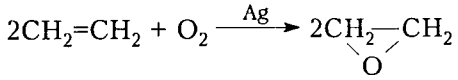
Крім згаданих окисників застосовується *молекулярний кисень* у присутності каталізаторів. У разі відсутності каталізаторів реакція окиснення направлена на розрив β-зв'язку С–Н в алільне положення з утворенням гідропероксидів, здатних далі розкладатися на спирти та альдегіди (гл. 9.4.3). Такі реакції часто відбуваються спонтанно під дією повітря при зберіганні алкенів і можуть стати причиною нагромадження вибухонебезпечних гідропероксидів:



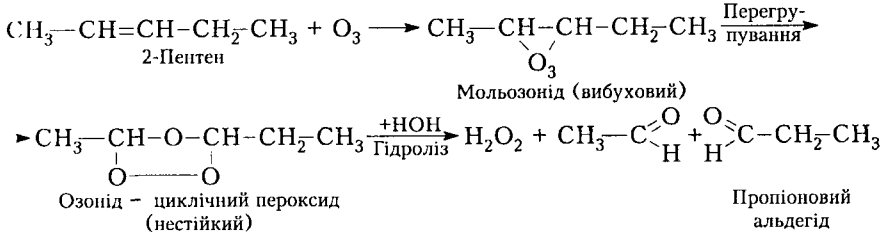

Для запобігання утворенню пероксидних сполук додають спеціальні речовини – інгібітори радикально-ланцюгових реакцій: гідрохінон, дифеніламін тощо.



У присутності каталізаторів з алкенів при окисненні отримують органічні оксиди (оксирани):

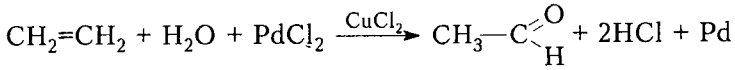


Для визначення будови алкену використовують *реакцію озонування* (К. Гарріес). Реакція озонування відбувається селективно за подвійним зв'язком з утворенням у кінцевому результаті пероксиду водню, альдегідів або кетонів. Механізм озонування складний і до кінця не встановлений, але основні стадії виглядають так:

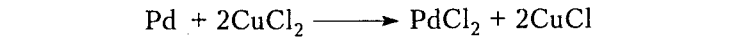



В умовах озонування утворені альдегіди здатні окиснюватися до відповідних кислот.

*Окиснення в присутності солей паладію.* Окиснення алкенів у присутності солей паладію Pd (II) і води приводить до утворення карбонільних сполук (альдегідів або кетонів). У промисловості цей процес використовують для добування оцтового альдегіду з етилену:



Окисником реакції виступає атом Pd (II). Після окиснення він перетворюється у відновлений метал Pd (0), який за допомогою іншого відновника $CuCl_2$ регенерується знову в сіль Pd (II), здатну до подальшого окиснення:



Каталіз приєднання води до алкену при його окисненні пояснюється утворенням атомом паладію з етиленом проміжних р-комплексних сполук з дативно-акцепторним зв'язком, що змінює реакційну здатність подвійного зв'язку і полегшує процес гідратації (гл. 26.3).

### 10.3.3. Реакції полімеризації

Молекули алкенів здатні приєднуватися за певних умов одна до одної з розкриттям π-зв'язків та утворенням димерів, тримерів тощо

(реакція олігомеризації) або високомолекулярних сполук – полімерів. Утворення полімеру з великої кількості молекул мономеру називається реакцією полімеризації.

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

*Полімер – високомолекулярна сполука, яка складається з ланок мономеру з молекулярною масою приблизно 50 000 і більше.*

*Олігомер – полімер з молекулярною масою приблизно до 10 000.*

Наприклад, під дією радикальних ініціаторів або при нагріванні з етилену синтезують поліетилен, де $n$ показує кількість ланок мономерного етилену в полімері:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{R\dot{O}} -(CH_2{-}CH_2)_n-$$

Етилен — Поліетилен

Аналогічно показують схеми утворення інших поліолефінів:

$$n\,CH_2{=}\underset{CH_3}{CH} \longrightarrow -(CH_2{-}\underset{CH_3}{CH})_n- \qquad n\,\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{=}CH_2 \longrightarrow -(\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}CH_2)_n-$$

Пропілен — Поліпропілен — Ізобутилен — Поліізобутилен

Як ініціатори полімеризації застосовують кислоти, пероксиди, метали тощо. Реакцію полімеризації реалізують також під дією температури, різноманітного опромінювання. Залежно від природи ініціатора та активних проміжних частинок (карбокатіона, карбаніона, вільного радикала) розрізняють іонну (катіонну та аніонну) і радикальну полімеризацію.

Для синтезу високомолекулярних сполук з алкенів найчастіше використовують етилен, пропілен та ізобутилен. Полімери на їх основі мають здебільшого високі механічні властивості, що і зумовлює їх значне застосування в різних галузях промисловості та побуті. Найпоширеніші з них поліетилен, поліпропілен, кополімер (співполімер) етилену і пропілену – етиленпропіленовий каучук (СКЕП), поліізобутилен і бутилкаучук. Останній являє собою кополімер ізобутилену та 2–3% ізопрену.

Детальніше полімеризація розглянута в гл. 39.

### 10.3.4. Реакція заміщення

Реакції заміщення нехарактерні для алкенів, але вони спостерігаються при утворенні стійких проміжних інтермедіатів алільної природи. Наприклад, при високотемпературному хлоруванні пропілену (500°C, так зване *аномальне хлорування*) відбувається заміщення водню в метильній групі атомом хлору за радикальним механізмом $S_R$:



$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + \dot{Cl} \longleftrightarrow CH_2Cl{-}\dot{C}H{-}CH_3$$

Вторинний радикал

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

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + \dot{Cl} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 + HCl$$

Радикал алілу

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 + Cl{-}Cl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + \dot{Cl}$$

Хлористий аліл

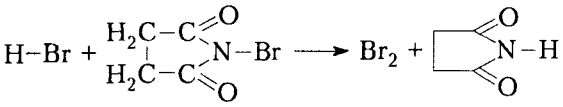
тощо

Стабільність алільного радикала, як неодноразово зазначалося, пояснюється $\pi$-$p$-спряженням етиленового зв'язку з $p$-АО неспареного електрона чи вирівнюванням зв'язків (гл. 5.1.3):

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \quad \text{або} \quad \overset{1/2(\bullet)}{CH_2}{-}CH{-}\overset{1/2(\bullet)}{CH_2}$$

Бромування алкенів в алільному положенні у м'якших умовах проходить під дією N-бромосукциніміду (NBS). Його застосування створює постійну і невелику концентрацію брому $Br_2$, який виконує функцію бромуючого агента:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H + \dot{Br} \longrightarrow H{-}Br + CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$$



N-Бромосукцинімід — Сукцинімід

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Br + \dot{Br}$$

Алілбромід

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

## 10.4. Практичне застосування

З алкенів практичне значення мають у першу чергу етилен (рис. 10.4), пропілен (рис. 10.5) та ізобутилен.

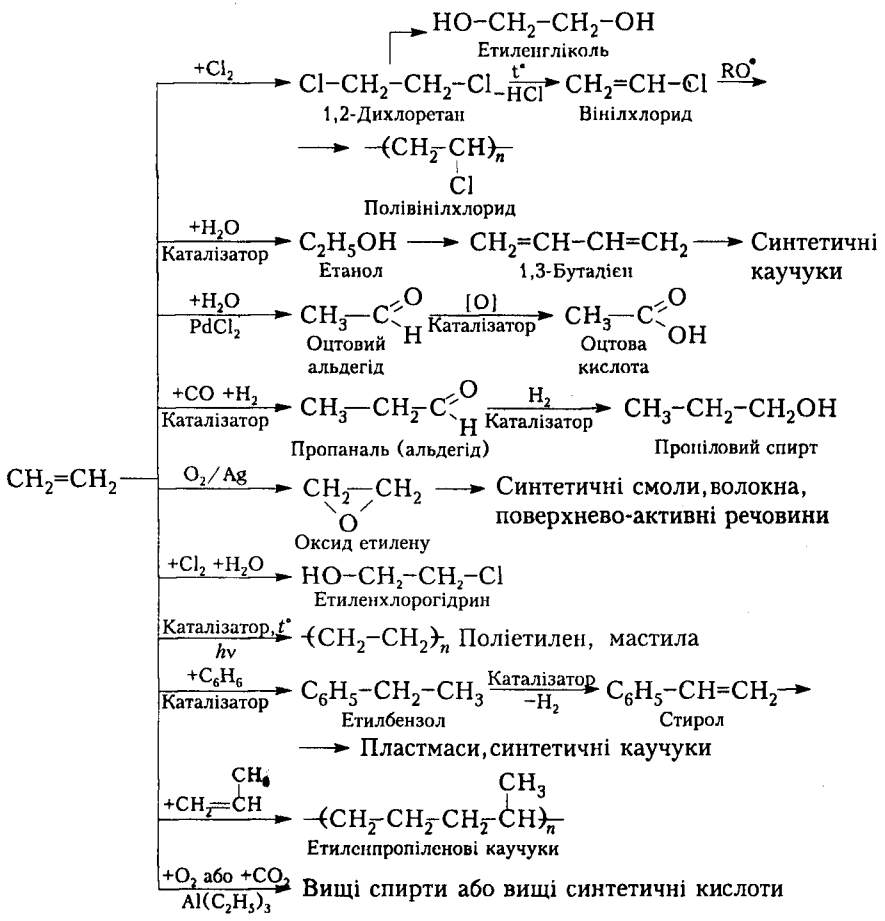



Рис. 10.4. Схеми промислового використання етилену.



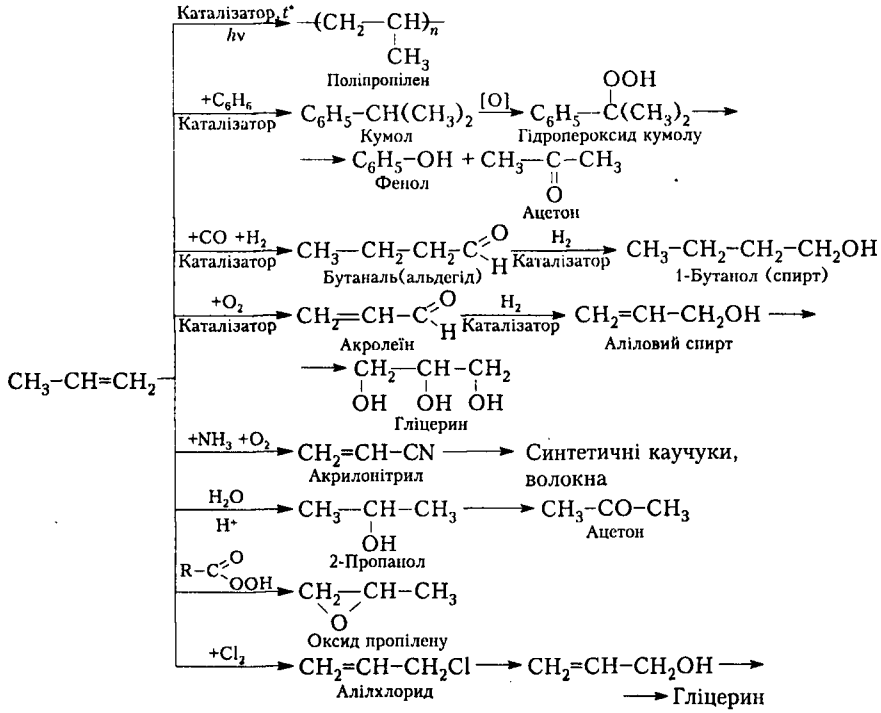


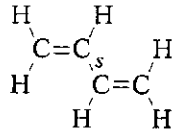

Рис. 10.5. Схеми промислового використання пропілену.

# Глава 11. Алкадієни

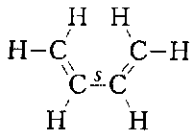
Алкадієнами, або дієновими вуглеводнями, називають сполуки з відкритим ланцюгом, які містять два подвійні зв'язки. Їх загальна формула $C_nH_{2n-2}$. За номенклатурою IUPAC вони мають закінчення *-дієн* (заміна закінчення *-ан* на *-адієн*). Відповідно до розміщення подвійних зв'язків один відносно одного алкадієни поділяються на *кумульовані*, *спряжені*, чи *кон'юговані*, та *ізольовані* (див. табл. 11.1). Нумерацію вуглецевого ланцюга починають таким чином, щоб цифри подвійних зв'язків отримали найменші значення, наприклад 2,3-гексадієн $H_3\overset{6}{C}-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3$, але не 3,4-гексадієн. Структурна ізомерія алкадієнів зумовлена, як і для алкенів, розгалуженням вуглецевого ланцюга і взаємним положенням подвійних зв'язків. Крім того, для спряжених дієнів характерний різновид геометричної ізомерії – так звані цисоїдна і трансоїдна форми:

***Кумульовані (аленові) сполуки – це сполуки, що містять подвійні зв'язки біля одного атома вуглецю (C=C=C).***

***Спряжені сполуки – це сполуки, в яких подвійні зв'язки розділені одним простим (C=C–C=C).***



*s-транс*-1,3-Бутадієн (трансоїдне розміщення C=C-зв'язків)



*s-цис*-1,3-Бутадієн (цисоїдне розміщення C=C-зв'язків)

Існування трансоїдних і цисоїдних конформерів зумовлено утрудненим обертанням подвійних зв'язків довкола простого, який позначили *s* (від англ. *single* – простий). При цьому *s-транс*-форма стабільніша, ніж *s-цис* приблизно на 10–12 кДж/моль. Тому близько



Таблиця 11.1. **Назви алкадієнів та деякі їх властивості**

| Формула | Номенклатура | | $T_{кип.}$, °C | Густина $\rho_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| | IUPAC | Раціональна або тривіальна | | |
| Кумульовані | | | | |
| $CH_2=C=CH_2$ | Пропадієн | Ален | −34,5 | 0,662* |
| $CH_3-CH=C=CH_2$ | 1,2-Бутадієн | Метилален | +10,8 | 0,676 (0°C) |
| Спряжені | | | | |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$ | 1,3-Бутадієн | Дивініл | −4,4 | 0,650 |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ | 2-Метил-1,3-бутадієн | Ізопрен | 34 | 0,681 |
| $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ | 2,3-Диметил-1,3-бутадієн | Діізопропенілл | 69 | 0,745 |
| $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ | 1,3-Пентадієн | Піперилен | 43 | 0,683 |
| $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ | 2-Хлоро-1,3-бутадієн | Хлоропрен | 59,4 | 0,953 |
| Ізольовані | | | | |
| $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ | 1,4-Пентадієн | Вінілаліл, або дивініл-метан | 25,9 | 0,661 |
| $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ | 1,5-Гексадієн | Діаліл | 59,6 | 0,688 |

* При температурі кипіння.

96% молекул 1,3-бутадієну за нормальних умов існує у вигляді *s-транс*-конформера.

Широке промислове застосування і важливе теоретичне значення для вивчення реакційної здатності органічних сполук мають спряжені (кон'юговані) дієни.

## 11.1. Методи одержання

З численних методів одержання дієнових вуглеводнів, особливо лабораторних, розглянемо ті, що найчастіше використовуються.

### 11.1.1. Дегідрування алканів або їх сумішей з алкенами

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

## 10.4. Практичне застосування

З алкенів практичне значення мають у першу чергу етилен (рис. 10.4), пропілен (рис. 10.5) та ізобутилен.

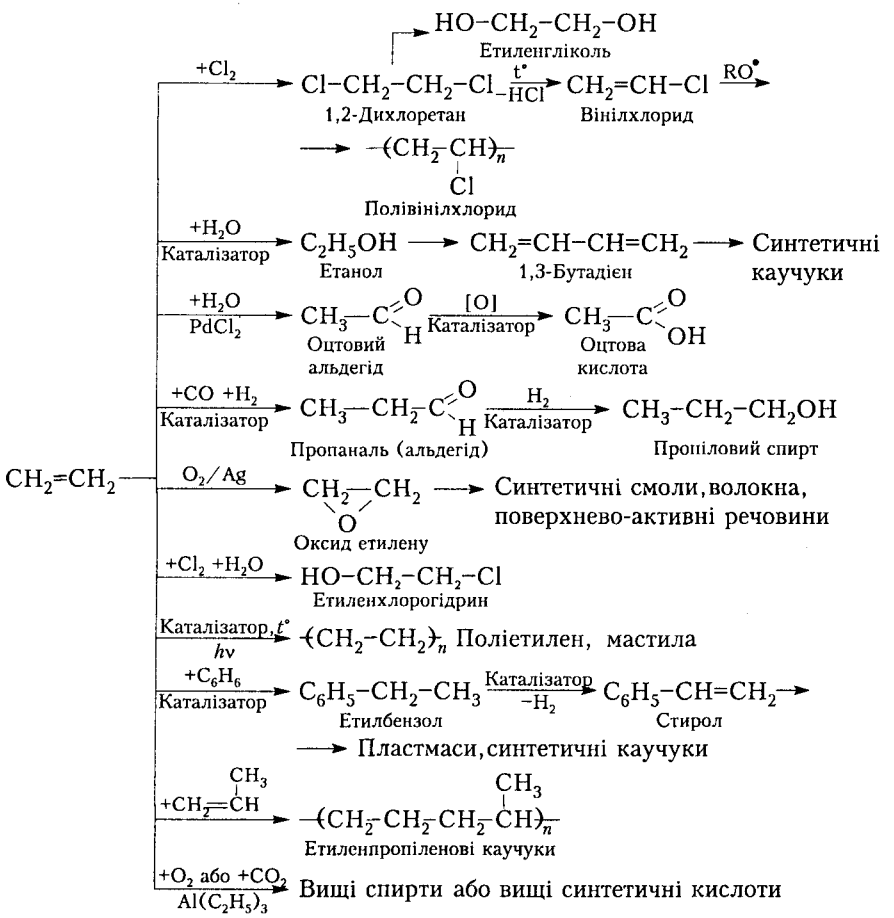



Рис. 10.4. Схеми промислового використання етилену.



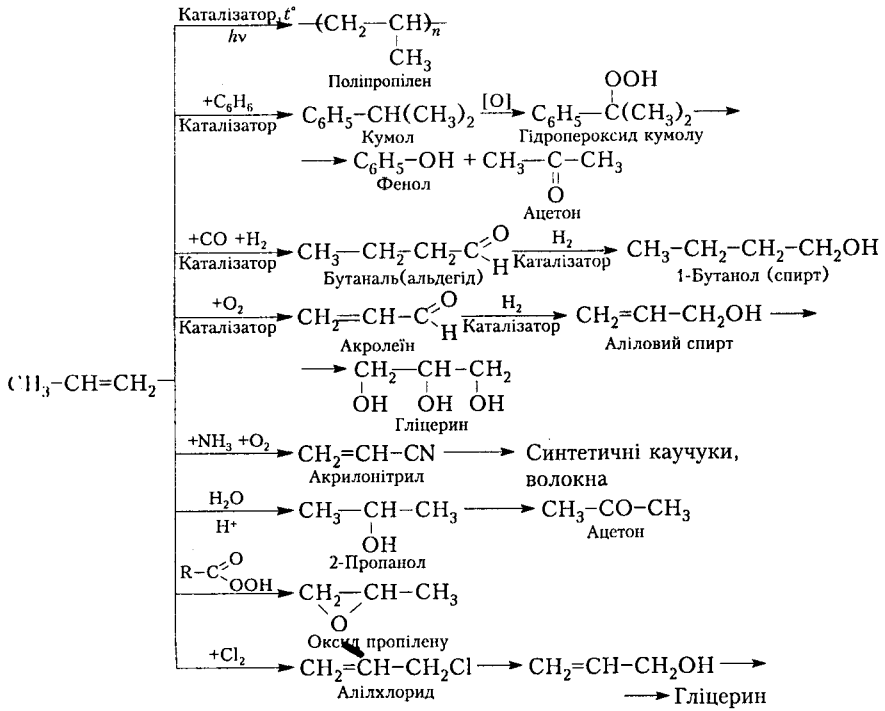
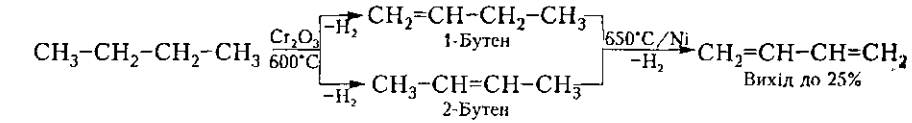
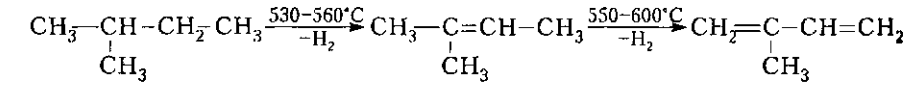



Рис. 10.5. Схеми промислового використання пропілену.




Аналогічно ізопентан-ізоамілсновій фракції (суміші 2-метилбутану та 2-метил-2-бутену) – продуктів піролізу нафти – отримують ізопрен:




Реакція дегідрування ендотермічна і відбувається з поглинанням тепла. Прогресивними методами одержання алкадієнів з продуктів переробки нафти є окиснювальне (оксидаційне) дегідрування алкенів, а також дегідрування алканів в одну стадію:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow 2H_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

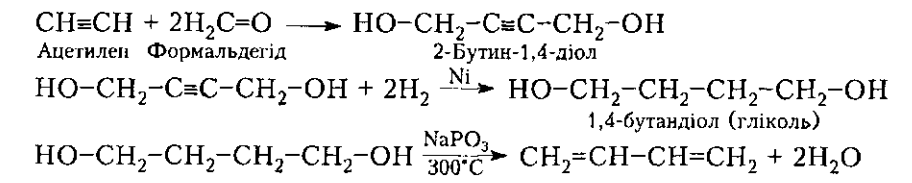
### 11.1.2. Дегідратація спиртів

Першим промисловим методом одержання дивінілу з етилового спирту був метод, розроблений С. Лебєдевим (1932 р.):

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[450^\circ C]{MgO-ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

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

При дегідратації двоатомних спиртів – гліколів (метод В. Реппе, 1949 р.) утворюються алкадієни за схемою:




Одержаний взаємодією ацетилену з формальдегідом ненасичений діол при гідруванні перетворюється в насичений, з якого шляхом дегідратації добувають дивініл. Тепер цей метод використовують в основному для синтезу 1,4-бутандіолу.

Дегідратацією іншого ненасиченого спирту, який отримують конденсацією ацетону і ацетилену (О. Фаворський, 1900 р.), добувають ізопрен:

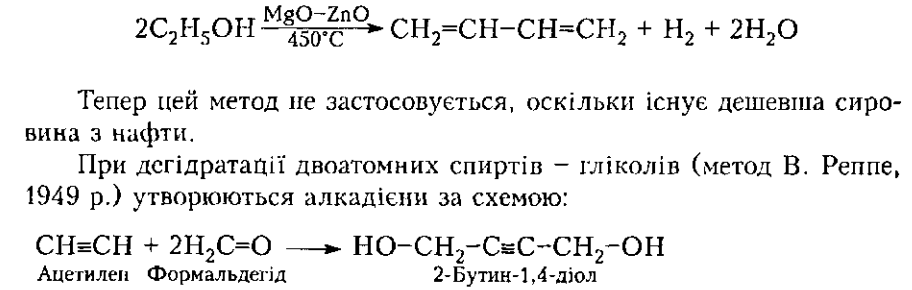





У сучасній практиці даний метод практично не застосовується.

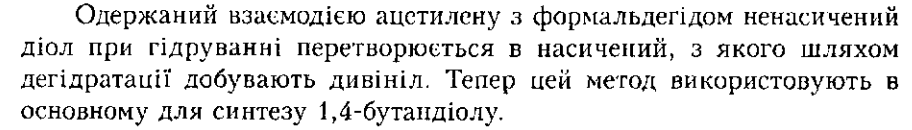
### 11.1.3. Конденсація алкенів з альдегідами

Перспективним промисловим методом добування ізопрену вважається метод одержання його з ізобутилену і формальдегіду (М. Фарбер, М. Немцов) за реакцією Г. Прінса (1917 р.). Суть реакції Прінса полягає в конденсації альдегідів з алкенами в присутності кислотних каталізаторів. Напрямок перебігу конденсації значною мірою залежить від природи каталізатора та умов процесу. Так, при взаємодії ізобутилену з формальдегідом в кислому середовищі в присутності 25%-ної сульфатної кислоти як основний продукт утворюється циклічна похідна 1,3-діоксану. У присутності фосфатної кислоти при нагріванні вона розщеплюється на ізопрен, формальдегід і воду:

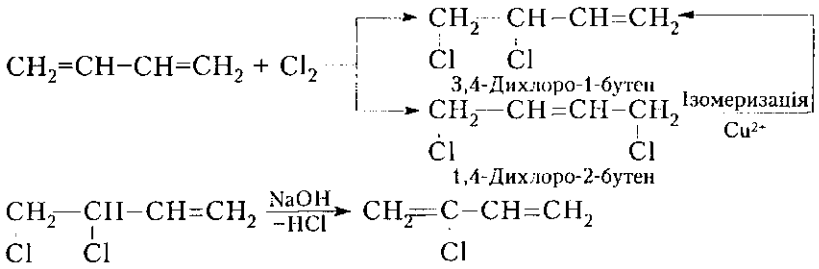



### 11.1.4. Одержання хлоропрену

Вперше метод одержання хлоропрену з ацетилену було розроблено І. Ньюлендом і У. Карозерсом (1932 р.):




Сучаснішим вважається метод одержання хлоропрену з 1,3-бутадієну. Попередньо хлорований дивініл перетворюють ізомеризацією в 1,4-дихлоро-1-бутен, який далі дегідрохлорують:




Крім того, дієнові сполуки можна отримати методами, які використовуються при синтезі алкенів.

## 11.2. Фізичні властивості

Перші представники алкадієнів $C_3$–$C_4$ – гази, решта – рідини. У молекулі алену два π-зв'язки знаходяться під кутом 90° один до одного (рис. 11.1). Атоми водню також розташовані у взаємно перпендикулярних площинах до π-зв'язків унаслідок взаємного відштовхування відповідних π-орбіталей. З наведеної будови виходить, що для похідних алену при наявності двох як мінімум різних замісників біля кожного атома вуглецю характерна енантіомерія внаслідок аксіальної хіральності молекули (рис. 4.18, гл. 4.2).

Спряжені алкадієни поглинають УФ-опромінювання в більш довгохвильовій частині спектра (215–245 нм), ніж алкени (табл. 7.2). При зростанні кількості спряжених між собою зв'язків до чотирьох поглинання опромінювання починає проявлятись у видимій ділянці з появою жовтого кольору.

ІЧ-спектри несиметричних дієнів структури R–CH=CH–CH=$CH_2$ у ділянці 1600–1650 $см^{-1}$ характеризуються двома смугами, що відповідають валентним коливанням $\nu^{s}_{C=C}$ 1600 $см^{-1}$, $\nu^{as}_{C=C}$ 1650 $см^{-1}$. Такі коливання інтенсивніші, ніж коливання ізольованих C=C-зв'язків, особливо для трансоїдних конформерів. Для симетричних дієнів структури RCH=CH–CH=CHR згадані смуги слабкі.

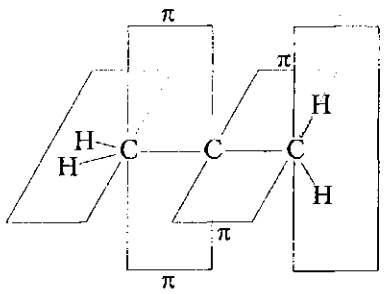



Рис. 11.1. Будова алену.

$CH_2=C=CH_2$
$sp^2$ $sp$ $sp^2$



Спряженим алкадієнам властиві досить високі показники молекулярної рефракції (заломлення світла) (гл. 7.2) порівняно з теоретичними (розрахунковими). Наприклад, дивініл $CH_2=CH–CH=CH_2$ має експериментальне значення молекулярної рефракції $M_{R(екс)}$=21,10 і відповідно розрахункове $M_{R(теор)}$=19,74. Тоді екзальтація рефракції дорівнює 21,10 – 19,74 = 1,36.

***Екзальтація рефракції – різниця визначених і розрахункових значень молекулярних рефракцій.***

Для ізопрену $M_{R(екс)}$(25,22) – $M_{R(теор)}$(20,89) = 4,33. Зростання екзальтації рефракції свідчить про збільшення поляризовності електронної системи зв'язків.

Крім того, порівнюючи експериментальні і розрахункові значення теплоти гідрування спряжених дієнів, можна зробити висновок, що спряжені сполуки завжди мають меншу енергію гідрування, ніж теоретично розраховані, на 12–16 кДж/моль. Так, теплота гідрування $\Delta H$ 1,3-бутадієну складає –238,6 кДж/моль, а розрахована – 251,2 кДж/моль (різниця дорівнює 12,6 кДж/моль). Зменшення теплоти гідрування свідчить про те, що енергія реальної молекули дієну в дійсності менша, внаслідок чого він є стабільнішою сполукою. Така різниця в енергіях називається *енергією спряження (резонансу)* і є ознакою підвищеної стабільності системи.

Наведені факти, а також результати методу електронографії переконують, що всі атоми вуглецю в молекулі дивінілу розміщуються в одній площині (рис. 11.2), а два π-зв'язки утворюють спільну електронну хмару бічним (латеральним) перекриттям *p*-АО другого і третього вуглецевих атомів. Подібна делокалізація π-електронів збільшує стійкість молекули і називається вирівнюванням зв'язку (гл. 2.4, рис. 2.30).

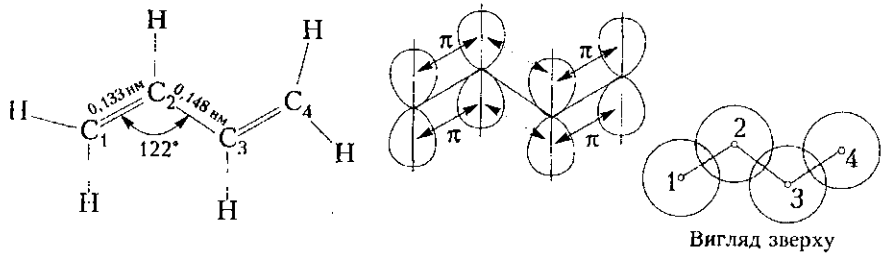
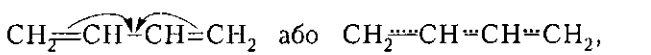
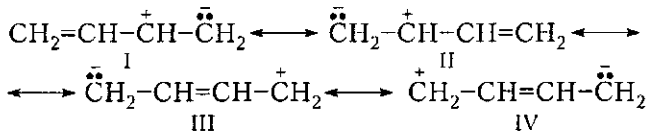



Рис. 11.2. Схеми будови молекули 1,3-бутадієну.

При цьому зменшується довжина зв'язку С2–С3 від 0,154 до 0,148 нм, тобто спостерігається скорочення зв'язку С2–С3, і він частково набуває рис подвійного. Це ілюструється за допомогою класичних структурних формул:



або резонансних структур:



Канонічні структури III і IV показують появу в зв'язку С2–С3 рис подвійного.

Таким чином, молекула 1,3-бутадієну є типовою сполукою з делокалізованим зв'язком (гл. 2.4), для якої порядок π-зв'язку С1–С2 дорівнює не 2,0, а 1,894. Порядок зв'язку С2–С3 становить не 1,0, а 1,448 (рис. 2.30). Крім того, індекси вільної валентності на кінцевих атомах вуглецю С1 і С4 (0,837) більші, ніж на атомах С2 і С3 (0,391). Це свідчить про більшу локалізацію електронної густини на кінцевих атомах вуглецю, тобто про їх більшу реакційну здатність в реакціях приєднання.

Корисно розглянути молекулярну будову 1,3-бутадієну з погляду теорії МО, застосовуючи метод ЛКАО (рис. 11.3).

При цьому кожний атом вуглецю в стані $sp^2$-гібридизації для утворення π-зв'язків використовує одну *p*-АО, при комбінації чотирьох

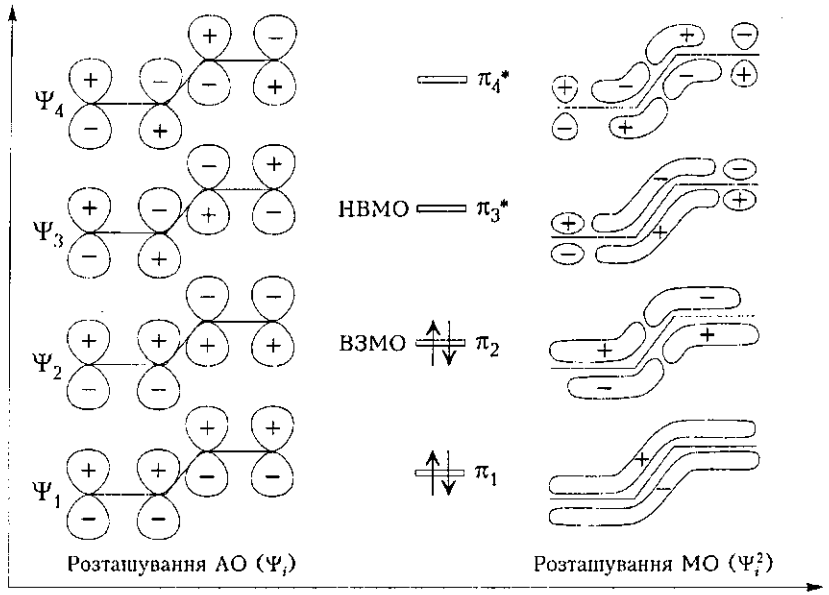



Рис. 11.3. Молекулярна будова 1,3-бутадієну.



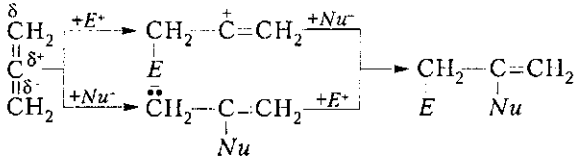
атомних орбіталей утворюються чотири молекулярні орбіталі: $\Psi_1$, $\Psi_2$ – зв'язуючі і $\Psi_3$, $\Psi_4$ – розпушуючі, яким відповідає чотири рівняння хвильової функції Ψ за рівнянням Шредінгера (гл. 2.2). Означені *p*-електрони розміщуються на МО ($\Psi_1$) , яка характеризується повною делокалізацією з мінімальною енергією, і на МО ($\Psi_2$) з однією тільки вузловою площиною між атомами С2 і С3 .

Орбіталь $\Psi_2$ є ВЗМО, а $\Psi_3$, для якої характерні дві вузлові площини, – НВМО. Орбіталь $\Psi_4$ має три вузлові площини, і перекривання *p*-АО взагалі не відбувається. Отже, орбіталі $\Psi_3$ і $\Psi_4$ в основному стані вакантні. Слід нагадати, що хімічний зв'язок утворюється лише у випадку, якщо дві орбіталі, що перекриваються, мають однаковий знак хвильової функції. При різних знаках зв'язок не утворюється, а МО називається розпушуючою. На рис 11.3 молекулярні орбіталі позначені знаками функції Ψ умовно (насправді квадрат модуля Ψ завжди додатній) з метою показати наявність або відсутність перекривання між *p*-атомними орбіталями, тобто утворення або неутворення π-зв'язку.

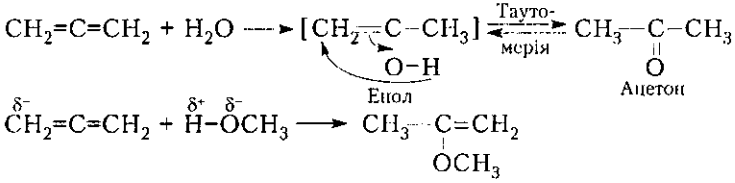
Таким чином, особливості будови спряжених дієнів у цілому задовільно пояснюються існуючими теоретичними поглядами на природу хімічного зв'язку і реакційну здатність сполук залежно від їх будови.

## 11.3. Хімічні властивості

**Аленові алкадієни.** Ален є побічним продуктом піролізу алканів, і його часто гідрують до пропану, хоча потенційно він може бути сировиною для промислового органічного синтезу. Наведені особливості будови алену свідчать про його високу реакційну здатність у реакціях приєднання за різними механізмами ($A_E$, $A_N$ або $A_R$) і полімеризації. Кінцевими продуктами в цих реакціях, як правило, утворюються сполуки з подвійним зв'язком:



Наприклад, вважаються перспективними реакції синтезу ацетону та ізопропенілметилового етеру з алену:



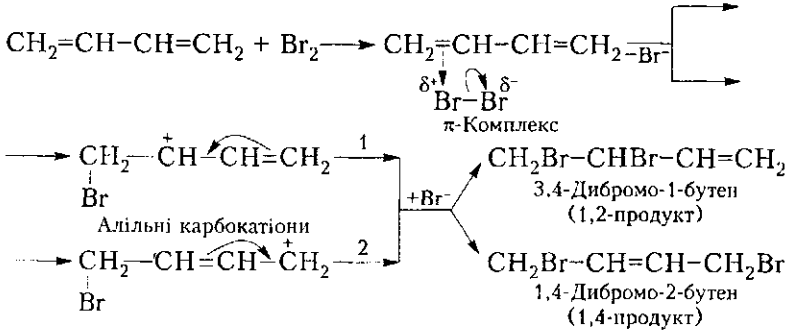
**Спряжені алкадієни.** Особливості будови спряжених алкадієнів сприяють їх підвищеній реакційній здатності в реакціях приєднання, полімеризації. При цьому їх реакційна здатність у цілому вища, ніж алкенів, унаслідок існування спряження між π-зв'язками. У реакціях приєднання спостерігається як 1,2-, так і 1,4-напрямок взаємодії з реагентами. Співвідношення продуктів (адуктів) приєднання в 1,2- і 1,4-положення залежить від типу та умов процесу.

### 11.3.1. Реакції приєднання

До алкадієнів приєднуються водень (гл. 10.1.2(3)), галогени, галогеноводні тощо за іонним або радикальним механізмом.

#### 11.3.1.1. Приєднання галогенів

Приєднання галогенів за *іонним механізмом* ($A_E$) в положення 1,2- або 1,4- залежить насамперед від температури, потім від часу реакції і природи галогену. Механізм реакції *електрофільного приєднання* $A_E$ при цьому подібний до відповідного механізму для алкенів. Спочатку утворюється π-комплекс, який швидко перетворюється в значно стабільніший спряжений карбокатіон алільної природи (1 і 2), чому сприяє π-*p*-спряження. Внаслідок вигідності утворення інтермедіату алільної природи існування циклогалогеноніевих катіонів не спостерігається:




Як правило, вихід 1,4-продукту зростає з підвищенням температури, а також при переході від хлору до йоду. Так, у процесі бромування при −80°С утворюється приблизно 80% 1,2-продукту, а при +40°С, навпаки, стільки ж 1,4-продукту. При кімнатній температурі співвідношення 1,2- і 1,4-адуктів реакції складає приблизно 34 : 66 % для бромування і 50 : 50 % для хлорування.

Пояснити наведені факти допомагає енергетичний профіль реакції (рис.11.4), з якого виходить, що продукт 1,2-приєднання утворюється



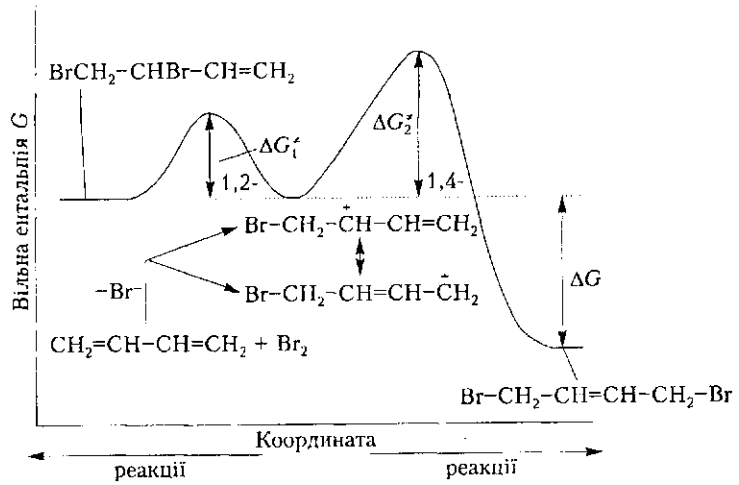
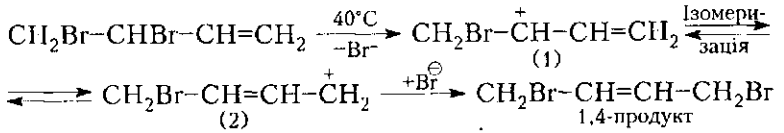



Рис. 11.4. Енергетична діаграма бромування 1,3-бутадієну.

з більшою швидкістю (для цього необхідна менша енергія активації $\Delta G_1^*$) і *кінетично контрольований* (гл. 5.4, рис. 5.13).

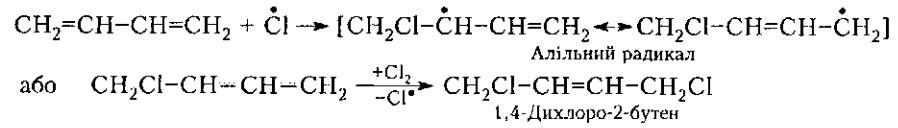
Але продукт 1,4-приєднання з енергією активації $\Delta G_2^*$ стабільніший (його вільна ентальпія на $\Delta G$ менша, ніж вільна ентальпія 1,2-продукту). Тому в умовах рівноважного процесу з часом або з підвищенням температури буде спостерігатися нагромадження в системі *термодинамічно контрольованого* 1,4-продукту. Відомо, що із зростанням температури збільшуються можливість дисоціації зв'язку C–Hal та ізомеризація алільних карбокатіонів:




Реакція галогенування спряжених дієнів – один з прикладів залежності виходу кінцевих продуктів реакції від типу контролю (умов) – кінетичного або термодинамічного.

Кінетичний контроль пов'язаний із швидкістю реакції, яка визначається енергією активації (вільною ентальпією активації) $\Delta G^*$, а термодинамічний контроль – із стабільністю сполуки і визначається вільною ентальпією сполуки $\Delta G$.

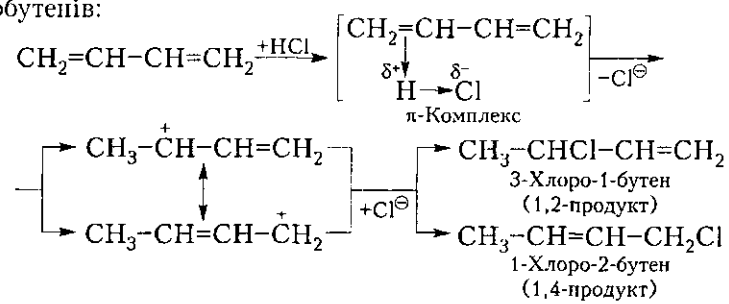
Приєднання галогенів за *радикальним механізмом* $A_R$ також проходить через стадію утворення проміжного алільного радикала з подвійною реакційною здатністю:




При цьому енергетично вигідніше утворення 1,4-продукту.

### 11.3.1.2. Приєднання галогеноводнів

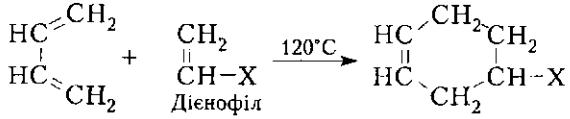
Алкадієни приєднують галогеноводні як за іонним, так і за радикальним механізмом аналогічно дії галогенів. При електрофільному приєднанні реакція починається з атаки електрофільним протоном $H^+$ подвійного зв'язку з утворенням нестійкого π-комплексу, який швидко переходить у спряжений карбокатіон алільного типу. Взаємодія хлорид-аніона $Cl^-$ з карбокатіоном викликає утворення двох ізомерних хлоробутенів:




При радикальному приєднанні галогеноводню утворюється головним чином 1,4-адукт.

## 11.3.2. Дієновий синтез

Дієновий синтез (реакція О. Дільса – К. Альдера, 1928 р.) – це приєднання спряжених *цис*-алкадієнів у 1,4-положенні до похідних алкенів або алкінів з утворенням циклічних сполук (реакції циклоприєднання). Такі похідні алкенів або алкінів називаються *дієнофілами*. Етилен вважається слабким дієнофілом, тому реакція з його участю відбувається у відносно жорстких умовах. Але при існуванні в молекулі етилену електроноакцепторних груп ($-NO_2$, $-CN$, $-COOH$ тощо) реакції дієнового синтезу проходять легко внаслідок підвищення електрофільності π-зв'язку під дією акцепторів:






Найпоширеніші дієнофіли: тетраціаноетилен $(NC)_2C=C(CN)_2$, кротоновий альдегід $CH_3–CH=CH–CHO$, малеїновий ангідрид  , акрилонітрил $CH_2=CH–CN$, акролеїн $CH_2=CH–CHO$ тощо.

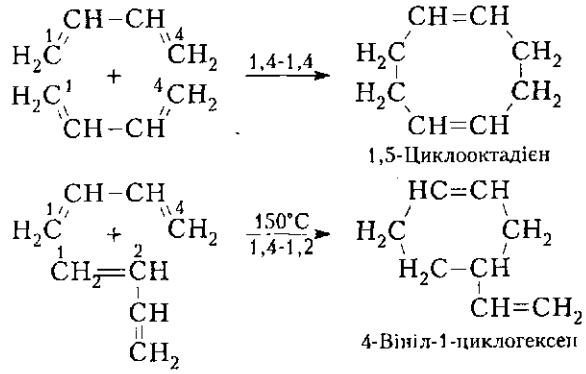
Дієнофілами виступають також похідні ацетилену, алену, сполуки з іншими подвійними зв'язками C=O, N=O, N=N.

Реакції Дільса – Альдера застосовуються як для синтезу природних органічних сполук, так і для аналізу спряжених дієнів. Наприклад, взаємодію дієнів з малеїновим ангідридом використовують для їх кількісного визначення, оскільки утворені адукти характеризуються індивідуальною температурою топлення:



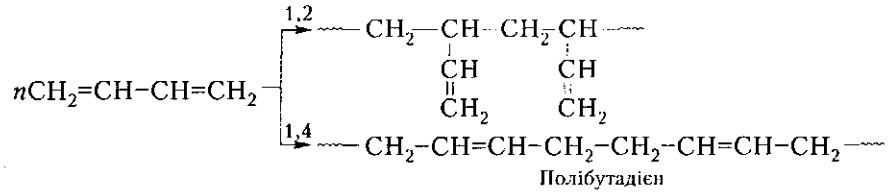

Ангідрид 1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти

Окремим випадком реакцій дієнового синтезу є взаємодія двох молекул (димеризація) 1,3-алкадієнів при нагріванні, які реагують в 1,2- і 1,4- (основний продукт) або в 1,4-положенні (вихід малий):




## 11.3.3. Полімеризація алкадієнів

1,3-Алкадієни полімеризуються за радикальним, аніонним, катіонним та аніон-радикальним механізмами (гл. 39). Залежно від типу реакції полімеризації та умов її проведення дієни реагують в 1,4- або 1,2-положенні. За реальних умов, особливо при радикальному механізмі, полімеризація відбувається одночасно в 1,2- і 1,4-положеннях, але переважає напрямок 1,4-приєднання:

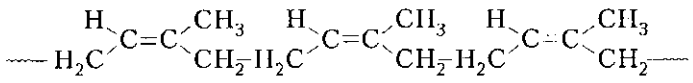



Полібутадієн

Продукти полімеризації спряжених дієнів називають синтетичними каучуками (СК).

Залежно від механізму реакції полімеризації процес ініціюють органічними пероксидами, лужними металами або металорганічними сполуками.

В окремих випадках при застосуванні каталізаторів Циглера – Натта ($Al(C_2H_5)_3$ і $TiCl_4$) або алкілпохідних літію, натрію одержують стереорегулярні полідієни. Так, з ізопрену утворюється *цис*-1,4-поліізопрен – аналог натурального каучуку *цис*-конфігурації:



цис-1,4-Поліізопрен

Існуючи дієнові каучуки поділяються на натуральні і синтетичні. Натуральний каучук (НК) – природний ненасичений стереорегулярний полімер ізопрену в *цис*-формі з молекулярною масою від 15 000 до 500 000, який добувається з соку тропічних дерев (гевея бразильська та ін.).

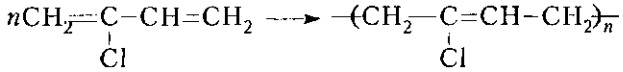
У природі існує також *транс*-1,4-поліізопрен, що називається гутаперчею, механічні властивості якого гірші порівняно з *цис*-1,4-поліізопреном.

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

**Бутадієнові каучуки** (СКБ – синтетичні каучуки бутадієнові) отримують з 1,3-бутадієну в присутності пероксидних ініціаторів або каталізаторів аніонної полімеризації. Відомі СКБ з *цис*-1,4-, *транс*-1,4- та 1,2-будовою. Це каучуки загального призначення.

**Ізопреновий каучук** (СКІ) одержують полімеризацією ізопрену в присутності елементорганічних сполук літію, ванадію, каталізаторів Циглера – Натта тощо. За своїми властивостями каучук не поступається натуральному.

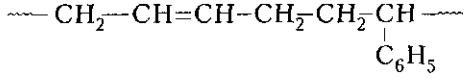
**Хлоропреновий каучук** (наїрит, неопрен) отримують радикальною полімеризацією хлоропрену:





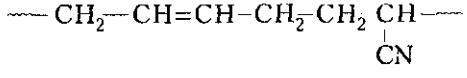

З синтетичних каучуків значне практичне застосування мають кополімери (співполімери) 1,3-алкадієнів з іншими вінільними мономерами.

**Бутадієнстирольні каучуки** (БСК) одержують спільною полімеризацією 1,3-бутадієну і стиролу. Такі каучуки мають будову макроланцюга:

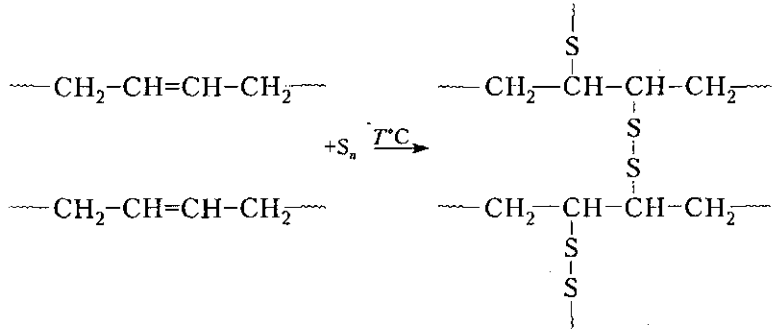



і містять зв'язаний стирол у кількості від 20 до 60% залежно від початкової концентрації.

**Бутадієннітрильний каучук** (БНК) одержують спільною полімеризацією 1,3-бутадієну та акрилонітрилу, він містить до 40% зв'язаного акрилонітрилу:




Важливе технічне значення належить процесу вулканізації каучуків (перетворення їх у гуми). Суть вулканізації полягає у виникненні нових поперечних (місткових, найчастіше ковалентних) зв'язків між полімерними макромолекулами. Вулканізацію здійснюють, як правило, сіркою та іншими сполуками (пероксидами, азосполуками тощо):




Гуми, на відміну від каучуків, не розчиняються в органічних розчинниках, проявляють меншу еластичність та більшу механічну міцність.

**Ізольовані алкадієни.** За своїми властивостями сполуки з ізольованими подвійними зв'язками, на відміну від кумульованих і спряжених алкадієнів, у цілому нагадують алкени, оскільки для тих і других р-зв'язки не справляють впливу одні на одних.

# Глава 12. Алкіни

Алкінами, або ацетиленовими вуглеводнями, називаються сполуки, які містять один або більше потрійних зв'язків −C≡C−. Алкіни з одним таким зв'язком утворюють гомологічний ряд загальної формули $C_nH_{2n-2}$, родоначальником ряду є ацетилен HC≡CH.

За номенклатурою IUPAC алкіни називають, заміпюючи в алканах закінчення *-ан* на *-ин* (*ін*) (табл. 12.1). Головний вуглецевий ланцюг повинен включати потрійний зв'язок, навіть якщо він не найдовший. Нумерацію ланцюга починають з того кінця, ближче до якого знаходиться потрійний C≡C-зв'язок. За раціональною номенклатурою алкіни називають як похідні ацетилену. Назви залишків алкінів утворюють *шляхом додавання закінчення -іл до назви* вуглеводню:

| | |
|---|---|
| $CH{\equiv}C-$ | етиніл (застосовується й ацетиленіл) |
| $CH_3-C{\equiv}C-$ | 1-пропініл |
| $CH{\equiv}C-CH_2-$ | 2-пропініл (пропаргіл) |
| $CH_3-C{\equiv}C-CH_2-$ | 2-бутиніл |

Ізомеризація алкінів пов'язана з положенням потрійного зв'язку та розгалуженням вуглеводневого ланцюга. Загальна кількість ізомерів для алкінів більша, ніж для відповідних алканів, але менша порівняно з алкенами.

## 12.1. Методи одержання

Ацетилен широко застосовується в промисловому синтезі, його виробляють у значних кількостях.

### 12.1.1. Промислові методи одержання

**Карбідний метод.** Метод добування ацетилену з карбіду кальцію, започаткований Ф. Велером 1862 р., набув промислового значення після розробки відповідної технології. Шляхом випалу вапняку та його спікання з вугіллям (коксом) при 2000°C, утворюється карбід кальцію $CaC_2$, який гідролізують до ацетилену:



Таблиця 12.1. **Назви алкінів та деякі їх властивості**

| Формула | Номенклатура | | $T_{кип.}$, °C | Густина, $\rho^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| | IUPAC | Раціональна | | |
| HC≡CH | Етин | Ацетилен | −83,6 | 0,565* |
| $CH_3-C{\equiv}CH$ | Пропін | Метилацетилен | −23,3 | 0,670* |
| $CH_3-CH_2-C{\equiv}CH$ | 1-Бутин | Етилацетилен | 8,5 | 0,678 (0°C) |
| $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$ | 2-Бутин | Диметилацетилен | 27,0 | 0,691 |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-C{\equiv}CH$ | 3-Метил-1-бутин | Ізопропілацетилен | 28,0 | 0,665 |
| HC≡C−C≡CH | 1,3-Бутадіїн | Діацетилен | 10,0 | 0,736 |
| HC≡C−$CH_2$−$CH_2$−C≡CH | 1,5-Гексадіїн | Дипропаргіл | 85,4 | 0,805 |

* При температурі кипіння.

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2$$
$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$
$$CaC_2 + 2HOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

З карбіду магнію $Mg_2C_3$ аналогічно утворюються пропін і частково ален:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow CH_3-C{\equiv}CH + 2Mg(OH)_2$$

Наведений метод потребує значних енергетичних затрат, що не завжди вигідно.

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

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

Перспективним методом є окиснювальний піроліз або електрокрекінг метану з виходом ацетилену до 15%:

$$4CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500^\circ C} HC{\equiv}CH + 2CO + 7H_2$$

Набуває промислового значення піроліз вуглеводневої сировини (бензину, гасу) при 1200–1500°С, який проходить легше, ніж піроліз метану:

$$\underset{\text{Гексан}}{C_6H_{14}} \longrightarrow 3CH{\equiv}CH + 4H_2$$

Крім того, ацетилен доцільно добувати як побічний продукт піролізу нафтових фракцій у процесі одержання етилену (до 20 кг ацетилену на 1 т етилену). Тільки одна потужна установка піролізу в рік при добуванні етилену утворює до 6 тис. т ацетилену. Тепер його гідрують до етилену, але перспективнішим є його виділення як кінцевого продукту.

### 12.1.2. Лабораторні методи одержання

Існують численні лабораторні методи синтезу алкінів. Розглянемо найважливіші з них.

**1. Відщеплення галогеноводню від дигалогеналканів або галогеналкенів (дегідрогалогенування).** При підвищених температурах у присутності спиртових розчинів концентрованого лугу або інших сильних основ (алкоголятів, амідів натрію) утворюються алкіни як з вицинальних, так і гемінальних дигалогеналканів (В. Савич):

$$\underset{\substack{\text{Br}\quad\text{Br}\\ \text{Вицинальний}}}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow[-HBr]{\text{KOH (спиртовий)}} \underset{\text{Br}}{CH_2{=}CH} \xrightarrow[-HBr]{\text{KOH}} HC{\equiv}CH$$

$$\underset{\text{Гемінальний}}{CH_3{-}CH_2{-}CHBr_2} \xrightarrow[-HBr]{\text{KOH (спиртовий)}} CH_3{-}CH{=}CHBr \xrightarrow[-HBr]{\text{KOH}} CH_3{-}C{\equiv}CH$$

При цьому вицинальний 1,2-диброметан добувають найчастіше бромуванням етилену.

**2. Реакції алкілювання.** Атоми водню в ацетилені заміщуються атомами металів з утворенням ацетиленідів, які при дії алкілгалогенідів перетворюються у відповідні алкіни:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} \underset{\text{Ацетиленід натрію}}{HC{\equiv}C{-}Na} \quad \text{або} \quad HC{\equiv}\overset{\ominus}{C}{:}\overset{+}{Na}$$

$$HC{\equiv}\overset{\ominus}{C}{:}\overset{+}{Na} + \overset{\delta-}{Br}{-}\overset{\delta+}{CH_3} \xrightarrow{-NaBr} HC{\equiv}C{-}CH_3$$

Застосування реактивів Гріньяра дозволяє отримувати алкіни (Ж. Йоцич, 1902 р.) з утворенням проміжних комплексів Йоцича (алкінілмагнійгалогенідів):



$$HC{\equiv}\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{H} + \underset{\substack{\text{Реактив}\\ \text{Гріньяра}}}{\overset{\delta-}{CH_3}{-}\overset{\delta+}{MgI}} \xrightarrow{-CH_4} \underset{\substack{\text{Комплекс}\\ \text{Йоцича}}}{HC{\equiv}\overset{-}{C}{-}\overset{+}{MgI}} \xrightarrow[-MgIBr]{\overset{\delta+}{+CH_3}\overset{\delta-}{Br}} HC{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{+CH_3MgI}$$

$$\rightarrow \overset{+}{I}Mg{-}\overset{-}{C}{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[-MgI_2]{\overset{\delta+}{+CH_3}\overset{\delta-}{CH_2}I} \underset{\text{2-Пентин}}{CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3}$$

## 12.2. Фізичні властивості

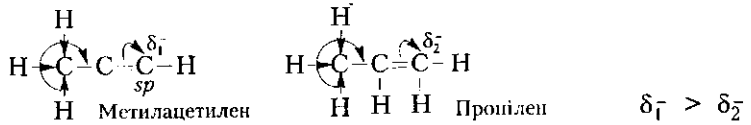
Алкіни $C_2$–$C_4$ – це гази, $C_5$–$C_{16}$ – рідини, а від $C_{17}$ – тверді речовини. Їх фізичні властивості подібні до властивостей алканів і алкенів. Значення густини і особливо показника заломлення (молекулярної рефракції $M_R$) для алкінів значно вищі, ніж для алкенів і алканів.

В УФ-спектрах алкіни, як і алкени, прозорі і поглинають промені при 175–190 нм (табл. 7.2).

В ІЧ-спектрах валентним коливанням ν ацетиленового С≡С-зв'язку відповідають смуги при 2100–2250 $см^{-1}$ і $\nu_{C-H}$ – при 3260–3330 $см^{-1}$ (табл. 7.3).

У спектрах ПМР хімічний зсув ≡С–Н дорівнює 2,3–3,0 м.ч. (табл. 7.4).

Молекула ацетилену неполярна, але у разі вступу однієї метильної групи виникає дипольний момент 0,75 D, який перевищує дипольний момент пропілену $CH_3{-}CH{=}CH_2$ 0,35 D. Алкільні групи поляризують потрійний зв'язок більшою мірою, ніж подвійний. Крайній атом вуглецю С≡С-зв'язку в метилацетилені має негативніший заряд порівняно з аналогічним для пропілену:




$$\delta_1^- > \delta_2^-$$

## 12.3. Хімічні властивості

Особливості будови потрійного зв'язку та його характеристики наведені в гл. 2.2.4 (рис. 2.17, 2.25, табл. 2.2 і 2.4). Нагадаємо, що ацетилен $\overset{180°}{H{-}C{\equiv}C{-}H}$ ($sp$ σ+2π) характеризується лінійною будовою, довжина зв'язку С≡С 0,120 нм і значно коротша, ніж довжина зв'язків С–С для алкану і С=С для алкену. π-Електронна густина потрійного зв'язку ацетилену поляризується важче порівняно з подвійним зв'язком етилену та алкілацетиленів. Електронегативність атома вуглецю в *sp*-

гібридизованому стані вища, ніж у $sp^2$-гібридизованому стані. Внаслідок цього π-електрони потрійного зв'язку ацетилену більш стягнуті до середини молекули і менш рухливі, сильніше утримуються атомами вуглецю, ніж біля подвійного C=C-зв'язку. На це вказують значення енергії іонізації (ЕІ), яка для ацетилену $C_2H_2$ складає 11,4 еВ, а для етилену $C_2H_4$ 10,5 еВ. Отже, електрони на ВЗМО в ацетилені зв'язані з атомами вуглецю міцніше, ніж в етилені. Тому *алкіни проявляють меншу здатність до реакцій електрофільного приєднання* $A_E$ порівняно з алкенами. Зовні ядер вуглецю з потрійним зв'язком існує деякий дефіцит електронної густини, яка зміщена до центра C≡C-зв'язку. Внаслідок такого зміщення *алкіни вступають в реакції нуклеофільного приєднання* $A_N$, на відміну від алкенів, для яких подібного електронного зміщення не існує.

Крім того, значення електронегативності атома вуглецю в різних станах гібридизації свідчать, що зовнішні електрони найміцніше утримуються ядрами вуглецю з *sp*-характером гібридизації. Завдяки цьому зв'язок ≡C:H поляризується при зміщенні електронної густини пари електронів до атома вуглецю. Так, дипольний момент μ зв'язку ≡C–H в алкінах дорівнює вже 1,05 D порівняно з 0,63 D C–H-зв'язку для етилену. При цьому атом водню набуває часткового позитивного заряду $\equiv C^{\delta-}\leftarrow H^{\delta+}$ і стає здатним до дисоціації з утворенням протона $H^+$, що надає змогу віднести алкіни з термінальним (крайнім) атомом водню до CH-кислот (гл. 6.1.1). Так, показник кислотності $pK_a$ ацетилену 25, а для етилену лише 44. Показник $pK_a$ для води 15,74.

Таким чином, унаслідок особливостей будови потрійного зв'язку для алкінів характерні реакції приєднання, окиснення, полімеризації, ізомеризації та заміщення за "кислим" атомом водню.

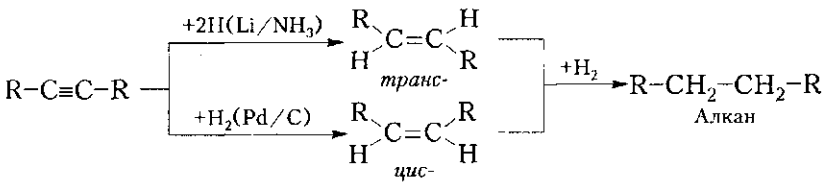
## 12.3.1. Реакції приєднання

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

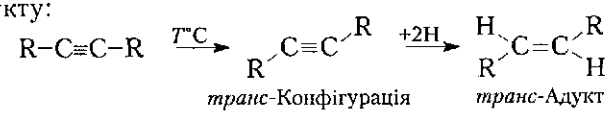
### 12.3.1.1. Гідрування

Приєднання водню до C≡C-зв'язку проходить у присутності каталізаторів, залежно від природи яких утворюються *цис-* або *транс*-продукти. Такий процес називається стереоселективним гідруванням. Лужні метали Li, K, Na у рідкому аміаку сприяють утворенню *транс*-продуктів, а при гідруванні в присутності Pd на вуглецю або Pd з домішками Pb, Fe, нітриду бору NB отримуються *цис*-продукти:





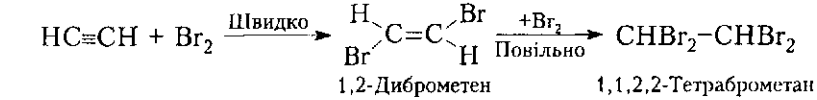

Утворення *транс*-адукту пояснюють тим, що в процесі реакції молекула алкіну з основного стану переходить у збуджений, при якому лінійна конфігурація сполуки деформується в нелінійну *транс*-конфігурацію. Така конфігурація сприяє виникненню кінцевого *транс*-адукту:




### 12.3.1.2. Електрофільне приєднання

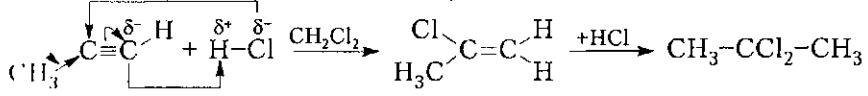
До основних реакцій електрофільного приєднання в першу чергу відносяться реакції галогенування і гідрогалогенування.

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

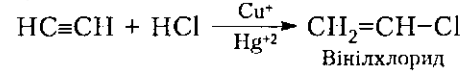



Хлорування частіше проводять у розчинниках з метою уникнути вибуху, оскільки ацетилен згоряє, тобто окиснюється, в атмосфері хлору за радикально-ланцюговим механізмом.

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



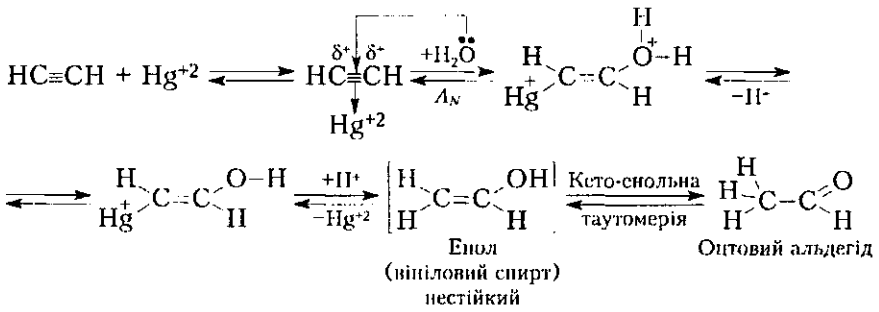

Найпростіша реакція даного типу була основою першого промислового методу добування вінілхлориду з ацетилену:



### 12.3.1.3. Нуклеофільне приєднання

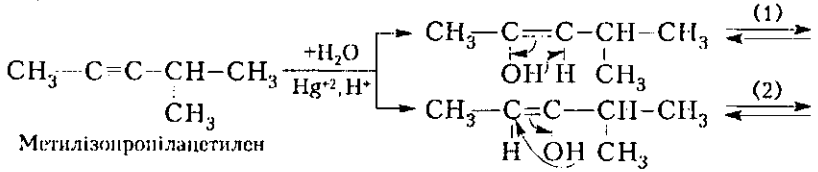
Приєднання нуклеофільних реагентів (води, спиртів, аніонів кислот) відбувається в присутності таких каталізаторів, як солі купруму (I) або меркурію (II). При цьому здебільшого роль каталізатора полягає в активації потрійного зв'язку завдяки утворенню π-комплексів між C≡C-зв'язком та іоном металу.

**1. Гідратація алкінів** (М. Кучеров, 1881 р.). Ацетилен при гідратації утворює оцтовий альдегід, решта алкінів – кетони. Реакцію проводять у присутності 10%-ної $H_2SO_4$ і 5%-го сульфату меркурію (II). Незважаючи на те, що механізм реакції до кінця не вивчений, можна простежити основні її етапи:

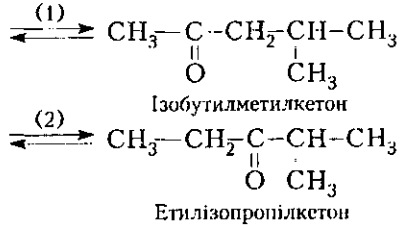



Процес починається утворенням π-комплексу між потрійним зв'язком та іоном металу. Далі нуклеофіл $H_2\ddot{O}$ атакує активований потрійний зв'язок з утворенням ряду проміжних інтермедіатів, включаючи енол, схильний до кето-енольної таутомерії (гл. 4.1) з утворенням кінцевої карбонільної сполуки.

З термінальних алкінів R–C≡C–H при гідратації одержують майже завжди метилкетони $R–CO–CH_3$, а з двозаміщених R–C≡C–R′ (R і R′ – різні за будовою алкіли) – кетони, утворення яких підпорядковується такій тенденції: для первинного R ($CH_3$– або $CH_3CH_2$–) і вторинного або третинного R′ ($–CH(CH_3)_2$ або $–C(CH_3)_3$) карбонільна група C=O утворюється здебільшого в α-положенні до вторинного або третинного атома вуглецю алкілу R . Так, при гідратації метилізопропілацетилену в реакційній суміші буде переважати етилізопропілкетон порівняно з ізобутилметилкетоном:



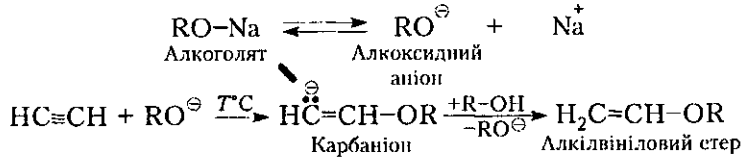


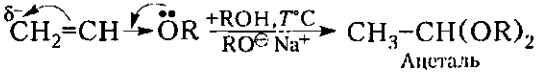

**2. Приєднання спиртів.** Спирти взаємодіють з алкінами у присутності алкоксидів лужних металів, чи алкоголятів, солей міді, ртуті:




Механізм реакції $A_N$ полягає в приєднанні нуклеофільного алкоксидного аніона до потрійного зв'язку з утворенням карбаніона, який при відщепленні протона від іншої молекули спирту перетворюється у відповідний алкілвініловий етер:

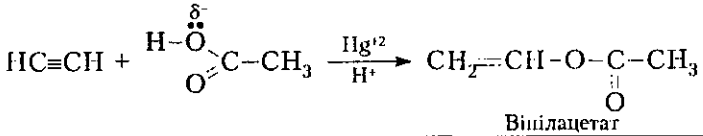



У разі приєднання ще однієї молекули спирту до ненасиченого етеру утворюються ацеталі:




Швидкість реакції приєднання спиртів до C≡C-зв'язку при переході від первинних спиртів до третинних зменшується.

**3. Приєднання кислот.** Каталізаторами приєднання кислот виступають солі ртуті (II), міді (I), кислоти Льюїса тощо:




При взаємодії ацетилену з оцтовою кислотою утворюється вінільний мономер вінілацетат, або вініловий етер оцтової кислоти, який широко

***Вінільні мономери — сполуки загальної формули $CH_2$=CHX, які здатні вступати в реакцію полімеризації.***

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

Вінілацилові естери, подібно до відповідних естерів, здатні ще приєднувати карбонові кислоти з утворенням гемінальних діестерів (ацилалів):

$$CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 \xrightarrow{+CH_3COOH} \underset{\text{Ацилаль}}{CH_3{-}CH(OCOCH_3)_2}$$

Шляхом приєднання ціанідної кислоти одержують інший важливий вінільний мономер нітрил акрилової кислоти (акрилонітрил):

$$HC{\equiv}CH + H{-}CN \xrightarrow{Cu^{+2}} \underset{\text{Акрилонітрил}}{CH_2{=}CH{-}CN}$$

Наведені реакції є реакціями вінілування. За їх допомогою одержують вінільні мономери при взаємодії ацетилену із сполуками загальної формули H–X з "кислим" (рухливим) атомом водню.

***Реакція вінілування — утворення вінільних мономерів з ацетилену шляхом приєднання протоновмісних сполук HX.***

### 12.3.1.4. Приєднання альдегідів і кетонів

Приєднання карбонільних сполук до алкінів служить методом синтезу ненасичених спиртів. Так, мурашиний альдегід утворює відповідні первинні спирти та гліколі (реакція Реппе, гл. 11.1.2), а ацетон – третинні спирти (реакція Фаворського, гл. 11.1.2):

$$CH{\equiv}\overset{\delta^-\ \delta^+}{C}{-}H + \underset{H}{\overset{H}{\diagdown}}\overset{\delta^+}{C}{=}\overset{\delta^-}{O} \xrightarrow[\text{затор}]{\text{Каталі-}} \underset{\text{Пропаргіловий спирт}}{CH{\equiv}C{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow{+H_2C=O} HO{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$$

2-Бутин-1,4-діол

$$CH{\equiv}\overset{\delta^-\ \delta^+}{C}{-}H + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\diagdown}}\overset{\delta^+}{C}{=}\overset{\delta^-}{O} \xrightarrow[\text{або етер}]{KOH\ \text{сухе}} \underset{\text{(спирт Фаворського)}}{\overset{4}{C}H{\equiv}\overset{3}{C}{-}\overset{2}{\underset{1}{C}}(CH_3)_2{-}OH}$$

2-Метил-3-бутин-2-ол

### 12.3.2. Реакції окиснення

Алкіни окиснюються не так легко, як алкени. Сильні окисники ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CrO_3$ в кислому середовищі, озон), подібно до алкенів, викликають розщеплення потрійного зв'язку з утворенням карбонових кислот:



$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow{[O]} 2R{-}C(=O){-}OH$$

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

$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow[[O]]{RuO_4} \underset{\text{Дикетон}}{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R}$$

При окисненні молекулярним киснем без каталізаторів реакція проходить по C–H-зв'язку в β-положенні відносно потрійного зв'язку з утворенням гідропероксидів аналогічно алкенам:

$$R{-}C{\equiv}\overset{\alpha}{C}{-}\overset{\beta}{CH_2}{-}H \xrightarrow{+O_2} \underset{\text{Гідропероксид}}{R{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}OOH}$$

### 12.3.3. Полімеризація алкінів

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

**Димеризація.** Ацетилен у присутності $Cu_2Cl_2$ в кислому середовищі утворює вінілацетилен (Ю. Ньюленд, 1931 р.). Як побічний продукт при цьому одержують реакційноздатний дивінілацетилен (1,5-гексадієн-3-ін):

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{Вінілацетилен}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH}$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{Дивінілацетилен}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

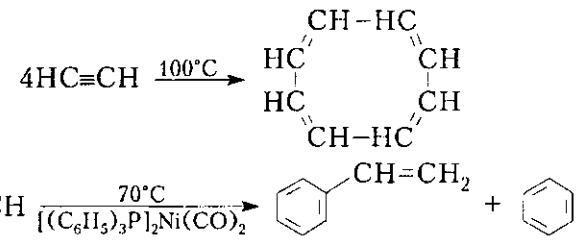
**Циклоолігомеризація.** Циклоолігомеризація ацетилену з утворенням бензолу вперше здійснена М. Бертло 1866 р. при довготривалому нагріванні (500°C) ацетилену у фарфоровій посудині.

Пізніше М. Зелінський вдосконалив даний метод:

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Активоване вугілля}]{450^\circ C} \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6}$$

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

При застосуванні каталізатора $Ni(CN)_2$ Реппе 1949 р. отримав 1,3,5,7-циклооктатетраєн з виходом до 70%, а застосовуючи дикарбоніл(трифенілфосфін)нікель, – бензол (до 90%) і стирол (до 10%):



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

$$n\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \underset{\text{Поліен}}{\text{-(CH=CH)-}_n}$$

У присутності солей міді (I) та окисника ацетилен полімеризується з утворенням поліацетилену – карбіну. Вважають, що карбін є третьою алотропною видозміною вуглецю поряд з алмазом і графітом, якому приписують кумульовану будову макромолекул ...C=C=C=C...:

$$n\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[[O]]{Cu^{+}} \underset{\text{Карбін}}{\text{H-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-H}} \quad \text{або} \quad \text{-(C=C)-}_n$$

## 12.3.4. Ізомеризація алкінів

У присутності лужних металів потрійний зв'язок в алкінах переміщується на кінець молекули через стадію утворення проміжних аленів. І навпаки, при дії спиртових розчинів лугу відбувається переміщення потрійного зв'язку до середини молекули (О. Фаворський):

$$\underset{\text{1-Бутин}}{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}} \underset{\text{Na}}{\overset{\text{RONa}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{2-Бутин}}{\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3}$$

$$\text{або } \underset{\text{1-Бутин}}{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}} \underset{\text{KNH}_2}{\overset{\text{RONa}}{\rightleftharpoons}} \underset{\substack{\text{Метилален}\\(1,2\text{-бутадієн})}}{\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2} \underset{\text{Na}}{\overset{\text{RONa}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{2-Бутин}}{\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3}$$

## 12.3.5. Реакції заміщення

Ацетиленові вуглеводні відносно легко вступають у реакції заміщення, на відміну від алкенів, чому сприяє "кислий" характер атома водню біля потрійного зв'язку.



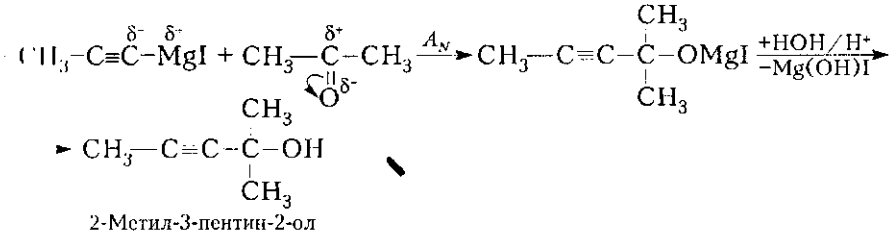
**Реакції металування.** Завдяки великій поляризації C–H-зв'язку алкіни здатні реагувати з багатьма металами з утворенням ацетиленідів (реакції $S_E$) (див. методи одержання алкінів):

> *Металування – реакція введення атома металу до сполуки.*

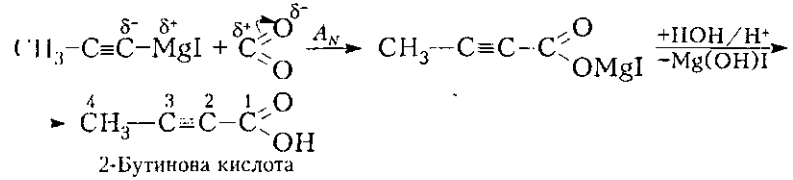
$$\text{CH}\equiv\text{CH} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Ацетиленід}\\\text{аргентуму}}}{\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ag}} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$$

Як правило, ацетиленіди d-металів – нестійкі сполуки і вибухають від струсу.

Ацетиленіди вступають у реакції нуклеофільного приєднання з альдегідами, кетонами, $CO_2$, галогенопохідними, утворюючи спирти, кислоти. Найчастіше використовується для цього ацетиленід у вигляді комплексу Йоцича, метод одержання якого наведено вище:



2-Метил-3-пентин-2-ол



2-Бутинова кислота

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

$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\text{Br}_2 + \text{NaOH}} \underset{\text{Брометин}}{\text{Br-C}\equiv\text{CH}} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\text{Br}_2 + \text{NaOH}} \underset{\text{Диброметин}}{\text{Br-C}\equiv\text{C-Br}}$$

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

Слід зазначити, що завдяки високій реакційній здатності ацетилену на його основі синтезовано значну кількість різноманітних органічних сполук. Він не втратив своєї актуальності і сьогодні, незважаючи на широке використання як сировини продуктів переробки нафти.

### 12.4. Практичне застосування

Нижче наведено існуючі шляхи застосування ацетилену (рис. 12.1).

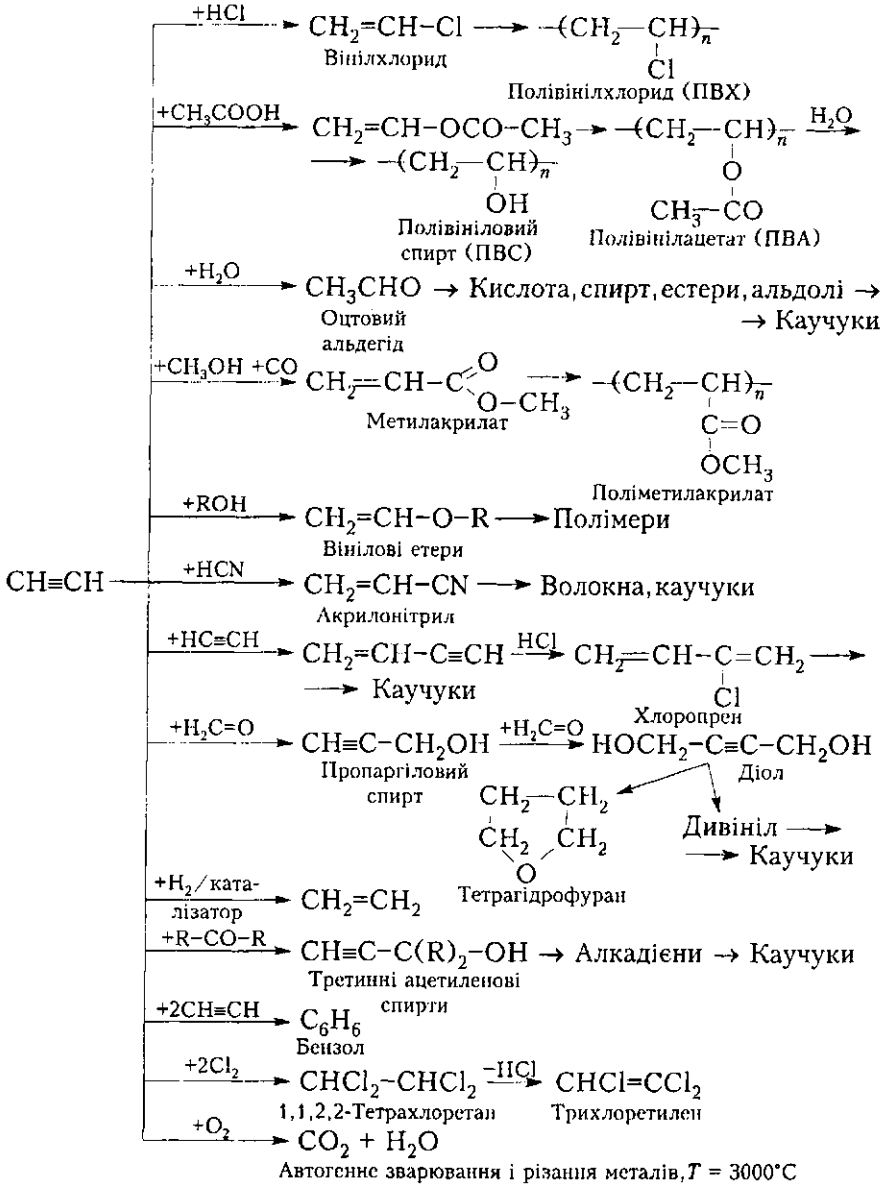



Рис. 12.1. Схеми промислового використання ацетилену.

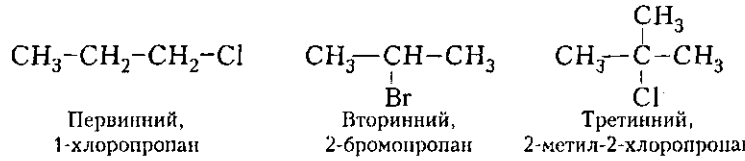
# РОЗДІЛ Б. Функціональні похідні аліфатичних вуглеводнів

## Глава 13. Галагенопохідні

Галогенопохідними вуглеводнів називаються сполуки, в яких один або більше атомів водню заміщені атомом (атомами) галогену. В основу їх класифікації покладений поділ на моногалогенопохідні з одним атомом галогену і полігалогенопохідні з двома або більшою кількістю атомів галогену. У свою чергу, кожна з цих двох груп поділяється на насичені та ненасичені. Тому доцільно їх розглядати як похідні насичених і ненасичених вуглеводнів.

### 13.1. Моногалогенопохідні алканів

Загальна формула насичених моногалогенопохідних $C_nH_{2n+1}Hal$. Атом галогену може знаходитися біля первинного, вторинного і третинного атома вуглецю. Тому розрізняють первинні, вторинні і третинні галогеналкани, або галогеналкіли:




Назву галогеналканів за номенклатурою IUPAC утворюють у першу чергу за замісниковим принципом та в окремих випадках за радикально-функціональним (гл. 8.2, табл. 8.3). За першим варіантом до назви алкану додають у вигляді префікса назву галогена *хлоро-*, *бромо-* тощо і цифрою показують його положення (табл. 13.1) Атоми вуглецю в найдовшому ланцюгу нумерують таким чином, щоб менший локант отримав замісник, який у назві позначається першим за алфавітом. Галогени вважаються другорядними замісниками (табл. 8.3) порівняно з іншими (табл. 8.2).

За другим варіантом до назви алкільного залишка додають закінчення *-хлорид*, *-бромід* тощо, наприклад:

| $CH_3Cl$ | $CH_3CH_2I$ | $(CH_3)_3C-F$ |
|---|---|---|
| Метилхлорид | Етиліодид | *трет*-Бутилфлуорид |

За радикально-функціональною номенклатурою IUPAC назву галогену також дозволяється наводити в прикметниковій формі перед назвою вуглеводневого радикала, наприклад флуористий метил $CH_3F$, хлористий етил $C_2H_5Cl$ тощо.

Крім того, збереглася низка емпіричних назв: хлороформ $CHCl_3$, бромоформ $CHBr_3$, флуороформ $CHF_3$, чотирихлористий вуглець $CCl_4$, дихлорокарбен $:CCl_2$.

### 13.1.1. Методи одержання

Галогенопохідні одержують безпосередньо галогенуванням алканів, приєднанням галогенів або галогеноводнів до алкенів і алкінів, заміщенням функціональних груп галогенами, з солей карбонових кислот тощо.

Таблиця 13.1. **Моногалогенопохідні алканів**

| Сполука | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна |
| $CH_3Cl$ | Хлорометан | Метилхлорид |
| $CH_3CH_2Br$ | Бромстан | Етилбромід |
| $\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2Cl$ | 1-Хлоропропан | Пропілхлорид |
| $\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H(Cl)\overset{1}{C}H_3$ | 2-Хлоропропан | Ізопропілхлорид |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ | 1-Бромобутан | Бутилбромід |
| $\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H(CH_3)\overset{1}{C}H_2Cl$ | 2-Метил-1-хлоропропан | Ізобутилхлорид |
| $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H(CH_3)\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H(Cl)\overset{5}{C}H_3$ | 2-Метил-4-хлоропентан | Метилізобутилхлорометан* |
| $\overset{5}{C}H_3\overset{4}{C}H(CH_3)\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(Br)\overset{1}{C}H_3$ | 2-Бромо-4-метилпентан | Метилізобутилбромометан* |

* Раціональна номенклатура.



**1. Галогенування алканів** викладено в гл. 9.4.1.1. При відносно невеликих температурах найлегше заміщується водневий атом біля третинного атома вуглецю, важче біля вторинного, особливо для бромування.

**2. Приєднання галогенів і галогеноводнів** до алкенів, алкадієнів, алкінів відбувається за різними механізмами залежно від умов реакції з утворенням моно- або полігалогенопохідних. Відповідний матеріал викладений в главах 10.3.1(2), 10.3.1(3), 11.3.1.1, 11.3.1.2, 12.3.1.2(1) і 12.3.1.2(2).

**3. Заміщення функціональних груп галогенами.** Галогеном можна заміщати найчастіше гідроксильну групу в спиртах, використовуючи для цього широке коло галогенуючих реагентів ($PCl_5$, $PBr_3$, $PCl_3$, $P+I_2$, $SF_4$, тіонілхлорид $SOCl_2$, сульфурилхлорид $SO_2Cl_2$ тощо).

*Дія галогеноводню* відбувається в кислому середовищі при його долаванні, при застосуванні сполук, з яких він утворюється в реакційному середовищі (*in statu nascendi*), або в присутності кислот Льюїса:

$$CH_3OH + HCl \xrightarrow{H^+} CH_3Cl + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2Br + KHSO_4 + H_2O$$

$$\text{або } KBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

$$C_2H_5OH + HBr \xrightarrow{H^+} C_2H_5Br + H_2O$$

*Дія галогенідів фосфору* або *суміші фосфору з галогеном.* Галогеніди фосфору вважаються одними з найефективніших галогенуючих реагентів. Але часто процес галогенування проходить задовільно при використанні суміші фосфору і брому або йоду:

$$CH_3OH + PCl_5 \rightarrow CH_3Cl + POCl_3 + HCl$$

$$\text{або } 3C_2H_5OH + PBr_3 \rightarrow 3C_2H_5Br + H_3PO_3$$

*Дія тіонілхлориду.* Застосування $SOCl_2$ зручне тим, що всі побічні продукти реакції – гази, які легко вилучаються при нагріванні:

$$R-OH + Cl-SO-Cl \rightarrow \underset{\text{Алкілхлоросульфіт}}{RO-SO-Cl} + HCl$$

$$RO-SO-Cl \rightarrow SO_2 + R-Cl$$

*Заміщення одного галогену іншим.* Дана реакція застосовується, як правило, для синтезу йодо- і флуоропохідних, для чого використовують солі NaI, $CoF_3$, $SbF_3$, $HgF_2$, AgF тощо (гл. 9.4.1.1):

$$3C_2H_5Br + SbF_3 \longrightarrow 3C_2H_5F + SbBr_3$$

$$\text{або } R-Cl + NaI \xrightarrow{\text{Ацетон}} R-I + NaCl$$

(Реакція Фінкельштайна, гл. 9.4.1.1)

*Галогенування солей карбонових кислот (реакція Х. Хунсдиккера)* полягає в проведенні декарбоксилювання срібних солей карбонових кислот у безводному середовищі в присутності галогену:

$$CF_3-C(=O)-OAg + I_2 \longrightarrow CF_3I + CO_2 + AgI$$

Срібна сіль трифлуороцтової кислоти — Йодотрифлуорометан

Реакція проходить через стадію утворення проміжного трифлуорацетилгіпойодиту $CF_3-COOI$, який гомолітично декарбоксилюється з утворенням галогенопохідного.

### 13.1.2. Фізичні властивості

Фізичні властивості галогеналканів визначаються природою галогену і структурою вуглецевого залишку. Це гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену і молекулярної маси алкільної групи зростають температура кипіння і густина. У воді моногалогенопохідні алканів не розчиняються, а їх густина часто більше одиниці.

Енергія зв'язку C–Hal залежить від природи галогену і в ряду F, Cl, Br, I зі збільшенням їх радіусів зменшується: відповідно 441, 330, 277 і 230 кДж/моль (табл. 2.4).

Моногалогенопохідні алканів мають досить високі значення дипольних моментів від 1,60 для $H_3C-I$ до 1,83 D для $H_3C-F$. Висока полярність зв'язку C–Hal зумовлена зміщенням пари його електронів до електронегативного галогену (проявлення *–I*-ефекту):

$$R-\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{Hal}$$

Унаслідок зміщення електронної густини до галогену на суміжному з ним атомі вуглецю виникає частковий позитивний заряд, точніше цей заряд виникає на атомному ядрі вуглецю, який не повністю компенсований орбітальними електронами. Такий заряд визначає *електрофільний характер і високу реакційну здатність галогеналкілів при взаємодії з нуклеофільними реагентами* в реакціях нуклеофільного заміщення $S_N$ і відщеплення *E*, на відміну від алканів. Тому галогеналкіли називають *алкілюючими агентами* R–Hal.

Поляризовність зв'язку C–Hal зростає від флуору до йоду.

В ІЧ-спектрах смуги валентних коливань $\nu_{C-Hal}$ середньої інтенсивності існують у діапазоні для хлору 850–550 $см^{-1}$, брому 700–500 $см^{-1}$ та йоду 600–500 $см^{-1}$ (табл. 7.3). Смуги $\nu_{C-F}$ у діапазоні 1400–730 $см^{-1}$ попадають до ділянки валентних коливань зв'язку C–C і практично не піддаються визначенню.

***Алкілюючі агенти — сполуки, за допомогою яких вводять алкільні групи в молекули інших речовин.***



В УФ-спектрах галогеналкани, здатні до $n\rightarrow\sigma^*$-переходів, проявляються для хлору при 175 нм, для брому при 210 нм (табл. 7.2).

У ПМР-спектрах перехід від фрагмента $CH_3$–Hal до $-CH_2$–Hal і CH–Hal зміщує сигнали їх протонів у бік слабкого поля (табл. 7.4) і проявляються в діапазоні 2,2–4,2 м. ч.

### 13.1.3. Хімічні властивості

Галогеналканам внаслідок високої полярності зв'язку C–Hal властива значна реакційна здатність у першу чергу в реакціях нуклеофільного заміщення і відщеплення, причому найбільшу реакційну властивість проявляють йодалкани, для яких енергія зв'язку C–I найменша (табл. 2.4).

#### 13.1.3.1. Реакції нуклеофільного заміщення

Значна частина реакцій, які відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення $S_N$, відома, досліджена та обґрунтована якраз для галогенопохідних. Рідше використовують для цього спирти і ще менше аміни.

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

$$\overset{\delta+}{C}-Hal + Nu \rightleftharpoons C-Nu + Hal^-$$

Така схема є однією з чотирьох основних для реакцій заміщення за нуклеофільним механізмом (табл. 13.2). Переважно нуклеофіли реагують як аніони або нейтральні сполуки, а субстрати (реагуючі молекули) – найчастіше як нейтральні сполуки або як катіони.

До нуклеофільних реагентів належать аніони ($\ddot{C}R_3^-$, $NH_2^-$, $HO^-$, Hal$^-$, $RCOO^-$, $RO^-$, $RS^-$, $ArO^-$, $NO_2^-$, $CN^-$ тощо) або сполуки з неподіленою парою електронів ($\ddot{N}H_3$, $\ddot{N}H_2OH$, $\ddot{N}R_3$, $H_2\ddot{O}$, $R\ddot{O}H$, $R\ddot{O}R$, $R\ddot{S}H$, $NaH\ddot{S}O_3$ тощо) (гл. 5.2.2).

Реакції $S_N$ відбуваються, як правило, в розчинах, де енергія розриву зв'язку C–Hal значно менша, ніж у газовій фазі. Перебіг реакції $S_N$ або її швидкість залежать від структури вуглеводневого залишку, природи галогену, заряду δ+ на атомі вуглецю субстрату й особливо активності нуклеофільного реагенту та природи розчинника.

Подібно до органічних основ (гл. 6.1.2), нуклеофільна активність, чи нуклеофільність, реагенту у періодах таблиці Д. Менделєєва зменшується зліва направо: $NH_3>H_2O>HF$. Аніони (основи) за нуклеофіль-

***Нуклеофільна активність — здатність нуклеофілу утворювати ковалентний зв'язок взаємодією своєї пари електронів з електронно-дефіцитним атомом вуглецю молекули субстрату.***

ністю сильніші їх спряжених кислот (нейтральних нуклеофілів). При цьому не завжди реакційні здатності нуклеофілу й основи збігаються:

$$CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-;\ S^{2-} > SH^- > H_2\ddot{S};$$
$$HO^- > H_2O;\ NH_2^- > \ddot{N}H_3;\ F^- > HF$$

Основа — Спряжена кислота

Так, зі зростанням номера групи періодичної системи (зверху вниз) нуклеофільна активність збільшується, на відміну від основності. Це пов'язано із значним впливом поляризовності зовнішніх електронних оболонок реагентів на їх реакційну здатність. Наприклад, для йодид-аніона зовнішні електрони розташовані на значній відстані від ядра, і їхня ядерно-електронна взаємодія ослаблюється внаслідок екрануючої дії внутрішніх електронів. У свою чергу, це сприяє значній поляризовності валентних електронів під дією зовнішнього поля, і вони легше взаємодіють з електрофілами:

$$RS^- > RO^-;\ HS^- > HO^-;\ I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

Таблиця 13.2. **Типи реакцій нуклеофільного заміщення біля насиченого атома вуглецю**

| Тип | Рівняння | Нуклеофіли | Субстрат | Кінцевий продукт | Нуклеофуг |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Схема | $Nu^-$ (Аніон) + | R–Hal (Нейтральний) ⇌ | R–*Nu* + | $Hal^-$ |
| | Реакція | $HO^-$ + | $CH_3$–Br ⇌ | $CH_3$–OH + | $Br^-$ |
| 2 | Схема | $\ddot{N}(R)_3$ (Нейтральний) + | R–Hal (Нейтральний) ⇌ | $R\text{–}\overset{+}{N}(R)_3$ + | $Hal^-$ |
| | Реакція | $\ddot{N}(CH_3)_3$ + | $C_2H_5I$ ⇌ | $C_2H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3$ + | $I^-$ |
| 3 | Схема | $Nu^-$ (Аніон) + | $R\text{–}\overset{+}{O}H_2$ (Катіон) ⇌ | R–*Nu* + | $H_2O$ |
| | Реакція | або $Br^-$ + | $\overset{+}{N}(CH_3)_4$ ⇌ | $CH_3$–Br + | $\ddot{N}(CH_3)_3$ |
| | | $Br^-$ + | $CH_3\overset{+}{O}H_2$ ⇌ | $CH_3$–Br + | $H_2O$ |
| 4 | Схема | $H\text{–}\ddot{N}u$ (Нейтральний) + | $Ar\overset{+}{N}_2$ (Катіон) $\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}$ | Ar–*Nu* + | $N_2$ |
| | Реакція | $H\text{–}\ddot{O}H$ + | $C_6H_5\overset{+}{N}_2$ $\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}$ | $C_6H_5$–OH + | $N_2$ |
| | | або $H_2S$ + | $\overset{+}{N}(CH_3)_4$ ⇌ | $CH_3\overset{+}{S}H_2$ + | $\ddot{N}(CH_3)_3$ |



Крім того, електронодонорні замісники з позитивним *I*-ефектом збільшують, а електроноакцепторні з негативним *I*-ефектом зменшують нуклеофільну активність.

Нижче наведено ряди зменшення нуклеофільної активності:

$$CH_3\text{–}O^- > H\text{–}O^-;\quad CH_3\text{–}\ddot{N}H_2 > H\text{–}\ddot{N}H_2;$$

$$H\text{–}O^- > C_6H_5\text{–}O^- > CH_3\text{–}C\overset{O}{\underset{O^-}{<}};$$

$$CH_3\text{–}O^- > H\text{–}O^- > C_6H_5\text{–}O^- > CH_3\text{–}C\overset{O}{\underset{O^-}{<}} > H\text{–}C\overset{O}{\underset{O^-}{<}};$$

$$CH_3\text{–}\ddot{N}H > CH_3\text{–}\ddot{N}H_2 > \ddot{N}H_3 > C_6H_5\text{–}\ddot{N}H_2 >$$

$$> \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\ddot{N}H > \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{–}NH_2$$

Загалом на нуклеофільну активність певним чином впливають природа розчинника та розміри нуклеофільного атома або аніона. Розглядаючи нуклеофільність реагентів у різних за природою розчинниках, використовувати наведені ряди слід з певною осторогою. Так, у протонних розчинниках (вода, спирти, мурашина або оцтова кислота) нуклеофільна активність у цьому зменшується, і для деяких реагентів існує ряд:

$$RS^- > ArS^- > I^- \approx CN^- > RO^- > HO^- > Br^- > ArO^- > Cl^- >$$
$$> \ddot{N}R_3 > CH_3COO^- > H_2O$$

Це пояснюється тим, що відбувається сольватація нуклеофільного центра (атома або аніона) за допомогою водневих зв'язків з молекулами розчинника. Внаслідок сольватації енергія нуклеофілу зменшується, тобто відбувається часткова делокалізація негативного заряду. Навколо нуклеофілу формується оболонка з молекул розчинника, яка блокує його взаємодію з електрофілом.

В апротонних неполярних розчинниках (алкани, бензол та його гомологи) водневі зв'язки між молекулами розчинника і нуклеофілом відсутні, і тому енергія або активність нуклеофілу практично не змінюється, особливо для аніонів малого радіуса. При існуванні аніона в неполярних розчинниках у вигляді іонної пари його нуклеофільність зменшується.

В апротонних полярних розчинниках (диметилформамід, диметилсульфоксид, ацетонітрил, ацетон тощо) аніони не утворюють міцної сольватної оболонки з молекулами розчинника порівняно з протонними. Тому вони не сприяють дисоціації нуклеофільної сполуки на іони, але поліпшують утворення активованого комплексу між нуклеофілом і субстратом у перехідному стані.

Отже, здебільшого для аніонів активність зменшується при переході від апротонних розчинників до протонних, особливо для аніонів малого розміру, і при зростанні полярності. Для нейтральних молекул нуклеофільна активність зменшується в апротонних розчинниках і збільшується в протонних, а також зростає з підвищенням полярності розчинника.

На нуклеофільну активність впливають стеричні особливості будови як реагенту, так і субстрату. Просторовий чинник може визначати механізм реакції або перешкоджати її перебігу.

Важливий чинник, який впливає на перебіг реакції, – природа відхідної групи, чи нуклеофугу – так звані вихідні групи (гл. 5.3). Утворення нуклеофугів з низькою енергією у вигляді стійких іонів або молекул сприяє перебігу процесу. Утворення реакційноздатних молекул або іонів з більшою енергією, навпаки, не сприяє перебігу процесу, гальмує його або зовсім припиняє. Існує правило: сильні основи – погані нуклеофуги, а слабкі – добрі. Наприклад, такі частинки, як $NH_2^-$, $HO^-$, $RO^-$, $CH_3^-$, $H:^-$, є сильними основами, їх пряме заміщення іншими нуклеофілами не відбувається (енергетично невигідно). Так, хлороводень безпосередньо не діє на етанол, оскільки гідроксид-аніон $HO^-$ сильніша основа, ніж аніон хлору $Cl^-$:

$$Cl^- + CH_3{-}CH_2{-}OH \not\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl + OH^-$$

Необхідно створювати такі умови, щоб нуклеофугом була вода (слабка основа), а не енергетично збагачений $HO^-$. Для цього реакцію проводять у кислому середовищі:

$$CH_3{-}CH_2{-}\ddot{O}H + H^+ \xrightleftharpoons{\text{Кислота}} CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}(H)H$$

Протонований спирт

$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}(H)H + Cl^- \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}Cl + H_2O$$

Нуклеофуг

Отже, переходять з реакції нуклеофільного заміщення типу 1 до типу 3 (табл. 13.2).

Найкращими відхідними групами вважаються сульфонатні сполуки з слабкими основними властивостями. Сульфонати – естери сульфонової кислоти (тозилати, мезилати, брозилати), де під радикалом R міститься субстрат практично будь-якої природи:

R–O–$SO_2$–C$_6$H$_4$–$CH_3$ R–O–$SO_2$–$CH_3$ R–O–$SO_2$–C$_6$H$_4$–Br

Тозилат (*n*-толуолсульфонат) Мезилат (метансульфонат) Брозилат (*n*-бромобензолсульфонат)

$$Nu^- + R{-}O{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3 \rightleftharpoons R{-}Nu + CH_3{-}C_6H_4{-}O_2S{-}O^-$$

Слабка основа



Нижче наведений ряд зменшення здатності бути відхідною групою:

$$CH_3SO_2O^-,\ n{-}CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2O^- > I^- > Br^- > H_2O^+{-} > > (CH_3)_2S^+{-} > Cl^- > F^-,$$

тобто аніон $Br^-$ буде кращою відхідною групою (нуклеофугом), ніж аніон $Cl^-$, який, у свою чергу, переважає в цьому відношенні аніон $F^-$.

Загалом до основних чинників, що впливають на перебіг реакції нуклеофільного заміщення належать: 1) природа розчинника; 2) будова реагенту і субстрату (стеричні перешкоди); 3) природа нуклеофугу.

Реакції нуклеофільного заміщення відбуваються в основному за механізмами $S_N1$, $S_N2$ та інколи $S_Ni$ (гл. 5.3).

**1. Реакція нуклеофільного заміщення мономолекулярна $S_N1$.** Для реакції, що відбувається за так званим $S_N1$-механізмом, швидкість процесу $W$ підпорядковується рівнянню першого порядку, залежить тільки від концентрації субстрату (галогеналкілу), концентрація ж нуклеофільного реагенту на неї не впливає:

$$W = K[R{-}Hal]$$

Реакція складається з двох незалежних стадій: 1) дисоціації галогеналкілу на іони; 2) взаємодії утвореного карбокатіона з нуклеофілом з одержанням кінцевого продукту. Як правило, стадія дисоціації відбувається повільно і визначає швидкість реакції в цілому (швидкістьвизначальна стадія).

Механізм $S_N1$ найхарактерніший для третинних галогеналканів. Реакції такого типу розглянемо на прикладі гідролізу *трет*-бутилброміду у водних розчинах:

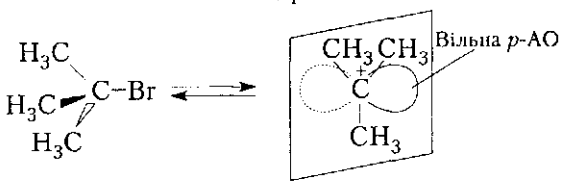
$$(CH_3)_3C{-}Br + HOH \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_3C{-}OH + HBr$$

Бромистий *трет*-бутил — *трет*-Бутиловий спирт

Перша стадія процесу полягає у повільній дисоціації сполуки з утворенням карбокатіона майже плоскої будови (гл. 5.1.1):

$$(CH_3)_3C{-}Br \xrightleftharpoons{\text{Повільно}} (CH_3)_3\overset{+}{C} + Br^-$$

*трет*-Бутил-карбокатіон

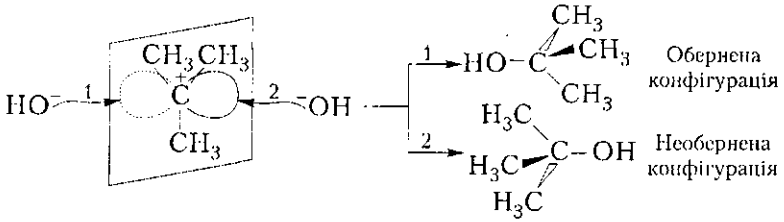


*Гідроліз — реакція нуклеофільного заміщення однієї функціональної групи гідроксильною під дією води.*

Швидкість цієї стадії визначає загальну швидкість реакції, тобто є швидкістьвизначальною. На наступній стадії утворений карбокатіон майже миттєво взаємодіє з нуклеофілом – молекулою розчинника $H_2O$ або гідроксид-аніоном $HO^-$, якого в системі набагато менше, ніж молекул $H_2O$. При цьому атака нуклеофілом може здійснюватися з двох боків від площини карбокатіона з утворенням сполук протилежних конфігурацій (рацемічної суміші спирту). Отже, частина молекул вихідного броміду, приблизно 50%, змінює свою конфігурацію на протилежну (гл. 22.5):

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + :OH_2 \overset{\text{Швидко}}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}\overset{H}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_3C{-}OH$$

або $(CH_3)_3\overset{+}{C} + HO^- \rightleftharpoons (CH_3)_3C{-}OH$




Для сполук третинної будови з хіральним атомом вуглецю біля галогену на зразок (RR′R″)C–Br при гідролізі утворюється рацемічна суміш *R*- і *S*-енантіомерів, оскільки конфігурація вихідної сполуки зазнає часткової зміни на протилежну (ефект вивернутої парасолі). Існує думка, що нуклеофуг $Br^-$ при відході певною мірою перешкоджає атаці нуклеофілом $HO^-$ ($H_2O$) реакційного центра, що приводить до нерівної кількості адуктів з протилежними конфігураціями. На рис. 13.1 показаний енергетичний профіль цієї реакції. Порівнюючи значення енергії активації дисоціації зв'язку C–Br $\Delta G_1^{\neq}$ зі значенням енергії активації другої стадії взаємодії карбокатіона з нуклеофілом $\Delta G_2^{\neq}$, приходимо до висновку, що лімітуючою (найповільнішою) є стадія дисоціації. В активованому комплексі першої стадії, якому відповідає точка перехідного стану $ПС_1$ на енергетичній кривій, зв'язок C–Br напіврозщеплений. Долаючи енергетичний бар'єр, цей зв'язок розщеплюється на карбокатіон і аніон брому. Такому третинному карбокатіону потрібна невелика енергія $\Delta G_2^{\neq}$ для взаємодії з нуклеофільними частинками $HO^-$ або $H_2O$.

Швидкість реакції гідролізу за $S_N1$-механізмом алкілбромідів залежно від їх будови у водно-етанольній суміші при 55°С дією гідроксиду натрію змінюється таким чином (швидкість реакції гідролізу метилброміду прийнята за одиницю):



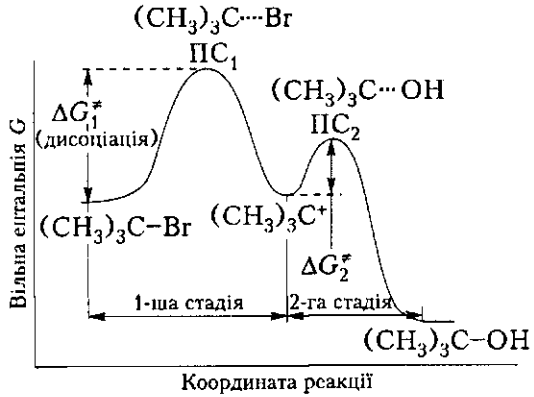



Рис. 13.1. Енергетична діаграма реакції гідролізу *трет*-бутилброміду.

| Сполука | $CH_3{-}Br$ | $CH_3{-}CH_2{-}Br$ | $CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{CH}}{-}CH_3$ | $CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{C}}}}{-}CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Відносна швидкість | 1,0 | 1,7 | 45 | 100 000 000 |

Наведені значення відносних швидкостей процесу гідролізу показують, що вторинні і первинні галогеналкани реагують за механізмом $S_N1$ вкрай повільно порівняно з третинними.

Перебігу реакцій за $S_N1$-механізмом сприяють протонні розчинники, оскільки іонізуюча здатність розчинника визначально впливає на швидкість лімітуючої стадії – дисоціації галогеналкану.

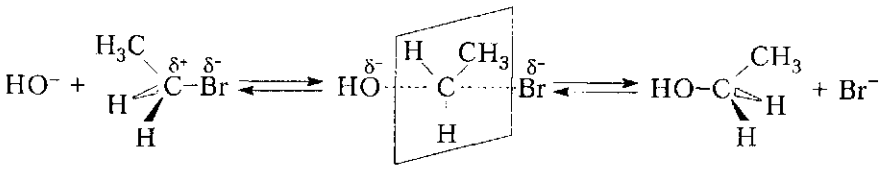
**2. Реакція нуклеофільного заміщення бімолекулярна $S_N2$.** Для реакцій, що відбуваються за $S_N2$-механізмом, швидкість процесу підпорядковується рівнянню другого порядку, залежить від концентрації як субстрату, так і нуклеофілу. Такі реакції найхарактерніші для первинних галогеналканів:

$$W = K[\text{R–Hal}][Nu]$$

Перебіг цієї реакції за $S_N2$-механізмом полягає в одночасному (синхронному) розщепленні (ослабленні) зв'язку C–Hal і утворенні нового зв'язку C–*Nu* у перехідному стані. Наприклад, при гідролізі бромистого етилу атака нуклеофільним реагентом ($HO^-$ або $H_2O$:) проходить з протилежного боку відносно атома галогену.

У перехідному стані активований комплекс має будову, де два атоми водню і $CH_3$-група розміщені практично в одній площині, до якої перпендикулярні зв'язки HO···C···Br:

$$CH_3{-}CH_2{-}Br + HOH \overset{NaOH}{\rightleftharpoons} CH_3{-}CH_2{-}OH + HBr$$



Активований комплекс

При реакції за $S_N2$-механізмом повністю змінюється конфігурація молекули, відбувається обернення конфігурації (вальденівське обернення) (гл. 22.5). Для хірального первинного атома вуглецю, суміжного з атомом брому, утворюється сполука протилежної конфігурації: з *R*-ізомеру виникає *S*- і з *S*-ізомеру – *R*-ізомер.

За теорією МО перехідний стан за $S_N2$-механізмом існує в результаті перекривання вищої зайнятої молекулярної орбіталі ВЗМО нуклеофілу $OH^-$ та нижчої вільної молекулярної орбіталі НВМО реагуючої молекули R–Hal. Розраховано, що енергія утворення активованого комплексу в перехідному стані найменша тоді, коли нуклеофіл атакує молекулу галогеналкілу з протилежного боку відносно відхідної групи.

Енергетичний профіль реакції за $S_N2$-механізмом (рис. 13.2) відрізняється від профілю мономолекулярної реакції $S_N1$ і свідчить про наявність одного бар'єра синхронного розщеплення старого й утворення нового зв'язку в активованому комплексі.

На реакції за $S_N2$-механізмом значно впливають стеричні перешкоди. Розміщення алкільних груп біля центра реакції заважає наближенню нуклеофілу. Тому третинні галогеналкіли майже не реагують за $S_N2$- механізмом. Це ілюструє порівняння відносних швидкостей реакції заміщення брому хлорид-іоном (швидкість реакції гідролізу метилхлориду прийнята за одиницю):

$$R{-}Cl + Br^- \rightleftharpoons R{-}Br + Cl^-$$

| Сполука | $CH_3{-}Cl$ | $CH_3{-}CH_2{-}Cl$ | $CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}H{-}CH_3$ | $CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}{-}CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Відносна швидкість | 1,0 | 0,27 | 0,00049 | 0,000022 |

Для вторинних галогенопохідних реакції нуклеофільного заміщення проходять складніше, ніж для вищенаведених.

На перебіг реакцій за $S_N2$-механізмом, безумовно, впливає природа розчинника, і при протонних розчинниках швидкість, як правило, гальмується внаслідок утворення водневих зв'язків. При апротонних



розчинниках із збільшенням їх полярності швидкість, як правило, зростає.

Таким чином, реакції нуклеофільного заміщення за $S_N1$-механізмом найхарактерніші для третинних галогенопохідних, а за $S_N2$-механізмом – для первинних. На рис. 13.3 наведені залежності загальної швидкості реакції гідролізу ($\lg K$) алкілбромідів різної будови, згаданих раніше. Швидкість реакції зменшується від метилброміду до ізопропілброміду і далі зростає для *трет*-бутилброміду. Найімовірніше це пов'язано із зміною механізму та порядку реакції в точці перетинання кінетичних кривих від $S_N2$ для первинних алкілбромідів до $S_N1$ для третинних. Підтвердженням цього є те, що швидкість процесу для первинних бромопохідних підпорядковується рівнянню другого порядку, а для третинного бромопохідного – рівнянню першого порядку. Швидкість реакції вторинного ізопропілброміду підпорядковується рівнянню "змішаного" (першого і другого) порядку. При цьому частка реакції за $S_N2$-механізмом для ізопропілброміду визначається кількістю гідроксид-аніонів у системі. Із збільшенням їх концентрації зростає частка реакції за $S_N2$-механізмом.

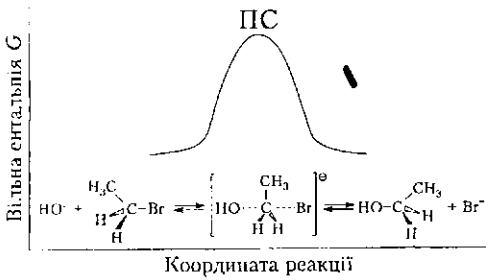



Рис. 13.2. Енергетична діаграма реакції гідролізу етилброміду.

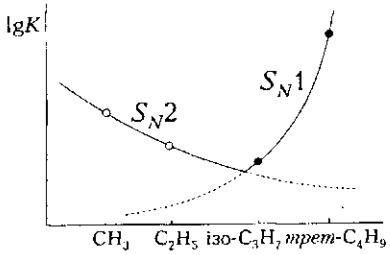
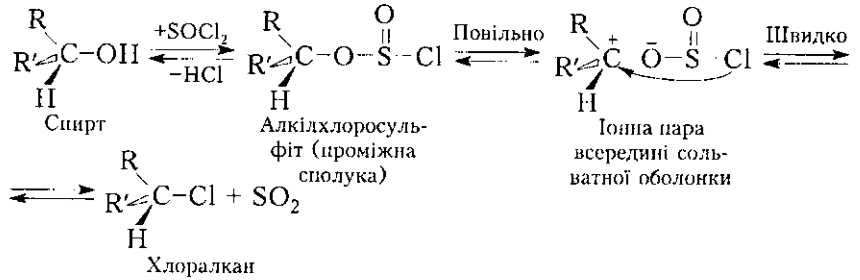



Рис. 13.3. Зміна механізму, порядку та швидкості реакції гідролізу алкілбромідів.

**3. Реакція нуклеофільного заміщення внутрішньомолекулярна $S_Ni$** (від англ. *internal* – внутрішній) проявляється при реакціях, для яких характерно збереження початкової конфігурації субстрату в кінцевому продукті. Так, при заміщенні спиртової ОН-групи атомом хлору з використанням тіонілхлориду $SOCl_2$ в діоксані спостерігається збереження конфігурації, незважаючи на те, що швидкість процесу підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку:

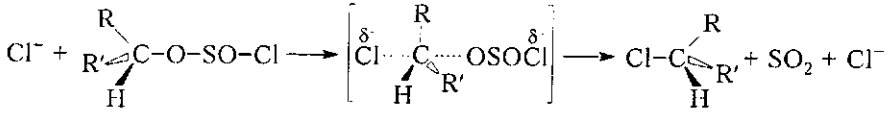
$$W = K[R{-}OH][SOCl_2].$$

За $S_N2$-механізмом така реакція не відбувається, оскільки при цьому повинно бути обернення конфігурації, яке насправді не спостерігають. Тому вважають, що дана реакція має вигляд:




Спочатку утворюється алкілхлоросульфіт, для якого первісна конфігурація зберігається. Далі алкілхлоросульфіт дисоціює на іони, що швидко взаємодіють між собою всередині сольватної оболонки. У результаті атака субстрату аніоном хлору проходить з того ж боку, звідкіля відійшов нуклеофуг $^-O-SO-Cl$.

Стадія утворення алкілхлоросульфіту – реакція другого порядку, а стадія його розкладу при нагріванні – реакція першого порядку (гл. 22.5). У присутності розчинника основного характеру (піридину) реакція відбувається із зміною конфігурації за $S_N2$-механізмом. При цьому зміну конфігурації уявляють таким чином: спочатку утворюється сіль $C_5H_5NH^+Cl^-$ взаємодією піридину з HCl; нуклеофільний хлор цієї солі атакує алкілхлоросульфіт з протилежного боку відхідної хлоросульфітної групи з утворенням нового зв'язку C–Cl:




До реакції за механізмом $S_Ni$ можна віднести також розклад алкілхлороформіатів R–O–CO–Cl на R–Cl і $CO_2$.

**4. Інші реакції нуклеофільного заміщення.** До найважливіших з них, які відбуваються за $S_N2$-механізмом, крім реакції гідролізу відносять такі реакції за загальною схемою, де над стрілкою позначений нуклеофіл, а під стрілкою – сполука, з якої він утворюється:

$$R-CH_2-Hal \xrightarrow[X-Nu]{+Nu} R-CH_2-Nu + Hal^-$$

Реакції нуклеофільного заміщення для галогеналканів широко застосовуються в органічному синтезі.

*Заміна одного галогену іншим (реакція Х. Фінкельштайна):*

$$R-CH_2-Br \xrightarrow[NaI]{+I^-} R-CH_2-I$$

*Утворення етерів (реакція О. Вільямсона):*

$$R-CH_2-Br \xrightarrow[NaOC_2H_5]{+C_2H_5O^-} R-CH_2-O-C_2H_5$$



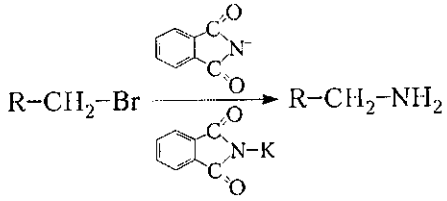
*Утворення естерів:*

$$R-CH_2-Br \xrightarrow[CH_3COONa]{^-O-CO-CH_3} R-CH_2-O-CO-CH_3$$

*Утворення амінів (реакція А. Гофмана):*

$$R-CH_2-Br \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{Первинний амін}}{R-CH_2-NH_2} \xrightarrow{+R-CH_2-Br} \underset{\text{Вторинний амін}}{(RCH_2)_2NH} \xrightarrow{+R-CH_2-Br} \underset{\text{Третинний амін}}{(RCH_2)_3N} \xrightarrow{+R-CH_2-Br} \underset{\text{Амонієва сіль}}{(RCH_2)_4\overset{+}{N}Br^-}$$

*Утворення амінів (реакція З. Габрієля):*




*Утворення тіолів і сульфідів:*

$$R-CH_2-Br \xrightarrow[NaSH]{HS^-} \underset{\text{Тіол (тіоспирт)}}{R-CH_2-SH}$$

$$R-CH_2-Br \xrightarrow[NaSCH_3]{CH_3S^-} \underset{\text{Сульфід (тіоетер)}}{R-CH_2-S-CH_3}$$

*Утворення нітрилів (реакція Г. Кольбе):*

$$R-\overset{\delta+}{C}H_2-Br \xrightarrow[KCN]{:\overset{\ominus}{C}\equiv N:} \underset{\text{Нітрил}}{R-CH_2-C\equiv N} \qquad (S_N2)$$

Ціанід-аніон проявляє амбідентні властивості, тобто подвійну реакційну здатність і, залежно від природи механізму реакції, утворює нітрили за $S_N2$-механізмом або ізонітрили за $S_N1$-механізмом. Така амбідентність пов'язана з особливостями будови ціанідного аніона, резонансні структури якого свідчать про можливість локалізації негативного заряду на атомах як вуглецю, так і азоту:

$$^-:C\equiv N: \longleftrightarrow :C=\overset{-}{N}: \text{ або } \overbrace{:C\equiv N:}^{-} \approx [:C\equiv N:]^-$$

Природа механізму для амбідентних інтермедіатів визначається природою галогеналкілу, розчинника; здатністю нуклеофілу (основи) до поляризовності; природою протиіона ціанідної кислоти і підпорядковується *правилу Н. Корнблюма* (1955 р.). Первинні галогеналкіли

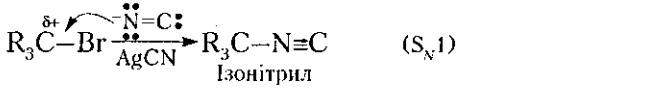
утворюють нітрили (механізм $S_N2$), а третинні – ізонітрили (механізм $S_N1$). Важливу роль при цьому відіграє здатність нуклеофілу до поляризовності, яку доцільно розглянути з позиції принципу ЖМКО Пірсона (гл. 6.2).

***Правило Корнблюма — амбідентні нуклеофіли частіше реагують місцем найбільшої нуклеофільності (поляризовності) в умовах механізму $S_N2$, і місцем найбільшої електронегативності (електронної густини) в умовах механізму $S_N1$.***

Згідно з даним принципом жорсткі кислоти переважно взаємодіють з жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими основами. Карбокатіони – жорсткіші кислоти, ніж електрофільні атоми вуглецю з частковими зарядом δ+ у молекулі, які вважаються м'якшими кислотами. Чим більша електронегативність атома в молекулі або частинці, тим більше він проявляє властивості жорсткої основи. Навпаки, чим менша електронегативність атома, тим більша м'якість відповідної основи.

Тому при утворенні нітрилу ($S_N2$) ціанідний нуклеофіл переважно атакує електрофільний центр первинного галогеналкілу (м'яку кислоту) саме атомом вуглецю аніона $^-$:C≡N (м'якою основою), або місцем найбільшої нуклеофільності. Віднесення атома вуглецю ціанідного аніона до м'якої основи (нуклеофілу) пов'язане з тим, що електронегативність вуглецю менша, ніж азоту. Внаслідок цього такий атом вуглецю здатен до більшої поляризовності (нуклеофільності).

При одержанні ізонітрилу ($S_N1$) навпаки, ціанід-нуклеофіл атакує карбокатіон переважно третинної будови (жорстку кислоту), який утворився з галогеналкілу, саме атомом азоту аніона $^-$:N=C: (жорсткою основою), місцем найбільшої електронегативності (електронної густини):



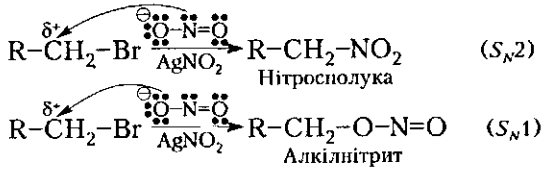

Отже, при переході від умов реакції за механізмом $S_N1$ до $S_N2$ ймовірність атаки галогеналкілу менш електронегативним атомом вуглецю ціанідного нуклеофілу зростає. Такому збільшенню "вуглецевої" нуклеофільності ціанід-аніона (утворенню нітрилу) сприяє застосування апротонних розчинників. Для збільшення "азотної" нуклеофільності ціанід-аніона використовують протонні полярні розчинники.

*Утворення нітропохідних (реакція В. Мейєра).* Як і в попередньому прикладі, нуклеофіл нітрит-іон $(NO_2)^-$ проявляє амбідентні властивості і приєднується до алкілу по атомові азоту (механізм $S_N2$) або кисню (механізм $S_N1$). Нітрит-аніон має граничні структури:

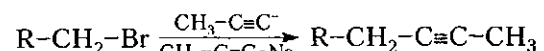




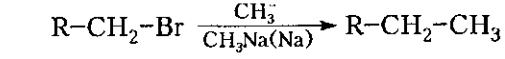

Унаслідок особливостей своєї будови аналогічно попередньому випадку при реакції за механізмом $S_N2$ нітритний нуклеофіл взаємодіє з електрофільним центром галогеналкілу (м'якою кислотою) переважно атомом азоту аніона $^-$O–N=O (м'яка основа), місцем найбільшої нуклеофільності, з утворенням нітропохідних. При $S_N1$-механізмі нітритний нуклеофіл взаємодіє з карбокатіоном (жорсткою кислотою) атомом кисню аніона $^-$O–N=O (жорсткою основою), місцем найбільшої електронної густини, або електронегативності, з утворенням алкілнітриту:



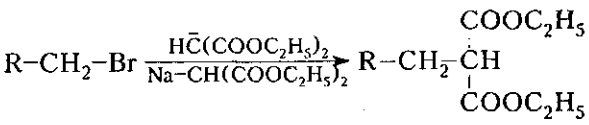

*Утворення алкінів:*



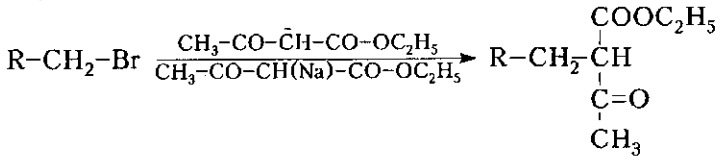

*Утворення алканів (реакція Ш. Вюрца):*




*Утворення похідних малонової кислоти:*




*Утворення похідних ацетоцтового естеру (АОЕ):*




### 13.1.3.2. Реакції заміщення галогену воднем

Реакції заміщення галогену воднем є відновленням галогеналкілів (гл. 9.2.2) під дією HI, каталітично збудженого або атомарного водню (Na+$NH_3$). Для відновлення застосовують також тетрагідроалюмінат літію $LiAlH_4$ або тетрагідроборат натрію $NaBH_4$:

### 13.1.3.3. Реакції заміщення галогену металами

Реакцію галогеналкілів з металами наведено в гл. 9.2.2 на прикладі реакції Вюрца. Змінюючи умови реакції, можна з галогеналкілів отримати металорганічні сполуки:

$$CH_3Br + 2Na \xrightarrow{\text{Етер}} \underset{\text{Метилнатрій}}{CH_3{-}Na} + NaBr$$

Практично важливі літійалкіли, що утворюються при взаємодії металічного літію з галогеналканами в неполярних розчинниках:

$$C_4H_9Cl + 2Li \rightarrow \underset{\text{Бутиллітій}}{C_4H_9Li} + LiCl$$

При дії на галогеналкіли таких металів, як магній, утворюються магнійорганічні сполуки – реактиви В. Гріньяра:

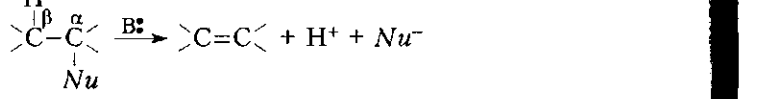
Докладніше металорганічні сполуки розглянуті в гл. 26.2.

$$C_2H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{Етер}} \underset{\text{Етилмагнійбромід}}{C_2H_5{-}MgBr}$$

### 13.1.3.4. Реакції відщеплення (елімінювання)

Реакція відщеплення, або елімінювання, галогеноводню – основний лабораторний метод одержання алкенів (гл. 10.1.2(2)), вона завжди супроводжується реакціями нуклеофільного заміщення, а також характерна для процесів дегідратації спиртів (гл. 14.1.3.2(4)) та розщеплення гідроксидів тетралкіламонію за А. Гофманом (гл. 19.3(5)).

Для даної реакції частіше характерне відщеплення двох груп (атомів) від суміжних вуглецевих атомів. Одна з них – нуклеофіл, сполучений з α-атомом вуглецю. Друга група – атом водню, сполучений з β-атомом вуглецю:

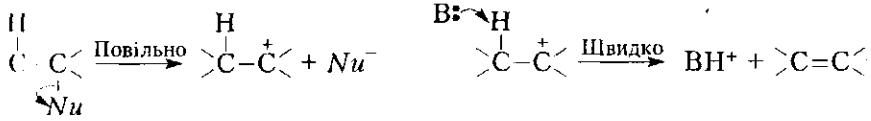


Наведену схему відносять до реакцій 1,2-відщеплення, або β-відщеплення, що є поширеним випадком таких процесів. Поряд з 1,2-відщепленням відомі ще 1,3-, 1,4- тощо, а також 1,1- (або α-) відщеплення.

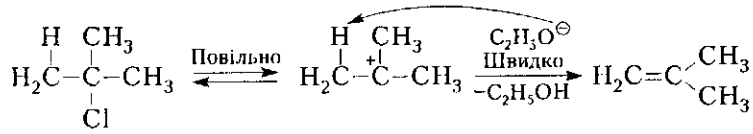
Реакції елімінювання бувають мономолекулярні (позначаються *E*1), бімолекулярні (*E*2) і *E*1*c*B.

**Реакції відщеплення *E*1.** Мономолекулярна реакція *E*1 проходить у дві стадії і швидкість процесу визначається найповільнішою з них – стадією іонізації:





Під дією молекул розчинника першим розщеплюється зв'язок C–*Nu* з утворенням карбокатіона, який при взаємодії з основою B: швидко відщеплює протон $H^+$ з утворенням алкену. Наприклад, *трет*-бутилхлорид під дією спиртового розчину лугу перетворюється в ізобутилен:



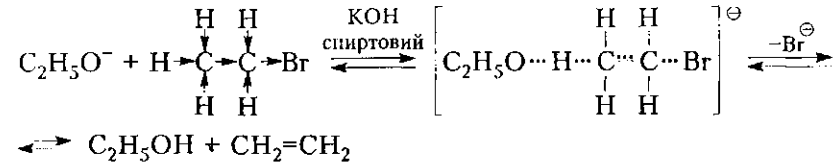
Реакціям за механізмом *E*1 сприяють іонізуючі розчинники і розгалуженість вуглеводневого залишку. Помітна конкуренція між реакціями за *E*1- і $S_N1$-механізмами, незважаючи на утворення різних активованих комплексів при взаємодії з основою (нуклеофілом), пояснюється утворенням однакового проміжного карбокатіона. Швидкість реакції *E*1 зменшується в ряду: третинні галогеналкіли > вторинні > первинні, що відповідає ряду стабільності утворених з них карбокатіонів (гл. 5.1.1). Отже, реакція відщеплення *E*1-механізму характерна для третинних галогенопохідних і майже не характерна для первинних.

**Реакція відщеплення *E*2.** Реакція за *E*2-механізмом є узгодженим одноступеневим процесом, в якому відщеплення протона та галогену при дії основи B: відбувається одночасно через стадію активованого комплексу. В активованому комплексі основа B: утворює зв'язок з протоном:



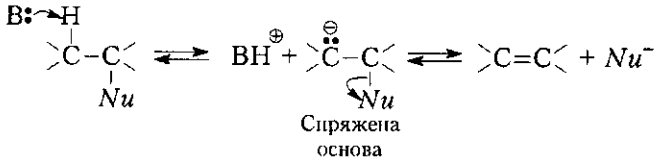
Активований комплекс

При цьому синхронно розщеплюється зв'язок C–*Nu*. Наприклад, при утворенні стилену з брометану в активованому комплексі відбуваються одночасно розщеплення зв'язків C–H при β-вуглецевому атомі і C–Br при α-вуглецевому атомі:

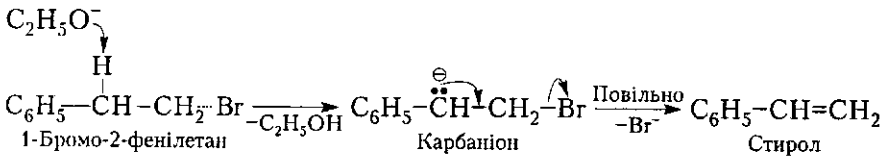


Першому відщепленню сприяє дія основи $C_2H_5O^-$, здатної до взаємодії з протоном, другому – негативний *–I*-ефект брому, який поляризує зв'язок C–Br. Реакції за механізмом *E*2 характерні здебільшого для первинних похідних. Такі реакції іноді супроводжуються реакціями за $S_N2$ - механізмом.

**Реакції відщеплення *E*1c*B*.** Інколи зустрічається відщеплення, при якому спочатку розривається зв'язок C–H біля β-вуглецевого атома з утворенням карбаніона. Такий карбаніон є спряженою (записується с в позначенні *E*1c*B*) основою (записується B в позначенні *E*1c*B*):

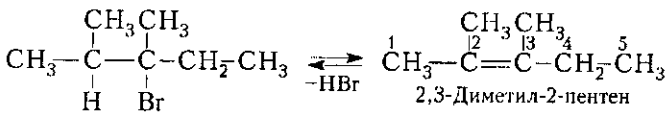


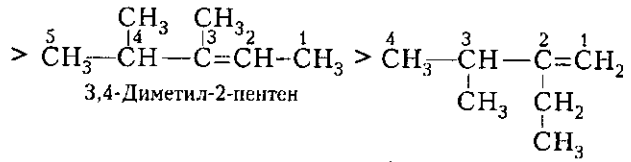

На другій стадії відбувається відщеплення нуклеофугу й утворення алкену, наприклад:




Реакції за механізмом *E*1c*B* сприяють чинники, здатні стабілізувати карбаніони.

Загалом реакції відщеплення, при яких нуклеофуг – аніон, відбуваються за правилом О. Зайцева: найлегше відщеплюється водень у вигляді HHal від найменш гідрогенізованого атома вуглецю. Тобто, при дегідрогалогенуванні повинен утворюватися найрозгалуженіший алкен. Так, при відщепленні HBr від 3-бромо-2,3-диметилпентану утворюються сполуки, співвідношення яких зменшується в ряду:

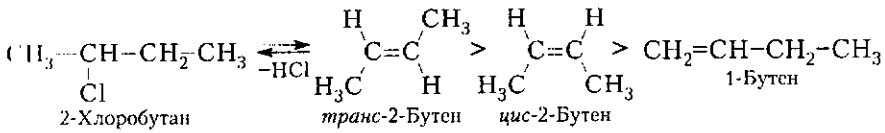


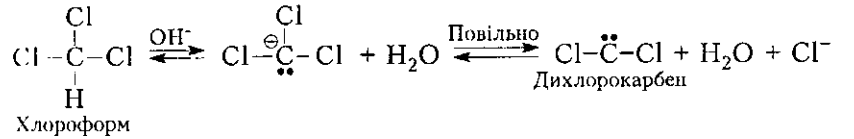

Крім того, *транс*-алкени виникають легше, ніж *цис*-ізомери. Це пов'язують з існуванням додаткової напруги в активованому комплексі



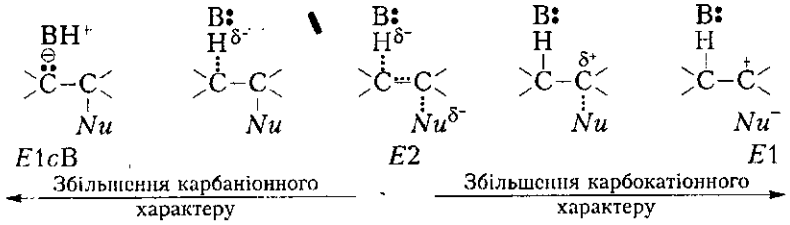
між алкільними групами при утворенні *цис*-конфігурації алкену, наприклад:




Відщеплення атома водню від α-вуглецю (1,1-, чи α-відщеплення), на відміну від β-відщеплення, відбувається рідко, в присутності сильної основи і характерне в першу чергу для тригалогенопохідних. Реакція проходить за механізмом *E*1c*B*, наприклад:




Таким чином, незважаючи на те, що кожному типу реакції відщеплення приписують окремий механізм (*E*1, *E*2 і *E*1c*B*), усі вони зв'язані між собою певною мірою і відрізняються один від одного тільки часом розриву старих та утворення нових зв'язків:




Загалом перебіг реакцій відщеплення характеризується складною залежністю від багатьох чинників, подібно до реакцій нуклеофільного заміщення. Незважаючи на це, реакціям відщеплення сприяють:

1. Застосування неполярного розчинника при *E*2-механізмі та іонізуючого при *E*1-механізмі. Так, для першого варіанта використовують спиртовий розчин KOH – менш полярний, ніж водний розчин KOH, який сприяє перебігу реакції за $S_N2$-механізмом.
2. Збільшення активності основ з одночасним зменшенням їх нуклеофільної сили. Для цього використовують третинні аміни, піридин, які є основами середньої сили, але проявляють властивості слабких нуклеофілів.
3. Перехід від первинних галогеналкілів до третинних.
4. Утворення максимально розгалужених алкенів.
5. Підвищення температури реакції.

## 13.2. Полігалогенопохідні алканів

Галогенопохідні, в яких два атоми галогену знаходяться біля одного атома вуглецю, називаються *гемінальними* (від лат. *gemini* – близнюки). При знаходженні атомів галогену біля суміжних вуглецевих атомів сполуки називаються *віцинальними* (від лат. *vicinus* – суміжний):

$CH_3-CHCl_2$ — 1,1-Дихлоретан (гемінальний)

$Cl-CH_2-CH_2-Cl$ — 1,2-Дихлоретан (віцинальний)

Назви полігалогенопохідних за номенклатурою IUPAC принципово не відрізняються від назв монопохідних (табл. 13.3).

### 13.2.1. Методи одержання

**1. Полігалогенування алканів.** Особливості процесу полігалогенування алканів подібні до випадку їх моногалогенування (гл. 9.4.1.1):

$$CH_3-CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow[S_R]{h\nu \text{ або } T} Cl-CH_2-CH_2-Cl + 2HCl$$

Сполуки такого виду отримують, як правило, у вигляді суміші ізомерів при хлоруванні індивідуальних алканів (етану, пропану) або їх промислових фракцій. Таким методом у промисловості одержують *рідкі хлоропарафіни*, які містять 40–49% зв'язаного хлору і використовуються як пластифікатори і додатки до мастил; *тверді хлоропарафіни* (70–72% зв'язаного хлору), що застосовуються як вогнестійкі компоненти полімерних матеріалів.

Таблиця 13.3. **Полігалогенопохідні алканів**

| Сполука | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна |
| $CH_2Cl_2$ | Дихлорометан | Метиленхлорид |
| $CHCl_3$ | Трихлорометан | Метилідинхлорид (хлороформ)* |
| $CCl_4$ | Тетрахлорометан | Тетрахлорид вуглецю (чотирихлористий вуглець)* |
| $Br-CH_2-CH_2-Br$ | 1,2-Дибромметан | Етиленбромід |
| $CH_3-CI_2-CH_3$ | 2,2-Дийодопропан | Ізопропіліденйодид |
| $CHCl_2-CHCl_2$ | 1,1,2,2-Тетрахлоретан | Ацетилентетрахлорид |

* Тривіальні назви.



Інколи полігалогенопохідні виділяють як побічні продукти процесу монохлорування.

**2. Приєднання галогенів до алкенів і алкінів** викладено відповідно у главах 10.3.1(2) і 12.3.1.2(1).

**3. Одержання з альдегідів і кетонів.** Сильні галогенуючі агенти на зразок $PCl_5$, $PBr_5$, $PCl_3$, $SOCl_2$, $SF_4$ тощо при взаємодії з альдегідами і кетонами утворюють гемінальні галогенопохідні:

$$CH_3-C(=O)-H + PCl_5 \longrightarrow CH_3-CHCl_2 + POCl_3$$

$$CH_3-C(=O)-CH_3 + SF_4 \longrightarrow CH_3-CF_2-CH_3 + SOF_2$$

**4. Заміщення гідроксильної групи галогеном.** Аналогічно моногалогенопохідним при дії на гліколі або інші багатоатомні спирти галогеноводнів HHal, галогенідів фосфору $PHal_n$, $SOCl_2$ тощо утворюються ди- або полігалогенопохідні (гл. 13.1.1(3)):

$$HO-CH_2-CH_2-OH + 2PCl_5 \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-Cl + 2POCl_3 + 2HCl$$

### 13.2.2. Фізичні і хімічні властивості

Як правило, полігалогеналкани – важкі оліїсті рідини або кристалічні речовини, які не розчиняються у воді. Зі збільшенням кількості атомів галогену в молекулі температури кипіння зростають, крім флуоропохідних, для яких, навпаки, знижуються, що пов'язують зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії між молекулами поліфлуоропохідних.

За хімічними властивостями вони, подібно до моногалогеналкілів, вступають в реакції гідролізу і відщеплення.

**Гідроліз полігалогенопохідних.** При гідролізі віцинальних похідних утворюються гліколі, а гемінальних – альдегіди або кетони залежно від розташування галогенів відносно початку ланцюга сполуки:

$$CH_3-CH_2-CHBr_2 \xrightarrow[-2HBr]{+2HOH} CH_3-CH_2-C(OH)_2-H \rightleftharpoons CH_3-CH_2-C(=O)-H + H_2O$$

Нестійкий діол — Пропіоновий альдегід

$$CH_3-CCl_2-CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{+2HOH} CH_3-C(OH)_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C(=O)-CH_3$$

Кетон

У випадку тригалогенопохідних утворюються карбонові кислоти:

$$CH_3{-}CCl_3 + 3HOH \xrightarrow[-3HCl]{} \underset{\text{Нестійкий триол}}{CH_3{-}C(OH)_3} \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3{-}C{=}O{-}OH$$

Реакції відщеплення викладені в гл. 13.3.

### 13.2.3. Окремі представники

Полігалогенопохідні внаслідок своєї хімічної інертності і термічної стійкості широко використовуються як розчинники, холодоагенти, аерозольні розпилювачі (пропеленти), високотемпературні мастила, піноутворювачі, наповнювачі вогнегасників тощо.

**Хлороформ $CHCl_3$** застосовується не тільки як розчинник і органічний реагент, але і як анестезуючий засіб у медицині. Його добувають також з ацетону, оцтового альдегіду або етанолу (Ю. Лібіх, 1831 р.) хлоруванням безпосередньо хлором або хлорним вапном CaCl(OCl):

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[-2HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Окиснення}}{CH_3{-}C(=O){-}H} \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2} \underset{\text{Хлораль}}{CCl_3{-}C(=O){-}H} \xrightarrow[Ca(OH)_2]{NaOH\ або} CHCl_3 + H{-}C(=O){-}ONa$$

$$2CH_3{-}C(=O){-}CH_3 \xrightarrow[-6HCl]{+6Cl_2} \underset{\text{Трихлорацетон}}{2CH_3{-}C(=O){-}CCl_3} \xrightarrow{Ca(OH)_2} 2CHCl_3 + \underset{\text{Ацетат кальцію}}{Ca(CH_3COO)_2}$$

**Тетрахлорид вуглецю $CCl_4$** використовується як розчинник, реагент і ефективний засіб для гасіння вогню. При високих температурах він, як і багато інших галогеналканів, реагує з киснем з утворенням фосгену $COCl_2$. Внаслідок цього не рекомендується застосовувати його для гасіння вогню в закритих приміщеннях.

Тетрахлорометан також отримують хлоруванням сірковуглецю за реакцією:

$$\underset{\text{Сірковуглець}}{2CS_2} + 6Cl_2 \rightarrow 2CCl_4 + 2S_2Cl_2$$

**Фреони** – флуорохлоралкани, які застосовуються як холодоагенти в холодильних установках. Частіше їх отримують взаємодією полігалогеналканів з флуороводнем:

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbF_5} \underset{\substack{\text{Дифлуороди-}\\\text{хлорометан}}}{CF_2Cl_2} + 2HCl$$

Фреони позначаються марками (номерами), в яких остання цифра показує кількість атомів флуору, передостання – атомів водню +1 (на один більше), наприклад: $CF_2Cl_2$ фреон-12, $CHF_2Cl$ фреон-22, $CFCl_3$ фреон-11, $CF_2Cl{-}CF_2Cl$ фреон-114, $CF_2Cl{-}CF_3$ фреон-115.



## 13.3. Ненасичені галогенопохідні

До таких сполук відносять як моно-, так і полігалогенопохідні алкенів та алкінів. За номенклатурою IUPAC меншою цифрою вказують положення ненасиченого зв'язку (табл. 13.4).

### 13.3.1. Методи одержання

Для їх одержання використовують ті самі методи, що і для насичених галогенопохідних. Однак відомі і специфічні методи.

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

$$CH_3{-}CH_2{-}CHBr_2 \xrightarrow[\text{спиртовий}]{KOH} \underset{\text{1-Бромо-1-пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}Br} + HBr$$

$$\underset{\text{Трихлоретилен}}{CCl_2{=}CHCl} \xrightarrow[\text{спиртовий}]{KOH} \underset{\text{Дихлоретин}}{Cl{-}C{\equiv}C{-}Cl} + HCl$$

Таблиця 13.4. **Ненасичені галогенопохідні**

| Сполука | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна |
| $CH_2{=}CHCl$ | Хлоретен | Вінілхлорид |
| $CH_2{=}CCl_2$ | 1,1-Дихлоретен | Вініліденхлорид |
| $CHCl{=}CHCl$ | 1,2-Дихлоретен | Вініленхлорид |
| $CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$ | 3-Хлоро-1-пропен | Алілхлорид |
| $CH_2{=}CH{-}CHCl_2$ | 3,3-Дихлоро-1-пропен | Аліліденхлорид |
| $CH_2{=}CCl{-}CH_3$ | 2-Хлоро-1-пропен | Ізопропенілхлорид |
| $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ | 1-Бромо-2-бутен | 2-Бутенілбромід (кротилбромід)* |
| $HC{\equiv}CCl$ | Хлоретин | Етинілхлорид (ацетиленілхлорид)* |
| $ClC{\equiv}CCl$ | Дихлоретин | Етиніленхлорид |
| $CH{\equiv}C{-}CH_2Br$ | 3-Бромо-1-пропін | 2-Пропінілбромід (пропаргілбромід)* |

* Раціональна номенклатура.

Промислового значення набув метод одержання вінілхлориду з етилену через стадію утворення 1,2-дихлоретану. Розроблений процес окиснювального хлорування відноситься до безвідходних технологій. Кисень зв'язує водень утвореного хлороводню при дегідрохлоруванні, що дає змогу знову використовувати регенерований $Cl_2$ для хлорування етилену:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[500°C]{\text{Каолін}} CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{або каолін}]{Ca(OH)_2} CH_2{=}CHCl + HCl$$

$$4HCl + O_2 \xrightarrow[Cu]{500°C} 2Cl_2 + 2H_2O$$

Вінілхлорид є важливим вінільним мономером, широко застосовується для виробництва полівінілхлориду (ПВХ), перхлоровінілових смол, волокна хлорину тощо.

Термічне відщеплення хлороводню застосовується при одержанні трихлоретилену та тетрафлуоретилену:

$$\underset{\text{1,1,2,2-Тетрахлоретан}}{CHCl_2{-}CHCl_2} \xrightarrow{400\text{–}500°C} \underset{\substack{\text{Ефективний}\\ \text{розчинник}\\ \text{для хімчистки}}}{CCl_2{=}CHCl} + HCl$$

$$\underset{\text{1,1,2-Трихлоретан}}{CH_2Cl{-}CHCl_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Вініліденхлорид}\\ \text{(вінільний мономер)}}}{CH_2{=}CCl_2} + HCl$$

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow[-2HCl]{} \underset{\text{Фреон-22}}{2CHF_2Cl} \xrightarrow[1\text{ с}]{700°C} \underset{\text{Тетрафлуоретилен}}{CF_2{=}CF_2} + 2HCl$$

Тетрафлуоретилен також є важливим вінільним мономером, з якого отримують політетрафлуоретилени (флуоропласти, або тефлони) – надзвичайно стійкі полімери до агресивних середовищ. Така стійкість флуоропластів, як і флуоралканів, пояснюється відносно невеликим радіусом атома флуору 0,064 нм, що удвічі більший, ніж радіус атома водню – 0,032 нм. Унаслідок цього атоми флуору екранують вуглецевий скелет від дії реагентів.

**2. Заміщення водню в алкенах** може відбуватися при високотемпературному хлоруванні, в якому подвійний зв'язок майже не бере участі в реакції, наприклад:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[S_R]{500°C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Така реакція називається реакцією *аномального хлорування* і відбувається за радикальним механізмом (гл. 10.3.4).

**3. Реакція приєднання галогеноводню до алкінів** розглянута в гл. 12.3.1.2(2) на прикладі одержання вінілхлориду.



**4. Реакція заміщення водню галогеном в алкінах** наведена в гл. 12.3.5.

## 13.3.2. Фізичні і хімічні властивості

Важливе значення мають галогенопохідні алкенів, для яких взаємне розміщення галогену і подвійного зв'язку визначає реакційну здатність галогену і молекули в цілому. Моногалогенопохідні за реакційною здатністю умовно поділяють на три групи:

**1. Атом галогену знаходиться безпосередньо біля подвійного зв'язку.** Для таких сполук характерна невелика реакційна здатність галогену і частково подвійного зв'язку. Це пояснюється тим, що $p$-АО неподілених електронних пар галогену зміщуються до π-зв'язку ($+M$-ефект) і частково з ним взаємодіють внаслідок $p$-π-спряження. Одночасно в молекулі існує сильний $-I$-ефект галогену за σ-зв'язком, направлений у протилежний бік (гл. 2.4):

$$\overset{\delta^-}{CH_2}{=}\overset{\delta^+}{CH}{-}\overset{\delta^+}{Cl}: \quad \text{або} \quad \overset{\overbrace{\phantom{CH_2{=}CH}}^{\delta^-}}{CH_2{=}CH}\overset{\delta^+}{Cl}$$

У результаті зв'язок C–Cl набуває рис подвійного зв'язку, його довжина зменшується від 0,178 до 0,172 нм, а енергія збільшується. Реакційна здатність вінілхлориду в цілому знижується. Так, електрофільне приєднання до подвійного зв'язку проходить уже з певним утрудненням:

$$CH_2{=}CH{-}Cl + HCl \rightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

Перебіг цієї реакції відбувається з утворенням карбокатіона (1), який з двох можливих найстійкіший, оскільки його позитивний заряд на атомі вуглецю делокалізований $p$-$p$-спряженням з $n$-електронами атома хлору та σ-$p$-спряженням з метильною групою. Тому приєднання галогеноводнів за іонним механізмом проходить за правилом Марковникова:

$$CH_2{=}CHCl + H^+ \longrightarrow \begin{cases} CH_3\overset{+}{C}H{-}Cl & (1) \\ \overset{+}{C}H_2{-}CH_2Cl & (2) \end{cases}$$

Таким чином, за звичайних умов галоген заміщується нуклеофілом досить важко, і сполуки на зразок вінілхлориду не реагують з водою, водним розчином лугу, $NH_3$, KCN, $CH_3COOAg$. Однак у присутності сильних основ вінілхлорид взаємодіє з етилатом натрію:

$$CH_2{=}CH{-}Cl + \overset{\delta^+}{Na}\overset{\delta^-}{O}C_2H_5 \xrightarrow{-NaCl} \underset{\text{Вінілетиловий етер}}{CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5}$$

Вважають, що під дією сильних основ відбувається реакція відщеплення за *E2*-механізмом і утворений ацетилен приєднує етоксидний нуклеофіл $C_2H_5O^-$:

$$CH_2{=}CHCl \xrightarrow[-HCl]{C_2H_5O^-} CH{\equiv}CH$$

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5{-}\overset{\delta^-\delta^+}{O}H \xrightarrow{A_N} CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$$

Наведені реакції проходять за механізмом відщеплення–приєднання ($E2$–$A_N$).

При взаємодії вінілхлориду з магнієм у безводному тетрагідрофурані (ТГФ) утворюється реактив Нормана, за допомогою якого синтезують алкени, ненасичені спирти, кислоти тощо:

$$CH_2{=}CHCl + Mg \rightarrow \underset{\text{Вінілмагнійхлорид}}{CH_2{=}CH{-}MgCl}$$

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

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[S_N1]{NaOH} \underset{\text{Аліловий спирт}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH}$$

Такий перебіг реакції пояснюється значною стійкістю алільного карбокатіона (гл. 5.1.1) завдяки π-*p*-спряженню катіонного центра з ненасиченим зв'язком:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^-$$

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \text{ або } CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + :\overset{H}{\underset{H}{O}} \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{+H}{\underset{H}{O}} \xrightleftharpoons{-H^+} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$$

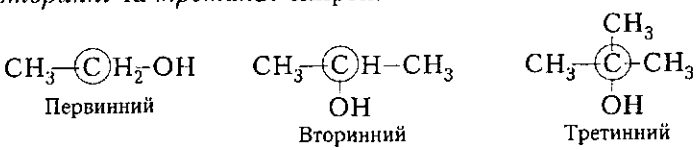
Це викликає вирівнювання електронної густини алільного карбокатіона, і він далі швидко взаємодіє з молекулою води або аніоном $HO^-$ з утворенням алілового спирту.

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

# Глава 14. Спирти

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів водню заміщені гідроксильною групою –OH. Кількість гідроксильних груп визначає *атомність спиртів*. Одноатомні спирти містять у молекулі одну гідроксильну групу, наприклад $CH_3{-}OH$, двоатомні – дві, наприклад $CH_2OH{-}CH_2OH$, триатомні – три, наприклад $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$, тощо.

Залежно від будови вуглеводневого залишку або природи вуглецевого атома, з яким зв'язана гідроксильна група, розрізняються *первинні*, *вторинні* та *третинні* спирти:




Наявність або відсутність ненасичених зв'язків визначає поділ аліфатичних спиртів на *насичені* і *ненасичені*.

Часто насичені спирти називають алканолами, або алкоголями. Назву *алкоголь* (від араб. *al-kohol* – дрібний порошок) для етилового спирту $C_2H_5OH$ запропонував ще Парацельс у XVI ст., а Берцеліусом ця назва була поширена на інші спирти.

## 14.1. Одноатомні насичені спирти

Одноатомні насичені спирти (алканоли) позначаються загальною формулою $C_nH_{2n+1}OH$.

За *замісниковою* номенклатурою IUPAC їх назву утворюють з назви відповідного алкану додаванням закінчення *-ол*. Головний ланцюг нумерується з того кінця, ближче до якого міститься OH-група (табл. 14.1). Ізомерія спиртів залежить від будови вуглеводневого ланцюга і положення гідроксильної групи.

Таблиця 14.1. **Одноатомні насичені спирти**

| Сполука | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна, спирт |
| $CH_3–OH$ | Метанол | Метиловий |
| $CH_3CH_2–OH$ | Етанол | Етиловий |
| $CH_3CH_2CH_2–OH$ | 1-Пропанол | Пропіловий |
| $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_3$ | 2-Пропанол | Ізопропіловий |
| $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ | 1-Бутанол | Бутиловий |
| $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$ | 2-Бутанол | *втор*-Бутиловий |
| $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–OH$ | 2-Метил-1-пропанол | Ізобутиловий |
| $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}–CH_3$ | 2-Метил-2-пропанол | *трет*-Бутиловий |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2–OH$ | 1-Пентанол | Пентиловий |
| $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}–CH_2–OH$ | 2,2-Диметил-1-пропанол | Неопентиловий |

Для спиртів поширена також *радикально-функціональна* номенклатура. При цьому до назви вуглеводневого залишку додають слово *спирт*, наприклад метиловий спирт.

При розташуванні гідроксильної групи у бічному розгалуженні вуглецевого ланцюга її позначають префіксом *гідрокси-*, наприклад:

$$\overset{3}{CH_3}–\underset{\displaystyle OH}{\overset{2}{\underset{|}{CH}}}–\overset{1}{COOH}$$

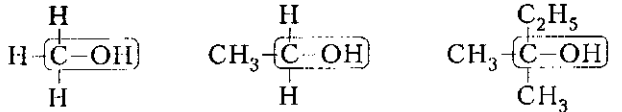
2-Гідроксипропанова кислота

Наведена сполука відноситься до класу кислот, а не спиртів унаслідок старшинства карбоксильної групи –COOH порівняно з HO-групою (табл. 8.2).

Раціональна (карбінольна) номенклатура спиртів тепер не рекомендована до використання і застосовується лише в деяких випадках для



спрощення утворення назв. Вона аналогічна "метановій" номенклатурі алканів (гл. 9.1). За основу в карбінольній номенклатурі взятий найпростіший спирт $CH_3OH$, який отримав назву *карбінол*, всі інші спирти розглядають як його похідні, наприклад:



Карбінол (метанол) | Метилкарбінол (метилметанол) | Диметилетилкарбінол (диметилетилметанол)

Достатньо поширеними залишаються деякі тривіальні назви спиртів: $CH_3OH$ – деревний; $C_2H_5OH$ – винний, $C_5H_{11}OH$ – амиловий (від лат. *amilum* – крохмаль), $C_{26}H_{53}OH$ – цериловий (від лат. *cera* – віск) тощо.

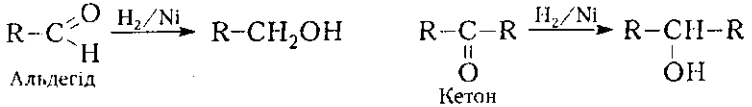
### 14.1.1. Методи одержання

До головних промислових методів одержання спиртів належать: гідратація алкенів, гідрування карбонільних сполук, оксосинтез, ферментативна переробка вуглеводів (бродіння) та окиснення.

Крім того, відомі численні лабораторні методи, з яких найважливіші гідроліз галогеналканів та синтези за допомогою металорганічних сполук.

**1. Гідратація алкенів.** Наведена при висвітленні хімічних властивостей алкенів (гл. 10.3.1(4)).

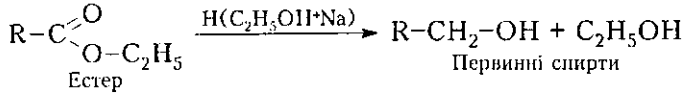
**2. Гідрування карбонільних сполук.** Каталітичне гідрування (відновлення) карбонільних сполук – альдегідів, кетонів і естерів у присутності Ni, Pt або Pd приводить до утворення первинних або вторинних алканолів залежно від природи вихідної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони – вторинні:



Альдегід | Кетон

Крім каталітично активованого молекулярного водню $H_2$ застосовують м'якші агенти гідрування, наприклад: тетрагідроборат натрію $NaBH_4$, тетрагідроалюмінат літію $LiAlH_4$, диборан $(BH_3)_2$ (гл. 16.3.1.2.1(2)).

Естери при каталітичному гідруванні утворюють первинні спирти, причому їх можна відновлювати атомарним воднем (*in statu nascendi*) за методом Л. Буво – Г. Блана (1903 р.):



Естер | Первинні спирти

**3. Оксосинтез (карбонілювання).** Суміш оксиду вуглецю CO і водню утворює різні спирти та інші сполуки (формальдегід, насичені вуглеводні) залежно від умов процесу (природи каталізатора, співвідношення компонентів, тиску, температури):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[300^\circ C]{ZnO} CH_3OH$$

$$6CO + 12H_2 \xrightarrow[T^\circ C]{Co} CH_3CH_2CH_2OH + CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + 4H_2O$$

Суміш спиртів (синтол)

Карбонілювання спиртів дозволяє нарощувати вуглецевий ланцюг молекули та отримувати їх гомологи:

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{T^\circ C} CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2O$$

При карбонілюванні, чи оксосинтезі, алкенів утворюються альдегіди, які потім відновлюють до відповідних спиртів:

> *Карбонілювання — реакція введення до будь-якої молекули оксиду вуглецю CO.*

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{//}{C}}_{\displaystyle H} \xrightarrow{H_2/Pt} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Таким способом з відповідних олефінів добувають технічно важливі цериловий $C_{26}H_{53}OH$ і мірициловий $C_{31}H_{63}OH$ спирти.

**4. Окиснення алканів.** Нижчі алкани до спиртів не окиснюються. Реакція окиснення має практичне застосування для вищих парафінів $C_{12}{-}C_{20}$ (гл. 9.4.3). Для запобігання подальшому окисненню спиртів до альдегідів і кислот реакцію проводять в атмосфері азоту в присутності борної кислоти (О. Башкиров, 1946 р.), яка утворює стійкі до окиснення естери:

$$R{-}H \xrightarrow{Mn,4\%\ O_2} R{-}OH$$

$$3R{-}OH + B(OH)_3 \longrightarrow (RO)_3B + 3H_2O$$

Утворення алкілових естерів бору є своєрідним захистом гідроксильних груп від окиснення. Естери бору потім легко гідролізуються в лужному середовищі до спиртів:

$$(RO)_3B + 3H_2O \xrightarrow{OH} 3R{-}OH + B(OH)_3$$

Таким методом у промисловості одержують цетиловий $C_{16}H_{33}OH$ та інші вищі спирти.

**5. Ферментативна переробка вуглеводів.** Ферментативна переробка вуглеводів, чи спиртове бродіння моносахаридів (глюкози, фруктози) і полісахаридів (крохмалю, клітковини), здавна є методом одержання етилового спирту (гл. 25.1.2(2)):

$$\underset{\text{Моносахарид}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Фермент}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

$$\underset{\text{Полісахарид}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow[150^\circ C]{H^+} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

При застосуванні інших за природою каталізаторів-ферментів добувають різні продукти бродіння. Так, ще під час Першої світової війни Х. Вейцман розробив технологію гідролізу крохмалю з утворенням суміші 60% 1-бутанолу, 10% етанолу і 30% ацетону при так званому ацетонобутаноловому бродінні (гл. 25.1.3(8)).

**6. Гідроліз галогеналканів** (реакції за механізмами $S_N1$ і $S_N2$) викладений у гл. 13.1.3.1. Реакція гідролізу виглядає так:

$$R{-}Hal + H_2O \rightarrow R{-}OH + HHal$$

**7. Синтези за допомогою металорганічних сполук.** Металорганічні сполуки літію, магнію, алюмінію, бору тощо проявляють високу реакційну здатність, і на їх основі отримують різні алканоли.

*Застосування реактивів Гріньяра.* Реактиви Гріньяра легко вступають у взаємодію з карбонільними сполуками, органічними оксидами або з молекулярним киснем з утворенням спиртів різної будови. Так, з формальдегіду отримують первинні спирти:

$$\underset{H}{\overset{H}{>}}C^{\delta+}{=}O^{\delta-} + \underset{\text{Етилмагнійбромід}}{CH_3{-}\overset{\delta-}{C}H_2{-}\overset{\delta'}{MgBr}} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{H{-}C{-}OMgBr}} \xrightarrow[+H_2O/H^+]{\text{Гідроліз}}$$

Магнійбромалкоголят

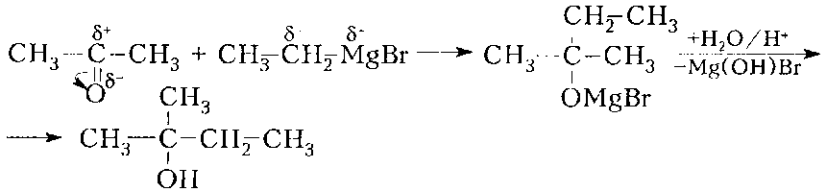
$$\longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{H{-}C{-}OH}} \quad \text{або} \quad \underset{\text{Пропіловий спирт (первинний)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}$$

З інших альдегідів утворюються вторинні спирти:

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{\displaystyle \delta+}{C}}}{=}\overset{\displaystyle \delta-}{O} + CH_3{-}\overset{\delta-}{C}H_2{-}\overset{\delta+}{MgI} \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OMgI}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-Mg(OH)I]{+H_2O/H^+}$$

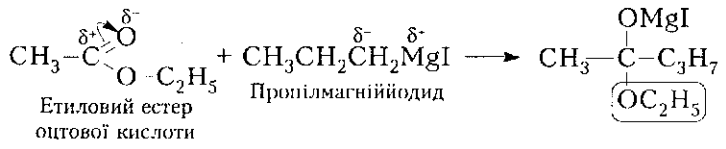
$$\longrightarrow \underset{\text{2-Бутанол}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3}$$

З кетонів завжди утворюються третинні спирти:



2-Метил-2-бутанол
(*трет*-аміловий)

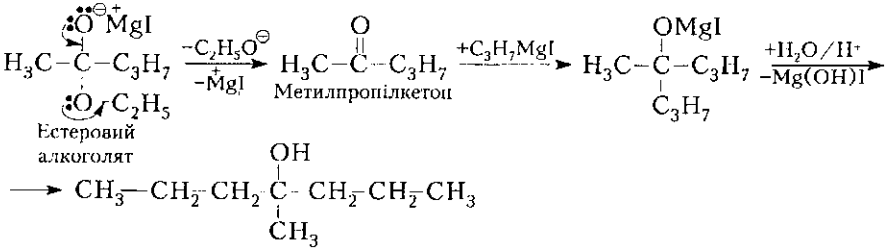
При взаємодії естерів з металорганічними сполуками одержують третинні спирти, за винятком естерів мурашиної кислоти H–OCOR, з яких синтезують вторинні спирти:



Етиловий естер оцтової кислоти

Пропілмагніййодид

Так, при взаємодії нуклеофільного центра пропілмагніййодиду з електрофільним атомом вуглецю карбонільної групи утворюється так званий естеровий алкоголят, який легко відщеплює етокси-аніон і перетворюється в метилпропілкетон:



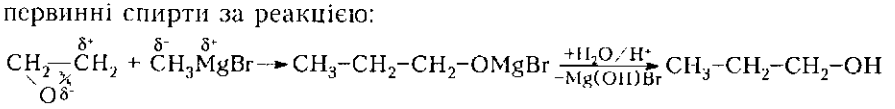
Естеровий алкоголят

Метилпропілкетон

4-Метил-4-гептанол

Такий кетон активніше, ніж вихідний естер, реагує з наступною молекулою реактиву Гріньяра з утворенням після гідролізу кінцевого третинного спирту.

Органічні оксиди в реакціях з алкілмагнійгалогенідами утворюють первинні спирти за реакцією:



Оксид етилену

Взаємодію реактивів Гріньяра з молекулярним киснем наведено в гл. 26.2.2.

*Застосування алюмінійорганічних сполук.* Сполуки триетилалюмінію, що використовуються для синтезу вищих насичених спиртів



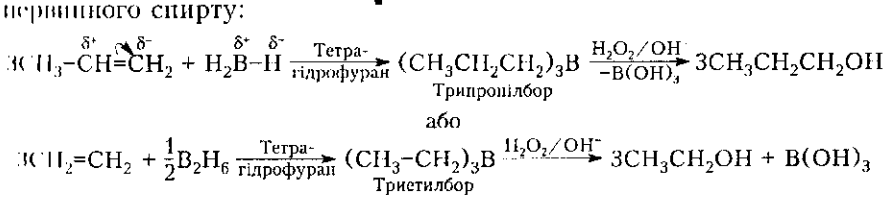
з парною кількістю атомів вуглецю ($C_6$–$C_{20}$), спочатку викликають полімеризацію етилену (К. Ціглер, Дж. Натта) з утворенням триалкілалюмінію (гл. 26.2.4), який далі під дією повітря окиснюється до відповідних спиртів:



Алкоголят алюмінію

На відміну від прямого окиснення алканів ($C_8$–$C_{20}$) при цьому утворюються первинні спирти з лінійною, нерозгалуженою будовою.

*Застосування борорганічних сполук* (Т. Браун). Для синтезу спиртів використовують диборан $B_2H_6$ або його алкілпохідні (гл. 26.2.3). Даний процес фактично складається з реакцій гідроборування та окиснення. Гідроборування починається з електрофільного приєднання молекули борану $\geq B^{\delta-}$–H до алкену всупереч правилу Марковникова з подальшим утворенням триалкілборанів. Електрофільним центром виступає електронно-дефіцитний атом бору, а роль нуклеофілу виконує водень з борану у вигляді гідрид-іона $:H^-$. Під дією пероксиду водню триалкілборани в лужному середовищі окиснюються, як правило, до первинного спирту:

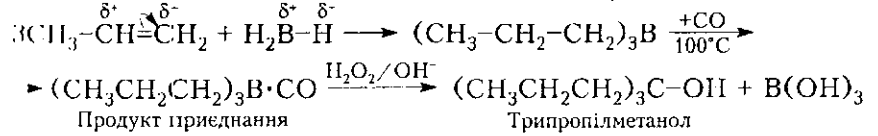


Трипропілбор

або

Триетилбор

Застосовуючи оксид вуглецю CO для взаємодії з трипропілбором, отримують проміжний адукт складної структури. При його окисненні пероксидом водню в лужному середовищі утворюється третинний спирт, для якого роль "карбінольного" атома вуглецю виконує атом з оксиду CO, тобто синтез таких спиртів відбувається в результаті послідовних реакцій гідроборування – карбонілювання – окиснення:



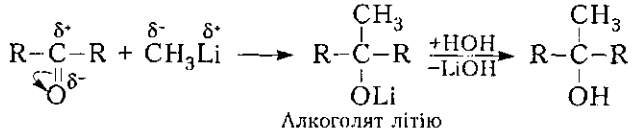
Продукт приєднання складної структури

Трипропілметанол

Реакція карбонілювання біля атома бору проходить поступово трьома окремими стадіями, і на кожній з них відбувається переміщення алкільної групи $C_3H_7$ від атома бору до атома вуглецю з оксиду CO.

Розглянуті обидва типи реакцій одержання спиртів виходячи з борорганічних сполук є по суті процесом гідратації алкенів. Це дозволяє застосовувати дані реакції тоді, коли добути спирт безпосередньо кислотною гідратацією алкену неможливо.

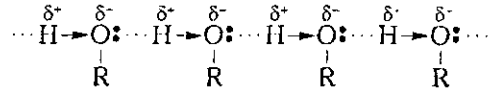
*Застосування літійорганічних сполук.* Літійорганічні сполуки набувають все більшого поширення в синтезі спиртів. За дією на карбонільні сполуки вони аналогічні реактивам Гріньяра, але сприяють збільшенню виходу спиртів, наприклад:




## 14.1.2. Фізичні властивості

Загальні зміни фізичних властивостей (густина, температури кипіння та топлення тощо), характерні для вуглеводнів, проявляються і в спиртах. Але їх температури кипіння суттєво вищі, ніж алканів і галогеналканів з тією самою кількістю вуглецевих атомів. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків, які сприяють існуванню асоціатів між молекулами спирту (гл. 2.1.3):

Залежно від будови первинні спирти мають вищу температуру



кипіння, ніж вторинні, які, у свою чергу, характеризуються більшою температурою кипіння порівняно з третинними.

Спирти $C_1$–$C_{10}$ – рідини, починаючи з $C_{11}$ – мастильні або тверді тіла, і їх густина менша за одиницю. Спирти $C_1$–$C_3$ змішуються з водою без обмежень, що пояснюється утворенням водневих зв'язків з молекулами води.

За сумарним дипольним моментом $\mu$ = 1,6÷1,8 D – це полярні речовини, які мають слабкі електронодонорні, чи нуклеофільні, властивості, зумовлені неподіленою парою електронів атома кисню.

В УФ-ділянці поглинання спирти вважаються "прозорими" (~180 нм) (табл. 7.2), що пов'язано з $n\rightarrow\sigma^*$-переходом $n$-електронів кисню. Ширшу інформацію про наявність ОН-групи отримують за допомогою ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-діапазоні спектра спостерігаються сильні і середні валентні коливання $\nu_{OH}$ при 3620–3600 см$^{-1}$ і 3600–3200 см$^{-1}$ відповідно для сильнорозведених і концентрованих, з водневими зв'язками, розчинів. Крім того, $\delta_{OH}$ проявляються при 1420–1330 см$^{-1}$, а



фрагмент –C–O– в спиртах $\nu_{CO}$ – при 1220–1125 і 1085–1050 см$^{-1}$ залежно від їхньої будови (табл. 7.3).

У ПМР-спектроскопії сигнал протона гідроксильної групи проявляється в широкому діапазоні від 1,0 до 5,5 м.ч. (табл. 7.4). Застосовуючи як розчинник диметилсульфоксид, у ПМР-спектрах розрізняють первинні, вторинні і третинні спирти.

## 14.1.3. Хімічні властивості

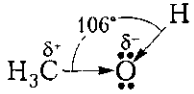


Рис. 14.1. Будова метанолу.

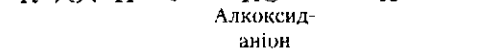
Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків O–H та C–O, а також неподілених електронних пар атома кисню (рис. 14.1). Полярність O–H-зв'язку значно вища, ніж полярність зв'язку C–O, про що свідчать значення $\mu$: 1,5 і 0,9 D відповідно.

За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи залежно від того, який зв'язок із наведених вище розривається в процесі реакції. Перша група – реакції, що відбуваються з розривом O–H-зв'язку і до яких відносяться кислотно-основні, естерифікації, окиснення і дегідрування. Друга група – реакції, що відбуваються з розривом C–O-зв'язку і до яких відноситься нуклеофільне заміщення OH-групи, утворення етерів, дегідратація, перегрупування.

### 14.1.3.1. Реакції з розщепленням O–H-зв'язку

Розглянемо реакції першої групи.

**1. Кислотно-основні реакції.** Для спиртів характерна іонізація O–H-зв'язку з утворенням протона внаслідок його полярності:




Однак кислотність спиртів нижча, ніж води (гл. 6.1), і в ряду наведених сполук зменшується:

| Сполука | $H_2O$ | R–OH | CH≡CH | $NH_3$ | $CH_2{=}CH_2$ | $CH_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $pK_a$ | 15,7 | 15,2–19,2 | ~25 | ~38 | ~44 | ~48 |

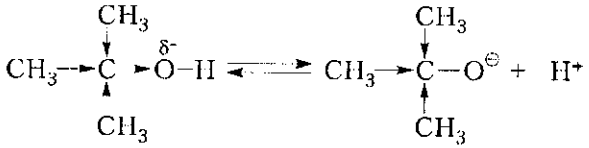
Кислотність спиртів підтверджується їх взаємодією з лужними металами, Al тощо:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$
$$6ROH + 2Al \rightarrow 2(RO)_3Al + 3H_2$$

Алкоголяти (алканоляти) $R-\overset{\delta-}{O}Na^{\delta+}$, що при цьому утворюються, легко гідролізуються, оскільки вода є сильнішою кислотою, ніж спирти, за винятком метанолу. Тому добути алкоголяти при взаємодії спиртів навіть з концентрованими водними розчинами лугів на зразок NaOH досить важко:

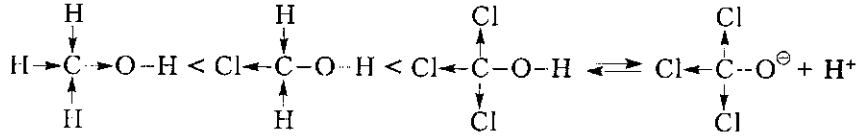
$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Кислотні властивості спиртів залежать від положення ОН-групи і зменшуються в ряду: первинні > вторинні > третинні. Це пояснюється проявленням +*I*-ефекту алкільних груп, унаслідок якого збільшується електронна густина на атомі кисню. Надлишок електронної густини знижує стійкість аніона (гл. 6.1.1), наприклад:



Утворення *трет*-бутоксид-аніона утруднене

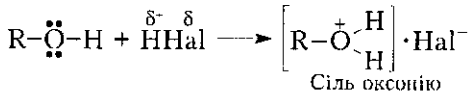
Первинні спирти іонізуються легше, ніж третинні, і при електроноакцепторних замісниках в α-положенні до ОН-групи кислотність зростає:



Утворення трихлорометоксид-аніона не утруднене

Утворення оксидного аніона в наведеному ряді полегшується внаслідок негативного −*I*-ефекту атома хлору. Тому для трихлорометанолу характерні високі кислотні властивості, оскільки іонізація O−H-зв'язку відбувається легше, ніж у метанолі.

Основні властивості спиртів як основ Льюїса зумовлені здатністю неподілених пар електронів атома кисню взаємодіяти з протоном з утворенням оксонієвих сполук. Тому спирти належать до оксонієвих основ (гл. 6.1.2):



Сіль оксонію

Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні – зменшують. Отже, сила основності спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних: первинний спирт < вторинний < третинний.

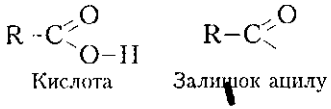


Основність алкоксид-аніонів $RO^-$ більша, ніж відповідних спиртів, оскільки слабка кислота ROH завжди утворює сильну спряжену до неї основу $RO^-$. При цьому основність алкоксид-аніонів більша, ніж таких лугів, як KOH або NaOH, і за силою змінюється аналогічно основності спиртів:

$$CH_3O^- < RCH_2-O^- < R_2CH-O^- < (CH_3)_3C-O^-$$

Таким чином, алкоксид-аніони, чи алкоголят-аніони, проявляють значну основність і є сильними нуклеофілами, особливо алкоголят-аніони третинних спиртів. Так, *трет*-бутилалкоголяти натрію, а також калію вважаються одними з найсильніших органічних основ.

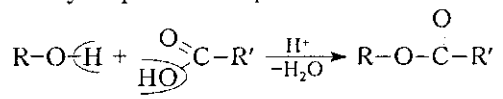
**2. Реакція естерифікації.** При взаємодії спиртів з органічними або кисневмісними мінеральними кислотами утворюються естери (від англ. *ester* – естер, складний ефір). Вони розглядаються як похідні спиртів, що отримуються при заміні атома водню групи ОН ацильним залишком карбонової кислоти $R-\overset{\delta+}{C}=O$ або неорганічним залишком мінеральної. Тому утворення естеру з спиртів і карбонових кислот називають реакцією ацилювання спиртів:



Кислота Залишок ацилу

> ***Ацилювання** – введення до молекули субстрату ацильного залишку.*

Загальна схема утворення естерів виглядає так:



Реакція естерифікації проходить у присутності каталізаторів – сильних кислот (концентрованої сульфатної $H_2SO_4$, фосфатної $H_3PO_4$, $BF_3$ тощо) в рідкій фазі або $Al_2O_3$ – в газовій. Механізм реакції естерифікації буде розглянутий у гл. 17.1.3. Первинні спирти легко реагують з карбоновими кислотами, вторинні – вже з меншою швидкістю, а третинні – ще важче через стеричні перешкоди, внаслідок яких утруднюється доступність реакційного центра при взаємодії з реагентом (правило М. Меншуткіна) (гл. 17.1.3(3)).

Методом помічених атомів (ізотоп $^{18}O$ в $R^{18}OH$) встановлено, що в реакції естерифікації молекула води завжди утворюється при відщепленні групи HO від карбонової кислоти та атома H від спирту.

За наведеною схемою естери одержуються і при взаємодії спиртів з мінеральними кисневмісними кислотами, наприклад:

$$CH_3CH_2OH + HO-NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2-ONO_2 + H_2O$$

Етилнітрат

Механізм реакції синтезу етилнітрату полягає у появі в нітруючій суміші електрофільного катіона нітронію, який взаємодіє з нуклео-

фільною молекулою спирту. Проміжна нестійка оксонієва сполука легко відщеплює протон і утворює естер:

$$HONO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O_2 \cdot HSO_4^- + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + \overset{+}{N}O_2 \longrightarrow \left[CH_3-CH_2-\overset{+}{O}(H)-NO_2\right]\cdot HSO_4^- \xrightarrow[-H_2SO_4]{} CH_3CH_2-O-NO_2$$

Катіон нітронію

При застосуванні сульфатної кислоти реакція естерифікації проходить з розривом спиртового С–О-зв'язку за іншим механізмом.

**3. Окиснення і дегідрування спиртів.** При окисненні спиртів за допомогою $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CrO_3$ або $O_2$ в присутності міді утворюються альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

*Первинні спирти* утворюють альдегіди. Останні в умовах реакції здатні окиснюватися до відповідних кислот:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{[O],350^\circ C} CH_3-C(=O)-H \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

Оцтовий альдегід — Оцтова кислота

*Вторинні спирти* утворюють кетони:

$$(CH_3)_2CH-OH \xrightarrow[-H_2O]{[O],300^\circ C} CH_3-C(=O)-CH_3$$

*Третинні спирти* в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку С–С у β-положенні до гідроксильної групи та утворенням у кінцевому підсумку суміші кислот і кетонів:

$$CH_3-CH_2-\underset{\text{2-Метил-2-пентанол}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{[O]} CH_3CH_2-C(=O)-H + CH_3-C(=O)-CH_3 >$$

$$> + CH_3CH_2CH_2-C(=O)-CH_3 + H-C(=O)-H$$

Вміст пропіонового альдегіду й ацетону у кінцевій суміші значно переважає вміст мурашиного альдегіду та метилпропілкетону. Це пояснюється тим, що реакція окиснення третинних спиртів проходить через стадію дегідратації, завдяки якій утворюються в першу чергу максимально розгалужені алкени як енергетично вигідніші з подальшим розщепленням їх подвійного зв'язку:

$$CH_3-CH_2-\underset{\text{2-Метил-2-пентен}}{CH(OH)-C(CH_3)=CH-CH_3} \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{[O]}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2-C(=O)-H + CH_3-C(=O)-CH_3$$



У лужному середовищі окиснення третинних спиртів за такою схемою практично не відбувається внаслідок неможливості перебігу реакції дегідратації.

З окисненням спиртів значно пов'язаний процес їх дегідрування, що відбувається в присутності міді як без кисню, так і з ним. З первинних спиртів при цьому утворюються альдегіди, а з вторинних – кетони:

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[Cu]{300^\circ C} R-C(=O)-H + H_2$$

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{+O_2} R-C(=O)-H + H_2O$$

$$R-CH(R)-OH \xrightarrow[Cu]{300^\circ C} R-C(=O)-R + H_2$$

$$R-CH(R)-OH \xrightarrow{+O_2} R-C(=O)-R + H_2O$$

Реакція дегідрування в присутності кисню називається реакцією *окиснювального дегідрування*.

## 14.1.3.2. Реакції з розщепленням С–О-зв'язку

До другої групи реакцій спиртів відносяться такі.

**1. Заміщення гідроксильної групи галогеном.** Заміщення НО-групи може відбуватися при дії на спирти як газоподібних галогеноводнів або їх водних розчинів, так і галогенангідридів неорганічних кислот $PCl_5$, $PBr_3$, $SOCl_2$ тощо (гл. 13.1.1(3)).

При взаємодії спиртів з HHal утворюються галогеналкани, за здатністю взаємодіяти із спиртами вони розташовуються в ряд: HI > > HBr > HCl.

Пряма дія флуороводню HF не приводить до бажаних результатів. З метою заміщення НО-групи флуором застосовують інші флуоруючі реагенти (тетрафлуорид сірки $SF_4$, тетрафлуорид селену $SeF_4$, діетиламінотрифлуорид сірки $(C_2H_5)_2NSF_3$ тощо).

Із спиртів найлегше вступають у реакцію третинні, як правило, за механізмом $S_N1$, найважче – первинні за механізмом $S_N2$ (гл. 13.1.3.1).

Реакція за $S_N1$-механізмом відбувається через швидкістьвизначальну стадію протонування спирту й утворення карбокатіона, з яким і взаємодіє нуклеофільний галоген:

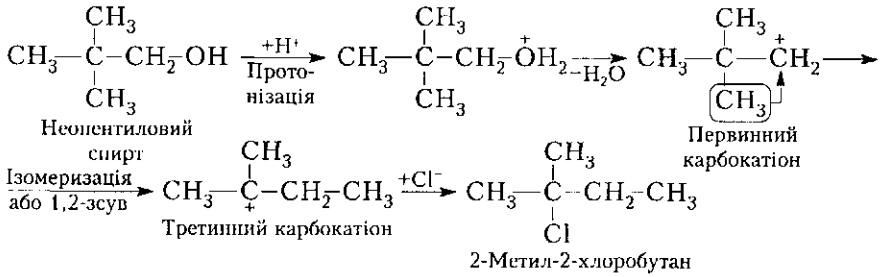
$$R-\ddot{O}-H + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{+}{O}(H)-H \xrightarrow[-H_2O]{} R^+ \xrightarrow[\text{Швидко}]{+Hal^-} R-Hal$$

Протонований спирт

Наприклад, *трет*-бутиловий спирт взаємодіє з хлороводнем HCl вже при кімнатній температурі, а при його дії на первинні спирти реакція проходить настільки повільно, що потребує застосування каталізаторів типу кислот Льюїса, наприклад $ZnCl_2$.

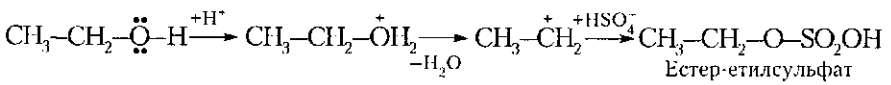
Заміщення гідроксильної групи галогеном, на відміну від заміщення галогену ОН-групою, частіше відбувається за $S_N1$-механізмом тому, що в сильнокислому середовищі легше утворюються карбокатіони і важче сильні нуклеофіли (основи) $RO^-$, а саме такі нуклеофіли необхідні для реалізації механізму $S_N2$.

Крім того, на процес нуклеофільного заміщення впливає схильність карбокатіонів у сильнокислому середовищі ізомеризуватись або перетворюватись в алкени. Наприклад, первинний неопентиловий спирт реагує з HCl за механізмом $S_N1$, а не за очікуваним $S_N2$. Це пояснюється існуванням для спирту стеричних перешкод, унаслідок яких він реагує за $S_N2$-механізмом дуже повільно. За той же час молекула спирту встигає утворити оксонієву сполуку і перетворитися у первинний карбокатіон. За допомогою 1,2-метидного зміщення первинний карбокатіон ізомеризується у стійкіший третинний, що енергетично вигідно:




У цілому для реакції заміщення гідроксильної групи галогеном зростання температури може сприяти утворенню алкену, надлишок спирту – етеру, а надлишок мінеральної кислоти-каталізатора – відповідного естеру (гл. 15.1.1). Це ставить певні вимоги до умов проведення таких реакцій.

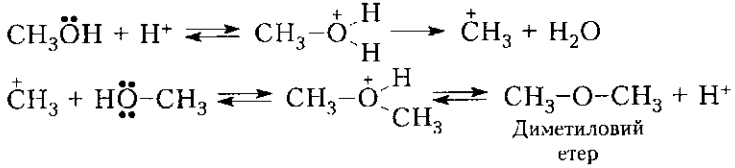
**2. Взаємодія з сульфатною кислотою.** При взаємодії спиртів, особливо первинних, з сульфатною кислотою утворюються відповідні естери вже на холоді (гл. 15.1.1). При цьому, на відміну від одержання естерів за участю нітратної кислоти, спостерігається розщеплення С–О-зв'язку в молекулі спирту:




Естери на зразок етилсульфату використовують у синтезі як ефективні алкілюючі агенти (гл. 15.1.1).

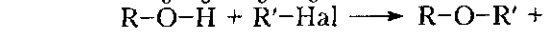


**3. Утворення етерів.** Одержання етерів відбувається в присутності кислотних каталізаторів при відносно невеликих температурах. Перебіг реакції етерифікації включає стадію утворення протонованого спирту, карбокатіона та алкілювання ними наступної молекули спирту:

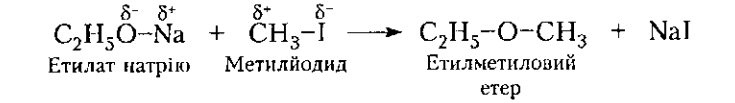



Найлегше етери синтезуються з первинних спиртів, важче реакція відбувається з вторинними і третинними спиртами, оскільки вони здатні в умовах процесу дегідратуватися до алкенів.

Як алкілюючі речовини застосовують також галогеналкіли. Однак взаємодія спиртів з галогеналкілами відбувається повільно:

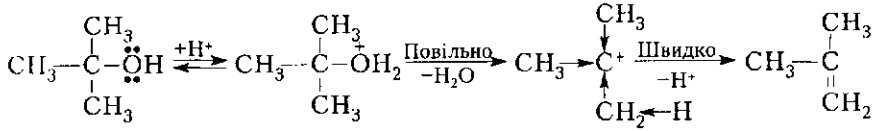


Тому для взаємодії з такими алкілюючими агентами краще використовувати не спирти (слабкі нуклеофіли), а їх алкоголяти (сильні нуклеофіли). Прикладом може служити алкілювання алкоголятів за О. Вільямсоном, 1852 р. (гл. 13.1.3.1):



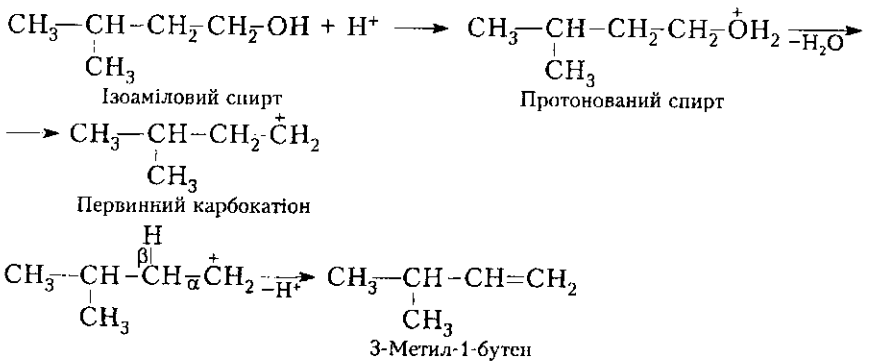

**4. Дегідратація спиртів.** При дегідратації спиртів отримують алкени (гл. 10.1.2(1)) та алкадієни (гл. 11.1.2).

Легше дегідратуються третинні спирти, потім вторинні і далі первинні, за механізмом *E*1 або *E*2, аналогічно реакції дегідрогалогенування (гл. 13.1.3.4). Процес дегідратації спиртів підпорядковується *правилу О. Зайцева* (гл. 10.1.2(1) і 13.1.3.4) з утворенням найбільш розгалужених алкенів. Так, дегідратація третинного спирту проходить за механізмом *E*1 і часто супроводжується реакцією нуклеофільного заміщення за $S_N1$-механізмом:

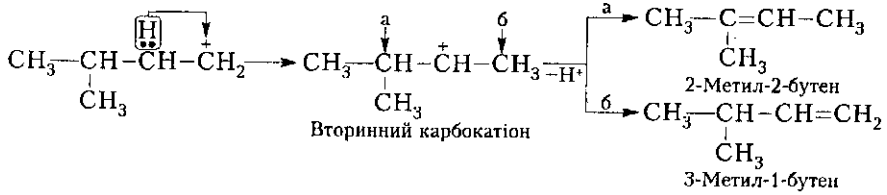



Одержання того чи іншого алкену при дегідратації визначається стабільністю проміжних карбокатіонів (гл. 5.1.1) і термодинамічною стабільністю розгалужених алкенів (гл. 13.1.3.4). Наприклад, для

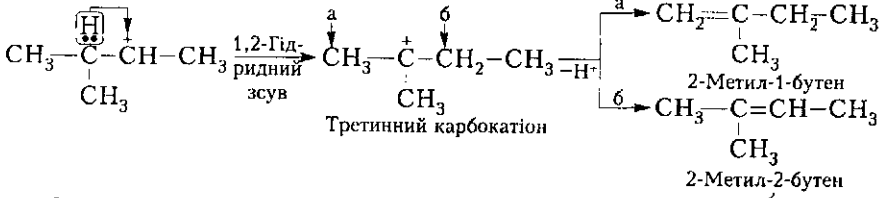
ізоамілового спирту згідно з правилом Зайцева повинен утворюватися тільки 3-метил-1-бутен, а реально виникають три алкени $C_5H_{10}$:




Утворений первинний карбокатіон найменш стабільний і крім відщеплення протона схильний також унаслідок 1,2-гідридного переміщення ізомеризуватись у стабільніший вторинний, з якого одержують алкени:




Вторинний карбокатіон, у свою чергу, може також ізомеризуватись у третинний, як максимально стабільний:




Таким чином, при дегідратації ізоамілового спирту утворюється суміш із 3-метил-1-бутену, 2-метил-2-бутену і 2-метил-1-бутену, причому найбільше в продуктах реакції буде 2-метил-2-бутену як найрозгалуженішого.

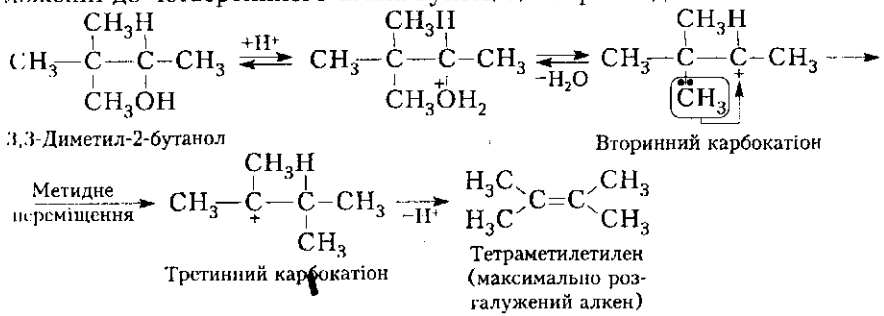
Для спиртів реакції відщеплення характерніші за механізмом $E1$, ніж $E2$. Це також пов'язано з кислотністю реакційного середовища, в якому сильна основа – алкоксид-аніон $RO^-$ не існує, оскільки швидко взаємодіє з протоном.

Розглянуті реакції є прикладами внутрішньомолекулярної дегідратації, поряд з якою існує і міжмолекулярна дегідратація, прикладом якої, про що зазначалося вище, є утворення етеру:



$$R{-}O{-}H + HO{-}R \xrightarrow[-H_2O]{H^+} R{-}O{-}R$$

**5. Перегрупування одноатомних спиртів.** У реакціях відщеплення та інколи заміщення, що проходять за механізмами $E1$ або $S_N1$ з утворенням проміжних карбокатіонів, можлива міграція не тільки водню (гідрид-іонне переміщення), але й алкільних груп (метидне переміщення), якщо це веде до утворення стабільнішого карбокатіона. Такі перегрупування називаються *ретропінаколіновими*, або *перегрупуваннями Є. Вагнера – Х. Мейєрвейна*, які вперше спостерігали їх на прикладах циклоалканових сполук. Ретропінаколінове перегрупування проявляється тоді, коли замісники (OH, Hal тощо) розташовані в α-положенні до четвертинного атома вуглецю, наприклад:




## 14.1.4. Окремі представники

**Метанол $CH_3OH$.** Метанол, або метиловий спирт, раніше добували шляхом сухої перегонки деревини, звідкіля й утворилася його назва "деревний". Зовнішньо він подібний до етилового спирту, але має сильну отрутну дію і тому досить небезпечний.

Метанол використовується в першу чергу для синтезу формальдегіду, а також для одержання ліків, мономерів, барвників та як розчинник.

Отруйні властивості метанолу викликані його здатністю окиснюватися в організмі людини до формальдегіду і мурашиної кислоти, які руйнують білкові клітини (вже 10 г викликає сліпоту, а 30 г – смертельна доза для людини).

**Етанол $C_2H_5OH$.** Етиловий був першим спиртом, з яким познайомилася людина в процесі спиртового бродіння, звідкіля виникла його назва "винний". У промисловості етанол одержують в основному гідратацією етилену і ферментативним бродінням. Після фракційної розгонки він містить приблизно 95,5% спирту і 4,5% води. Це так званий азеотроп, або азеотропна суміш, яку подальшою розгонкою розділити неможливо. Тому для отримання 100%-ного (абсолютного)

етанолу необхідно застосовувати ефективні водовідбирні речовини (CaO, Na, Mg, $P_2O_5$ тощо), здатні хімічно зв'язувати воду.

Етанол має багатоплановє застосування. Це один з найкращих розчинників для багатьох органічних сполук – подібно до води для неорганічних. З етанолу одержують оцтову кислоту, діетиловий етер, естери етилацетату, бутилацетату тощо. Його застосовують для синтезу практично всіх класів органічних сполук, важко назвати технічну галузь, де б він не використовувався.

Етанол діє на організм людини як наркотик і у невеликій дозі викликає сп'яніння, а у великих кількостях може призвести до смерті.

**Спирти $C_3$** (1-пропанол і 2-пропанол) застосовуються як розчинники і для синтезу як алкілюючі речовини.

**Спирти $C_4$** (бутиловий, *втор*-бутиловий, ізобутиловий і *трет*-бутиловий) використовуються як розчинники та алкілюючі реагенти. Так, з *н*-бутилового спирту одержують пластифікатори, з *втор*-бутилового добувають етилметилкетон, а з ізобутилового – ізобутилен.

**Спирти $C_5$.** Заслуговують на увагу ізоаміловий спирт (3-метил-1-бутанол) і 2-метил-1-бутанол, або оптично активний аміловий, які є основними компонентами сивушної олії (горілка-сирець). Крім них сивушна олія містить 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, домішки гексилового, гептилового спиртів.

Згадані спирти $C_5$ застосовують для виробництва відповідних естерів – харчових есенцій.

**Вищі спирти.** Широкого значення набувають вищі спирти (починаючи з $C_{10}$ і більше) цетиловий $C_{16}H_{33}OH$, цериловий $C_{26}H_{53}OH$, мірициловий $C_{31}H_{63}OH$ тощо в різних промислових галузях (поверхнево-активні речовини, або миючі засоби, парфуми, прискорювачі вулканізації, пластифікатори, штучний віск тощо). Основними методами їх добування служать процеси гідрування відповідних альдегідів, отримані за допомогою оксосинтезу або каталітичного окиснення алканів (гл. 9.4.3 і 14.1.1(3)).

## 14.2. Ненасичені одноатомні спирти

Ненасиченими називаються такі спирти, в яких гідроксильна група сполучена з ненасиченим вуглеводневим залишком. До цих спиртів відносяться всі сполуки, в молекулах яких існує подвійний або потрійний зв'язок (зв'язки), а також їх комбінування. Назви спиртів даного типу за замісниковою номенклатурою IUPAC складають з назви вуглеводневої частини і закінчення *-ол*. Збережено також багато тривіальних назв (табл. 14.2).

Для одержання одноатомних ненасичених спиртів (алкенолів або алкінолів) застосовують ті самі методи, що і для насичених, додаючи метод добування з ацетилену. За хімічними властивостями вони нагадують як спирти, так і ненасичені вуглеводні.



Таблиця 14.2. **Одноатомні ненасичені спирти**

| Сполука | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна (раціональна), спирт |
| $CH_2=CH-OH$ | Етенол | Вініловий |
| $CH_2=CH-CH_2OH$ | 2-Пропен-1-ол | Аліловий (вінілметанол) |
| $CH\equiv C-CH_2OH$ | 2-Пропін-1-ол | Пропаргіловий (етинілметанол) |
| $CH_3-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH=CH_2$ | 3-Бутен-2-ол | (Метилвінілметанол) |
| $CH\equiv C-\underset{OH}{\underset{\vert}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$ | 2-Метил-3-бутин-2-ол | (Диметилацетиленілметанол) |
| $CH_2=CH-C\equiv C-\underset{OH}{\underset{\vert}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$ | 2-Метил-5-гексен-3-ін-2-ол | (Диметил(вінілацетиленіл)метанол) |

**Віниловий спирт** – найпростіший представник, у вільному стані не існує і при утворенні, наприклад в процесі гідратації ацетилену (гл. 12.3.1.3(1)), ізомеризується в оцтовий альдегід унаслідок кето-енольної таутомерії (правило О. Ельтекова – Е. Ерленмейєра):

$$\underset{\text{Енол}}{CH_2=CH-OH} \longrightarrow \underset{\text{Карбонільна сполука}}{CH_3-C(=O)H}$$

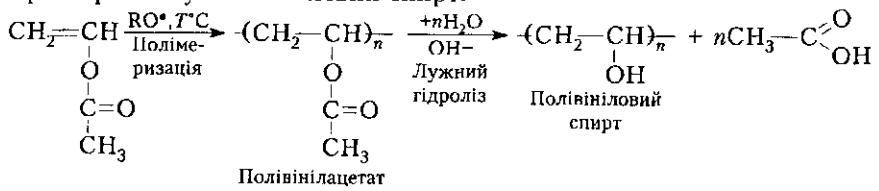
***Правило Ельтекова – Ерленмейєра. Вінілові спирти з ОН-групою біля подвійного зв'язку нестійкі і швидко ізомеризуються в стійкіші карбонільні сполуки.***

Етери й естери вінілового спирту (гл. 12.3.1.3(2) і 12.3.1.3(3)) стабільніші і застосовуються для одержання полімерів:

$$\underset{\text{Бутилвініловий етер}}{CH_2=CH-O-C_4H_9} \quad \text{або} \quad \underset{\text{Вінілацетат}}{CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-CH_3}$$

Отримати полімер вінілового спирту безпосередньо полімеризацією вінілового спирту неможливо, оскільки останній при цьому швидко ізомеризується до оцтового альдегіду. Полівініловий спирт одержують

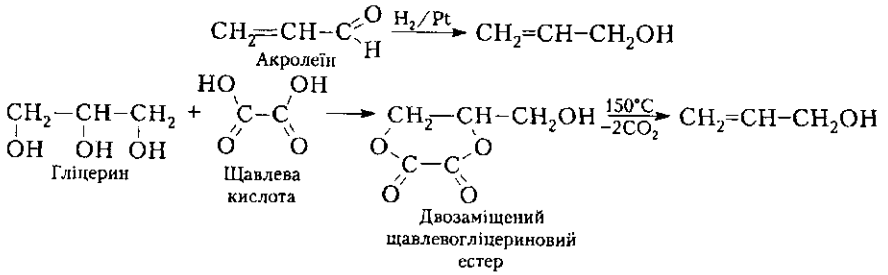
іншим методом з вінілацетату. Спочатку полімеризують вінілацетат до полівінілацетату (ПВА), який потім за допомогою лужного гідролізу перетворюють у полівініловий спирт:




**Аліловий спирт** добувають шляхом гідролізу хлористого алілу в присутності 5%-ного розчину NaOH (гл. 13.3.2(2)):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{150^\circ C} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HCl$$

Крім того, аліловий спирт можна синтезувати як з акролеїну при гідруванні, так і з гліцерину та щавлевої кислоти при нагріванні:



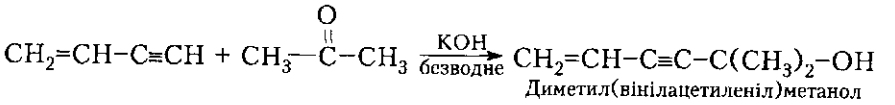

З алілового спирту одержують гліцерин, акролеїн, акрилову кислоту. Етери алілового спирту застосовуються для виготовлення пластичних мас.

**Пропаргіловий спирт** отримують з ацетилену (гл. 12.3.1.4) при приєднанні до нього формальдегіду за реакцією Реппе:

$$CH{\equiv}CH + CH_2O \xrightarrow{C_2Cu_2} CH{\equiv}C{-}CH_2OH$$

Пропаргіловий спирт широко використовується для синтезу інших сполук.

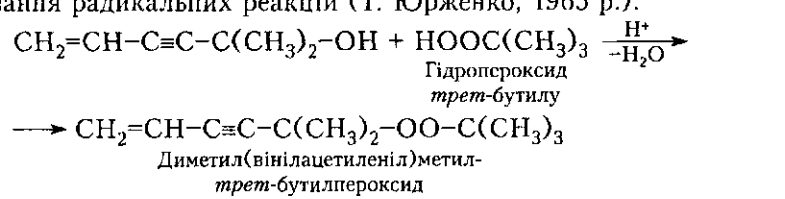
**Спирти І. Назарова**, або третинні вінілацетиленові (єнінові), одержують за реакцією Фаворського (гл. 12.3.1.4) з вінілацетилену і відповідного кетону:




Полімери такого вінілацетиленового спирту використовують як універсальні адгезиви (клеї). На основі спиртів алкеналкінного типу

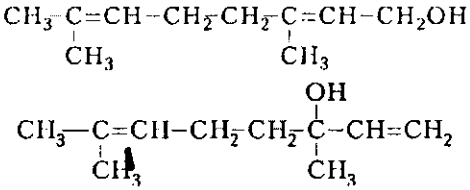


отримані ненасичені пероксидні мономери, здатні до полімеризації та ініціювання радикальних реакцій (Т. Юрженко, 1965 р.):

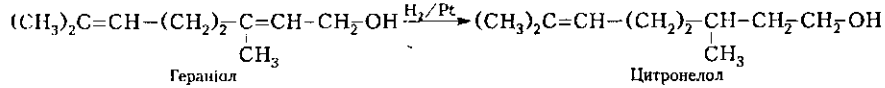



За правилами IUPAC такий пероксидний мономер називається 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін.

**Вищі ненасичені спирти.** До таких спиртів у першу чергу необхідно віднести два ізомерних спирти: *гераніол* $C_{10}H_{17}OH$, або 3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол, який у вигляді естеру складає основну частину запашної трояндової олії, і *ліналоол*, або 3,7-диметил-1,6-октадієн-3-ол, що входить до складу різних запашних олій (коріандрової, лавандової, помаранчевої):



Молекула гераніолу має *E*-конфігурацію. Його *Z*-ізомер називається неролом і також входить до складу трояндової олії. При відновленні гераніолу утворюється *цитронелол*, який застосовується для парфумів:




## 14.3. Двоатомні насичені спирти

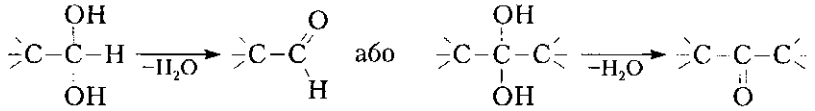
Двоатомними насиченими спиртами (алкандіолами), або гліколями, називають спирти з двома гідроксильними групами біля різних вуглецевих атомів із загальною формулою $C_nH_{2n}(OH)_2$.

За номенклатурою IUPAC назву алкандіолів утворюють додаванням до назви алкану закінчення *-діол* з позначенням місця OH-груп у головному ланцюгу (табл. 14.3). За раціональною номенклатурою їх назва утворюється з назви відповідного етиленового вуглеводню з закінченням *гліколь* (табл. 14.3). α-Гліколі – це сполуки, в яких групи OH межують між собою в 1,2-положенні (віцинальні діоли). У β-гліколях групи OH розташовані біля атомів вуглецю в 1,3-положенні. γ-Гліколі – випадок існування двох атомів вуглецю між "гідроксильними" атомами вуглецю (1,4-положення) тощо.

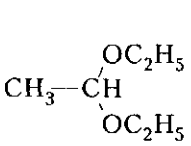
Таблиця 14.3. **Двоатомні насичені спирти**

| Сполука | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | Замісникова IUPAC | Раціональна |
| $HO-CH_2-CH_2-OH$ | Етандіол | Етиленгліколь |
| $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-OH$ | 1,2-Пропандіол | α-Пропіленгліколь |
| $HO-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ | 1,3-Пропандіол | β-Пропіленгліколь |
| $HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ | 1,4-Бутандіол | γ-Бутиленгліколь |
| $HO-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$ | 1,2-Бутандіол | α-Бутиленгліколь |
| $HO-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$ | 2-Метил-1,2-пропандіол | α-Ізобутиленгліколь |
| $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$ | 2,3-Диметил-2,3-бутандіол | Тетраметилетилен-гліколь (пінакон) |

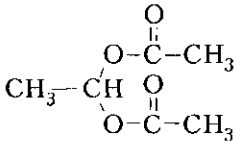
Присутність двох гідроксильних груп біля одного атома вуглецю не спостерігається через те, що такі сполуки одразу перетворюються в альдегіди або кетони внаслідок дегідратації:




Однак етери та естери таких діолів відомі, вони стійкі і називаються *ацеталями* та *ацилалями* відповідно:




Ацеталь (етер)



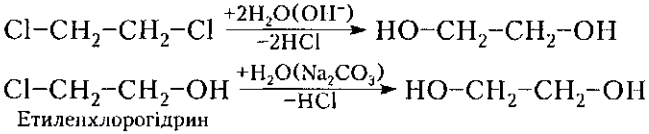

Ацилаль (естер)



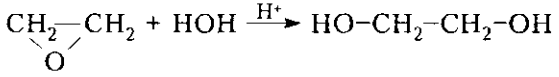
### 14.3.1. Методи одержання

Для синтезу алкандіолів застосовують ті самі методи, що і для одноатомних спиртів.

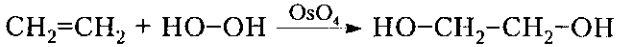
**1. Гідроліз дигалогенопохідних або галогеногідринів** (гл. 10.3.1(2)):



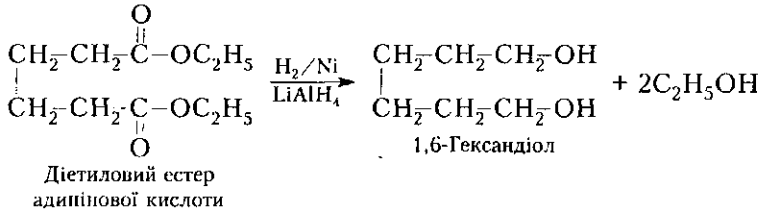

**2. Гідратація органічних оксидів** (гл. 15.2.2):



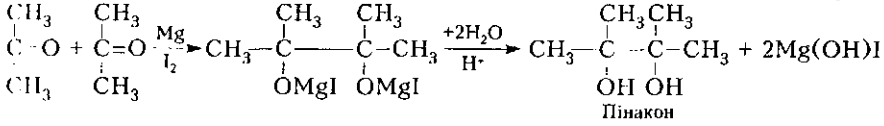

**3. Окиснення алкенів** водними розчинами $KMnO_4$ (реакція Вагнера), пероксидом водню $H_2O_2$ в присутності тетраоксиду осмію $OsO_4$ (гл. 10.3.2):




**4. Відновлення естерів дикарбонових кислот** за методом Буво–Блана (гл. 14.1.1(2)) або іншим шляхом:




**5. Відновлення кетонів за допомогою Na, Zn, Mg або електрохімічне відновлення.** Застосовуючи метали або електрохімічне відновлення з кетонів отримують третинні α-гліколі (пінакони). Вважають, що реакція відбувається через стадію утворення відповідних алкоголятів, оскільки процес прискорюється при додаванні малих кількостей йоду:



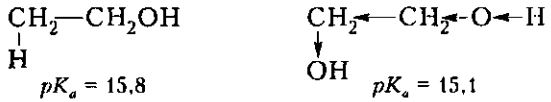

### 14.3.2. Фізичні і хімічні властивості

Гліколі розчиняються у воді краще, ніж одноатомні спирти, і киплять при вищих температурах, що зумовлено існуванням водневих

зв'язків. Гліколі – це високов'язкі рідини або кристалічні речовини з солодким смаком (від грецьк. *glykys* – солодкий). Із зростанням кількості ОН-груп солодкий смак посилюється.

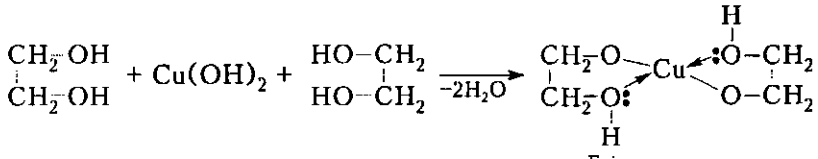
За хімічними властивостями вони аналогічні одноатомним спиртам. Однак наявність двох гідроксильних груп, особливо в суміжному α-положенні, надає їм ряд специфічних властивостей.

**1. Кислотні властивості гліколів.** Завдяки наявності другої ОН-групи, яка проявляє $-I$-ефект, кислотність гліколів, особливо α-гліколів, вища порівняно з одноатомними спиртами:



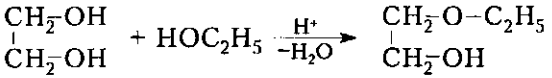
$pK_a$ = 15,8 $pK_a$ = 15,1

Так, α-гліколі здатні реагувати з гідроксидами не тільки лужних, але і важких металів з утворенням комплексних сполук. У таких сполуках поряд із ковалентним Cu–O-зв'язком існує донорно-акцепторний зв'язок Cu←:O, утворений перекриванням $p$-АО з неподіленою парою електронів атома кисню (донора) та вільної АО атома купруму (акцептора):

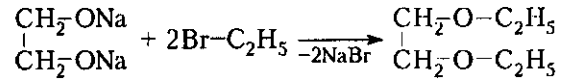


Гліколят купруму

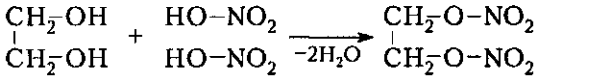
**2. Утворення етерів і естерів.** Повні та неповні етери гліколів утворюються аналогічно етерам одноатомних спиртів. Подібно синтезуються також їх повні і неповні естери при взаємодії з мінеральними і карбоновими кислотами. До естерифікації здатні не тільки гліколі, але і їх гліколяти аналогічно спиртам:



2-Етоксиетанол (етилцелозольв)

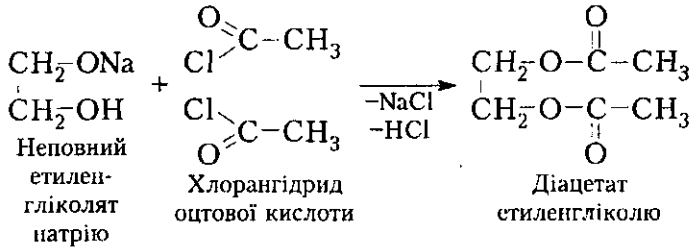


Повний етиленгліколят натрію — Діетиловий етер етиленгліколю



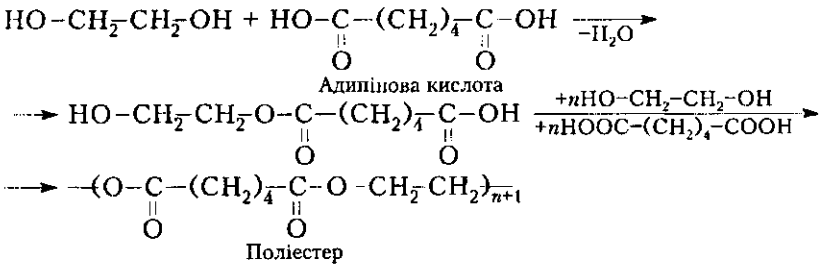
Динітрат етиленгліколю





Неповний етиленгліколят натрію — Хлорангідрид оцтової кислоти — Діацетат етиленгліколю

З дикарбоновими кислотами гліколі утворюють високомолекулярні поліестери реакцією поліконденсації (гл. 39.2.5):

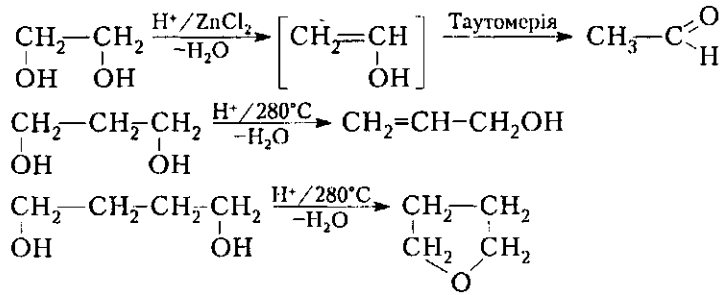


Адипінова кислота

Поліестер

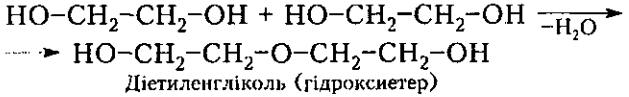
**3. Реакція дегідратації.** Для гліколів можлива як внутрішньомолекулярна, так і міжмолекулярна дегідратація.

*3.1. Внутрішньомолекулярна дегідратація.* Залежно від кількості вуглецевих атомів та умов реакції при дегідратації отримують продукти різної будови:

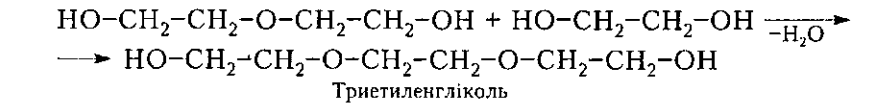


Тетрагідрофуран

*3.2. Міжмолекулярна дегідратація.* При міжмолекулярній дегідратації утворюються лінійні гідроксиетери, наприклад дістиленгліколь, тристиленгліколь або тетрастиленгліколь тощо:



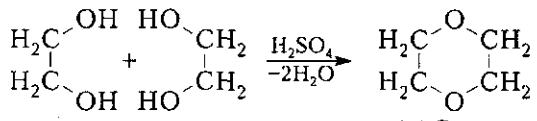
Дістиленгліколь (гідроксиетер)




Триетиленгліколь

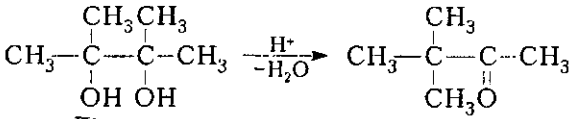
Часто при цьому одержують не індивідуальні поліетиленгліколі, а їх суміш.

Гліколі в присутності малої кількості кислоти при нагріванні утворюють циклічні етери (Фаворський, 1906 р.):



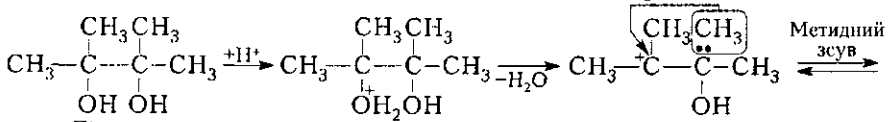

1,4-Діоксан

*3.3. Пінаколінове перегрупування.* Пінаколінове перегрупування спостерігається при реакції дегідратації в першу чергу двотретинних α-гліколів під дією сильних кислот:

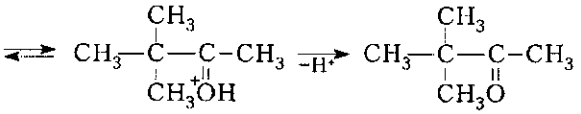



Пінакон — Пінаколін (*трет*-бутилметилкетон)

Механізм пінаколінового перегрупування полягає в початковому протонуванні пінакону (пінаколу за пропозицією УНКоХіТерН) з утворенням солі оксонію, яка здатна генерувати карбокатіон. Далі внаслідок ізомеризації, чи 1,2-метидного переміщення, утворюється протонований кетон, який шляхом відщеплення протона трансформується в пінаколін (пінаколон за пропозицією УНКоХіТерН):



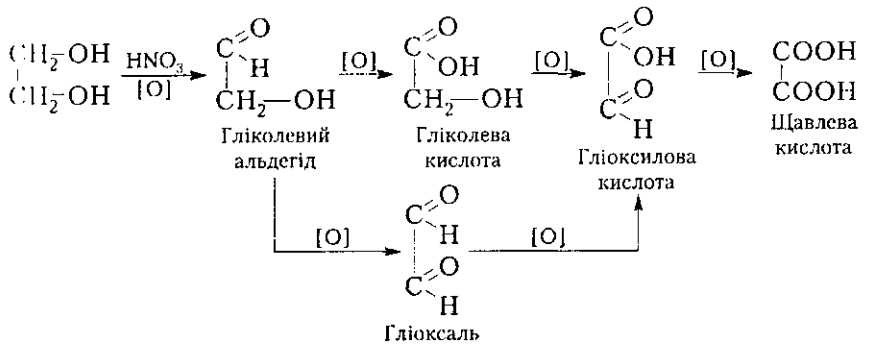

Пінакон




Протонований кетон — *трет*-Бутилметилкетон

**4. Окиснення гліколів.** Окиснення гліколів відбувається за декількома маршрутами залежно від природи окисника. Змінюючи умови окиснення від м'яких (розведена $HNO_3$) до жорстких ($CrO_3$), можна добути такі сполуки на прикладі окиснення етиленгліколю:



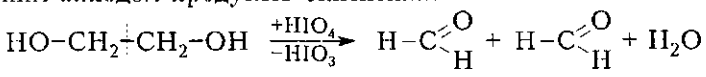



Гліколевий альдегід — Гліколева кислота — Гліоксилова кислота — Щавлева кислота

Гліоксаль

За результатами окиснення встановлюють будову вихідних гліколів.

Широко застосовується для визначення будови α-гліколів реакція їх окиснення перйодатною кислотою $HIO_4$ (Л. Малапраде, 1928 р.) або тетраацетатом плюмбуму $Pb(OCOCH_3)_4$ (Р. Кріге, 1933 р.). При цьому спостерігається розрив зв'язку "гідроксильних" атомів вуглецю С–С з кількісним виходом продуктів окиснення:




## 14.3.3. Практичне застосування

**Етиленгліколь** – сильнов'язка рідина, що застосовується для синтезу полімерів, наприклад поліестерів (синтетичного волокна лавсану); як вихідна сировина для отримання таких розчинників, як діоксан, етилцелозольв. Крім того, його застосовують як антифриз для охолодження автомобільних двигунів (суміш 50% етиленгліколю з водою замерзає лише при –35°С). Динітрат етиленгліколю використовується як вибухівка. Етиленгліколь сильна отрута.

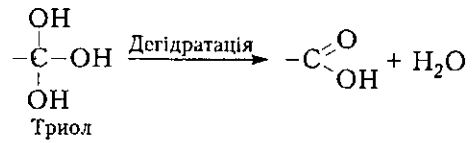
**Діетиленгліколь** застосовується як селективний екстрагент у нафтопереробній промисловості для вилучення ароматичних сполук. Його динітрат виконує роль вибухівки. Прості моноалкілові етери діетиленгліколю (карбітоли) використовуються як розчинники для лакофарбової продукції.

**Етиленхлорогідрин** $Cl–CH_2–CH_2–OH$ – вихідна сировина для синтезу багатьох сполук, оскільки має реакційноздатний атом хлору. У значних кількостях з нього добувають оксид етилену.

1,3-Бутандіол і 1,4-бутандіол використовуються для одержання 1,3-бутадієну, поліестерів, а також в органічному синтезі.

## 14.4. Триатомні спирти

Спирти, що містять три гідроксильних групи, називаються триатомними (алкантриолами), або гліцеринами, від найпростішого їх представника – гліцерину $CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$ (гліцеролу за пропозицією УНКоХіТерН). Загальна формула триатомних спиртів $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. За систематичною номенклатурою IUPAC їх називають відповідно до існуючих правил, додаючи закінчення *-триол*. Наприклад, гліцерин називається 1,2,3-пропантриолом. Всі три гідроксили не повинні мати спільного атома вуглецю, як і гліколі. Триоли з ОН-групами біля одного атома вуглецю нестійкі і при утворенні швидко трансформуються в карбонові кислоти:



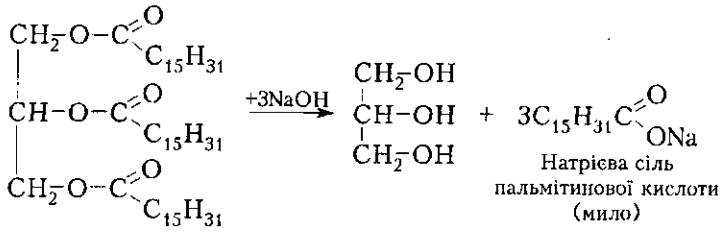
Триол

Такі триоли ще називаються ортокислотами, етери (ортоетери) яких $R-C(OR')_3$ стійкі аналогічно ацеталям.

### 14.4.1. Методи одержання

Серед триатомних спиртів найпоширеніший гліцерин. Уперше його отримав Шеєле, 1779 р., при лужному гідролізі жирів. Гліцерин можна добути одним з таких методів.

**1. Гідроліз рослинних і тваринних жирів.** Природні жири і частина олій являють собою естери гліцерину та вищих насичених і ненасичених кислот R–COOH (R = $C_{15}$–$C_{17}$) (гл. 17.2.3). Тому інколи жири називають *гліцеридами*. У присутності лужних або кислотних каталізаторів відбувається реакція гідролізу жирів (реакція, зворотна естерифікації), яку інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що саме таким способом добували мило:



Трипальмітат гліцерину

Натрієва сіль пальмітинової кислоти (мило)



Наведений метод має історичне значення і тепер для добування гліцерину практично не застосовується, оскільки набули розвитку синтетичні шляхи з використанням нафто-газової сировини. Це пов'язано як з економічним чинником, так і з метою скоротити витрати харчових жирів на технічні потреби.

**2. Синтез з пропілену.** Існує декілька методів одержання гліцерину на основі пропілену.

*2.1. Синтез з алілхлориду та алілового спирту.* При гідролізі алілхлориду (гл. 13.3.2(2)) утворюється аліловий спирт, який послідовно гіпохлорують та гідролізують:

$$CH_2=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-NaCl]{5\%\text{-ний розчин NaOH}} CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[(+HOCl)]{+Cl_2\ +H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl-CH(OH)-CH_2OH \\ CH_2OH-CHCl-CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} 2CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$$

Монохлорогідрини гліцерину

Інколи застосовують обробку алілового спирту пероксидом водню:

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[OsO_4]{+HO-OH,\,70^\circ C} CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$$

*2.2. Синтез гліцерину окисненням пропілену* вважається найперспективнішим методом:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[Cu]{O_2,\,270^\circ C} \underset{\text{Акролеїн}}{CH_2=CH-C(=O)H} \xrightarrow{\text{Відновлення}}$$

$$\rightarrow CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[2)+H_2O]{1)+HOCl} CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$$

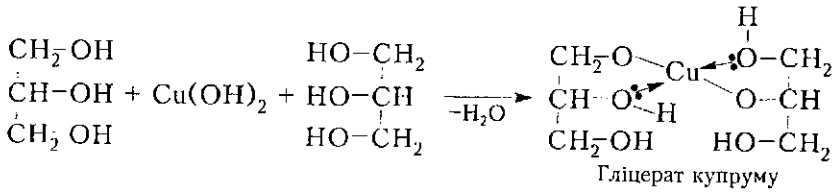
або $CH_2=CH-C(=O)H \xrightarrow[OsO_4]{+H_2O_2}$ $\underset{\text{Гліцериновий альдегід}}{CH_2OH-CH(OH)-C(=O)H} \xrightarrow{H_2/Ni}$

$$\rightarrow CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$$

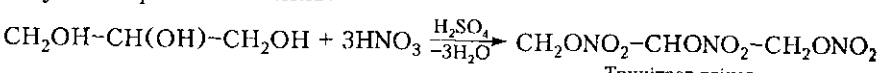
### 14.4.2. Фізичні і хімічні властивості

Гліцерин за властивостями нагадує гліколі. Це сильнов'язка речовина, гігроскопічна, солодка на смак, добре змішується з водою.

**1. Кислотні властивості.** За кислотністю гліцерин перевищує гліколі внаслідок взаємного індукційного впливу (*–I*-ефект) трьох гідроксильних груп. Вважається, що найбільш кислий водень при вторинному атомі вуглецю, $pK_a$ для гліцерину становить приблизно 14, (для стиленгліколю 15,1). Гліцерин, як і гліколі, утворює комплексні сполуки *гліцерати* не тільки з лужними металами або їх гідроксидами, а й з оксидами і гідроксидами *d*-металів, наприклад з Cu, Hg тощо:



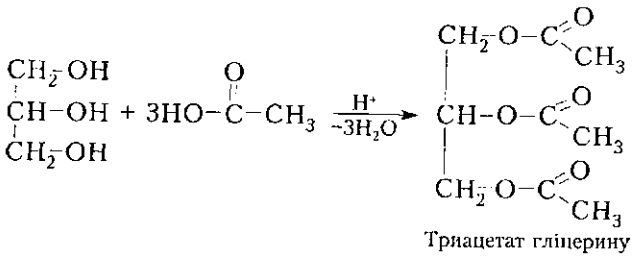

**2. Утворення естерів.** Практичне значення мають повні естери гліцерину з нітратною кислотою, які застосовуються у виробництві вибухових речовин і ліків:




Наприклад, просочена тринітратом гліцерину тирса являє собою динаміт, а 1%-ний розчин цього тринітрату, відомий під фармакопейною назвою "нітрогліцерин" – серцеві ліки.

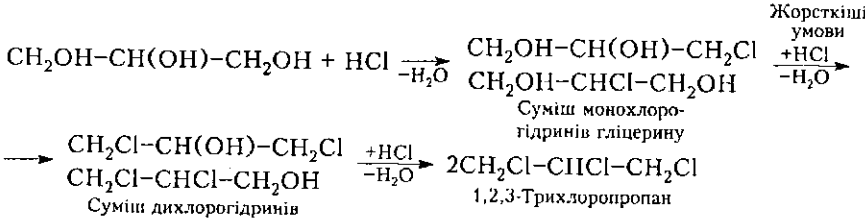
Взаємодією гліцерину з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами одержують поліестери, наприклад гліфталеві або пентафталеві смоли, що застосовуються як плівкоутворювачі для лакофарбових композицій (гл. 36.2).

З монокарбоновими кислотами одержуються повні і неповні естери, наприклад:




З вищими карбоновими кислотами гліцерин дає естери або жири.

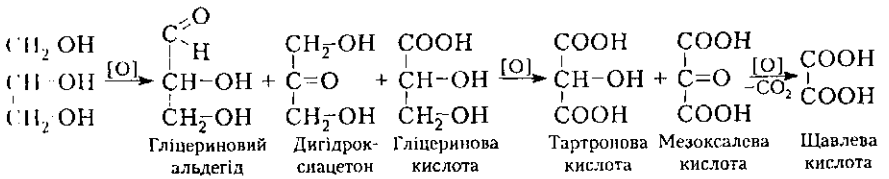
**3. Утворення галогеногідринів.** При дії на гліцерин галогеноводнів (HCl, HBr), галогенідів фосфору або сумішей фосфору і галогенів синтезують моно- і дигалогенопохідні:



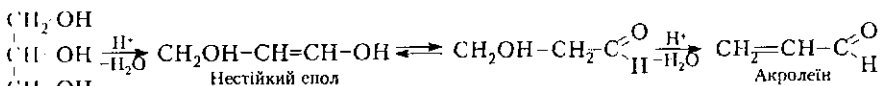



Тригалогенпропани існують для хлоро- і бромопохідних. 1,2,3-Трийодопропан нестійкий і після виникнення перетворюється на різні монойодопохідні, оскільки в системі присутній HI – сильний відновник.

**4. Окиснення гліцерину.** Залежно від природи окисника та умов реакції при окисненні гліцерину можна добути різні сполуки:




**5. Дегідратація гліцерину.** У присутності водовідбирних засобів ($KHSO_4$, $MgSO_4$, $H_3BO_3$) або сульфатної кислоти при нагріванні проходить процес дегідратації:



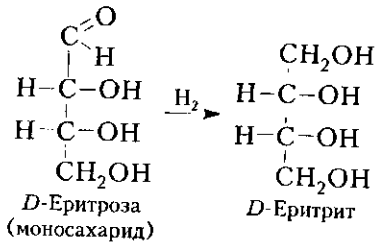

Акролеїн утворюється в процесі гіркнення жирів та олій, що відчувається по специфічному різкому запаху.

Гліцерин широко використовується в парфюмерії, харчовій промисловості, для отримання вибухівки (тринітрату гліцерину), для синтезу алкідних (гл. 36.2) та епоксидних смол, у текстильній галузі, при виготовленні шкіри, як антифриз тощо.

## 14.5. Багатоатомні спирти (поліоли)

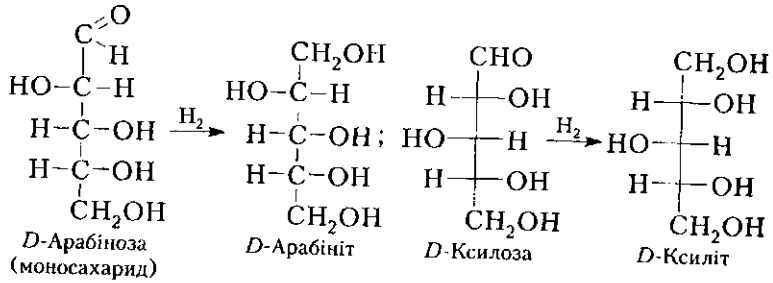
Поширені також спирти з кількістю гідроксильних груп більшою, ніж три. Вони називаються поліолами, наприклад, 1,2,3,4-бутантетраол $CH_2OH-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$. За тривіальною номенклатурою вони мають загальну назву, яка складається з числівного префікса і закінчення *-іт* (*ит*): тетрит $CH_2OH-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$, пентит $CH_2OH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$ тощо. Індивідуальна назва кожного поліолу залежить від назви відповідного моносахариду (гідроксиальдегіду) (гл. 25), з яким він генетично зв'язаний і з якого може бути отриманий за допомогою каталітичного відновлення. При цьому у назві відповідного моносахариду змінюють закінчення *-оза* на *-іт* (*-ит*), наприклад еритроза → еритрит, арабіноза → арабініт, ксилоза → ксиліт тощо:

Тетрит:



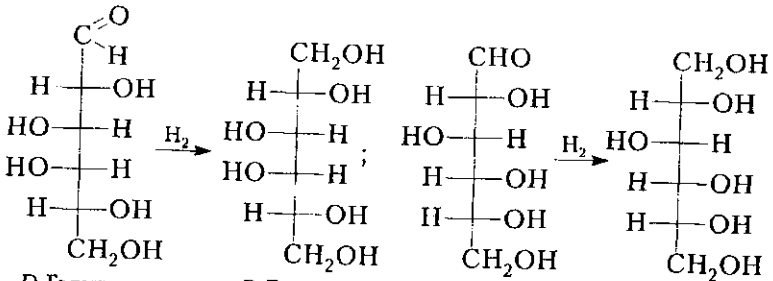

*D*-Еритроза (моносахарид) — *D*-Еритрит

Пентити:




*D*-Арабіноза (моносахарид) — *D*-Арабініт — *D*-Ксилоза — *D*-Ксиліт

Гексити:




*D*-Галактоза (моносахарид) — *D*-Галактит (дульцит) — *D*-Глюкоза — *D*-Глюцит (сорбіт)

Наявність хіральних атомів вуглецю зумовлює існування для поліолів стереоізомерії аналогічно винним кислотам (гл. 4.2.3). Тому еритрит існує в декількох стереоізомерних формах: два енантіомери *D*- і *L*-, чи *R*- і *S*-, їх рацемат і діастереоізомер *мезо*-форми.

У названих спиртах кількість гідроксильних груп відповідає кількості атомів вуглецю. Існують багатоатомні спирти, для яких кількість гідроксильних груп менша, ніж кількість атомів вуглецю, наприклад технічно важливий пентаеритрит $C(CH_2OH)_4$ (його синтез див. у гл. 16.3.2(2)). Пентаеритрит (пентаеритрол за пропозицією УНКоХіТерН) використовується для виготовлення тетранітропентаеритриту $C(CH_2ONO_2)_4$ (вибухівки) та алкідних пентафталевих смол (гл. 36.2).

Пентити і гексити входять до складу рослин. Їх добувають відновленням моносахаридів і застосовують для синтезу полімерів, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин тощо. Крім того, *D*-глюцит (сорбіт) застосовується як замінник цукру.

# Глава 15. Етери. Органічні оксиди. Пероксиди

У царині органічних сполук існує велика група, молекули яких містять один або більше атомів кисню –O–, що сполучені з вуглеводневими залишками одинарними зв'язками. До них відносять етери лінійної будови (прості ефіри), органічні оксиди циклічної будови. При існуванні в молекулі угруповання з двох атомів кисню –O–O– сполуки називаються пероксидами.

## 15.1. Діалкілові етери

Етери – це органічні сполуки, в яких два вуглеводневих залишки сполучені між собою за допомогою атома кисню, загальної формули R–O–R′. Залишки R- і R′ можуть бути однаковими або різними. В останньому випадку етери називаються змішаними. За систематичною номенклатурою їх називають за алканом, з яким сполучена алкоксигрупа RO–. Назва алкоксигрупи, у свою чергу, складається з назви залишку і закінчення *-окси*. Для насичених груп $C_1$–$C_4$ дозволяється застосовувати скорочену назву *алк-* замість *алкіл-*. Для інших залишків необхідно вживати закінчення *-ил* (*-іл*) (табл. 15.1). Для вільних радикалів з неспареним електроном RO˙ застосовується закінчення *-оксил* (табл. 15.2). Нагадаємо, що аніони аналогічної структури $RO^-$ називаються алкоксид-аніонами, наприклад $CH_3O^-$ метоксид-аніон.

В основу назв етерів покладена назва алкану з найбільшою довжиною вуглеводневого ланцюга. За радикально-функціональною номенклатурою назва етерів утворюється з назви двох вуглеводневих залишків, перерахованих за алфавітом, з додаванням слова "етер".

Ізомерія етерів залежить від структурної ізомерії вуглеводневих груп і положення атома кисню в молекулі.

Таблиця 15.1. **Діалкілові етери**

| Формула | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна |
| $CH_3-O-CH_3$ | Метоксиметан | Диметиловий |
| $CH_3O-CH_2-CH_3$ | Метоксиетан | Етилметиловий |
| $C_2H_5-O-C_2H_5$ | Етоксиетан | Діетиловий |
| $C_2H_5-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$ | 2-Етоксипропан | Етилізопропіловий |
| $C_2H_5-O-CH_2CH_2CH_3$ | 1-Етоксипропан | Етилпропіловий |
| $C_2H_5-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3$ | 2-Метоксибутан | *втор*-Бутилметиловий |

Таблиця 15.2. **Залишки етерів**

| Формула | Алкоксигрупа RO– | Формула | Оксильний радикал RO• |
|---|---|---|---|
| $CH_3O-$ | Метокси- | $CH_3O•$ | Метоксил |
| $C_2H_5O-$ | Етокси- | $C_2H_5O•$ | Етоксил |
| $C_3H_7O-$ | Пропокси- | $C_3H_7O•$ | Пропоксил |
| $(CH_3)_3CO-$ | *трет*-Бутокси- | $(CH_3)_3CO•$ | *трет*-Бутоксил |
| $C_5H_{11}O-$ | Пентилокси- | $C_5H_{11}O•$ | Пентилоксил |
| $C_6H_{13}O-$ | Гексилокси- | $C_6H_{13}O•$ | Гексилоксил |
| $CH_2=CHO-$ | Вінілокси- | $CH_2=CHO•$ | Вінілоксил |
| $CH_2=CH-CH_2O-$ | Алілокси- (2-пропенілокси) | $CH_2=CH-CH_2O•$ | Алілоксил (2-пропенілоксил) |

### 15.1.1. Методи одержання

До основних методів одержання етерів відносяться дегідратація спиртів, алкілювання їх алкоголятів, приєднання спиртів до ненасичених вуглеводнів.

**1. Дегідратація спиртів.** Дегідратація застосовується в основному для первинних спиртів. Реакція полягає в алкілюванні спирту його протонованим аналогом $R-\overset{+}{O}H_2$, карбокатіоном $R^+$ (гл. 14.1.3) або моноалкілсульфатом $R-O-SO_2-OH$:

$$R-OH + HO-R' \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R-O-R'$$

В органічних реакціях часто використовують суміші спирту з сульфатною кислотою. При цьому залежно від природи спирту та умов реакції утворюються різні сполуки.

1. При взаємодії спиртів, особливо первинних, з надлишком сульфатної кислоти для температур від кімнатної до 100°С синтезуються моноалкілсульфати, чи алкілсульфатні кислоти:

$$C_2H_5OH + HO-SO_2-OH \xrightarrow{80-100°C} \underset{\text{Моноетилсульфат}}{C_2H_5-O-SO_2-OH} + H_2O$$

Вторинні і третинні спирти, як правило, моноалкілсульфатів не утворюють, а зразу дегідратуються в алкени. Моноалкілсульфати – сильні кислоти, а їх кальцієві або барієві солі розчинні у воді, на відміну від відповідних неорганічних сульфатів на зразок $BaSO_4$, $CaSO_4$ тощо.

2. При надлишку спирту і 140–150°С алкілсульфати перетворюються в діалкілові етери, які необхідно весь час вилучати з реакційного середовища з метою зміщення рівноваги процесу вправо:

$$C_2H_5-O-SO_2-OH + HO-C_2H_5 \xrightarrow{-H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5$$

Для одержання змішаного етеру вживають надлишок іншого спирту:

$$C_2H_5-O-SO_2-OH + HO-CH_3 \xrightarrow{-H_2SO_4} C_2H_5-O-CH_3$$

Етери наведеним методом задовільно добуваються лише з нижчих спиртів. Вищі первинні спирти за таких умов відщеплюють воду й утворюють алкени.

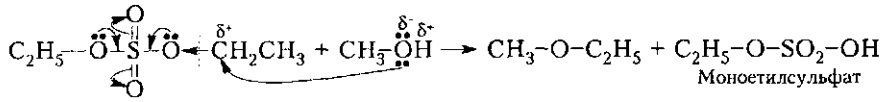
3. При сильному нагріванні алкілсульфатів отримують відповідні алкени:

$$CH_3-CH_2-O-SO_2-OH \xrightarrow{160-170°C} CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

4. Алкілсульфати за умов відсутності надлишку спирту при температурі, яка перевищує 170°С, здатні реагувати один з одним з виникненням діалкілсульфатів:

$$CH_3CH_2-O-SO_2-OH + HO-SO_2-OC_2H_5 \xrightarrow{>170°C} H_2SO_4 + \underset{\text{Діетилсульфат}}{C_2H_5-O-SO_2-O-C_2H_5}$$

Діалкілсульфати – сильні алкілюючі агенти, для яких етерний зв'язок атома вуглецю з киснем легко розщеплюється внаслідок електроноакцепторної дії сульфонільного фрагмента. Тому за їх допомогою також алкілюють спирти з утворенням етерів:



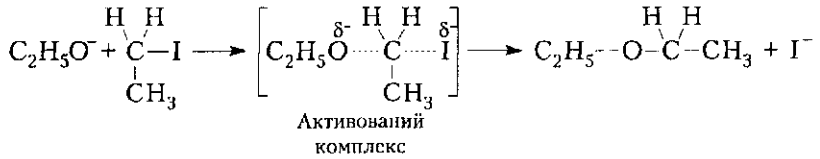

Крім застосування таких водовідбирних сполук, як кислоти $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ тощо, реакція дегідратації первинних спиртів відбувається і в газовій фазі в присутності $Al_2O_3$. Для температури приблизно 350°C і більше основний продукт реакції – алкен (гл. 10.1.2(1)), а для меншої (250–300°C) утворюється етер. Це показує, що при зменшенні температури процес переходить від внутрішньомолекулярної до міжмолекулярної дегідратації:

$$H_2O + CH_2{=}CH_2 \xleftarrow{350^\circ C} CH_3CH_2OH \xrightarrow{250\text{–}300^\circ C} CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

**2. Одержання з галогеналкілів (реакція Вільямсона).** Реакція алкілювання алкоголятів галогеналкілами може відбуватись в основному за механізмом як $S_N1$, так і $S_N2$ залежно від природи вихідних сполук і умов процесу (гл. 13.1.3.1). Для алкоголятів первинних спиртів і первинних галогеналкілів реалізується механізм $S_N2$:

$$C_2H_5ONa + I{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{-NaI} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$$

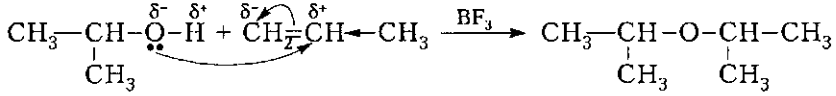
$$C_2H_5ONa \rightleftharpoons C_2H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus}$$




У присутності алкоксид-аніонів, які є сильними основами, може відбуватися відщеплення галогеноводню з утворенням алкену (гл. 13.1.3.4). Найлегше таке відщеплення проходить для третинних галогеналкілів, важче для вторинних тощо. Тому при синтезі змішаних етерів доцільніше використовувати первинні галогеналкіли та алкоголяти третинних спиртів, що дозволить звести кількість алкену до мінімуму:

$$CH_3CH_2Cl + Na{-}O{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{-NaCl} CH_3CH_2{-}O{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

**3. Приєднання спиртів до алкенів.** При каталітичному приєднанні спиртів до алкенів у присутності кислот Льюїса напрям приєднання спиртів відповідає правилу Марковникова:





Так відбувається синтез діізопропілового етеру, який використовується як антидетонатор для пального.

**4. Приєднання спиртів до алкінів.** Реакція приєднання спиртів до алкінів з утворенням вінілових етерів викладена у гл. 12.3.1.3(2):

$$CH{\equiv}CH + HO{-}C_3H_7 \xrightarrow{RONa} CH_2{=}CH{-}O{-}C_3H_7$$

1-Пропанол — Вінілпропіловий етер

## 15.1.2. Фізичні властивості

Перші два представники етерів $(CH_3)_2O$ і $CH_3{-}O{-}C_2H_5$ – газоподібні речовини, решта – рідини із специфічним запахом. Для етерів характерна відсутність водневих зв'язків, унаслідок чого вони практично не розчиняються у воді і мають досить низькі температури кипіння (етери леткіші, ніж спирти). Наприклад, диметиловий етер має температуру кипіння –23,7°C, а його структурний ізомер етанол +78°C. Діетиловий етер, молекулярна маса якого більша, ніж етанолу, має температуру кипіння +34,6°C.

Етери вважаються сполуками з основними властивостями завдяки неподіленим *n*-електронам атома кисню. Донорні властивості етерів підсилюються алкільними групами (+*I*-ефект), про що свідчать їх енергії іонізації (EI) (рис. 15.1). Так, для діетилового, діізопропілового та ди-*трет*-бутилового етерів значення EI порівняно з етанолом становить відповідно 9,6; 9,32; 8,94 і 10,6 еВ. У цілому етери інертні сполуки: не гідролізуються розведеними кислотами і лугами, на холоді не взаємодіють з металічним натрієм, пентахлоридом фосфору $PCl_5$. За своєю природою це основи Льюїса (Бренстеда – Лоурі) і з кислотами Льюїса ($BF_3$, $SnCl_4$, $MgCl_2$) утворюють досить стабільні етерати з донорно-акцепторним зв'язком $(C_2H_5)_2O{:}\rightarrow BF_3$ або $(C_2H_5)_2O^+{-}B^-F_3$ (гл. 2.1.2).

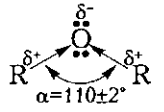


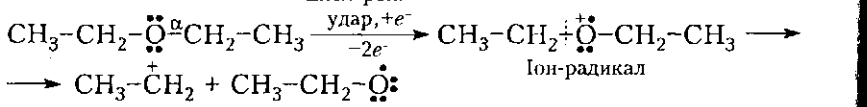

Рис. 15.1. Будова етеру.

Етерний зв'язок не дає характеристичних смуг коливання у видимій та УФ-ділянці спектра ($\lambda_{мак}$ = 180÷190 нм, табл. 7.2). Для ІЧ-спектроскопії спостерігається сильне поглинання валентних асиметричних коливань C–O-зв'язку $\nu^{as}_{C\text{–}O}$ при 1150–1050 $см^{-1}$ (табл. 7.3), але за умов відсутності карбонільних C=O і гідроксильних OH-груп, які також здатні проявлятись у цієї частині спектра.

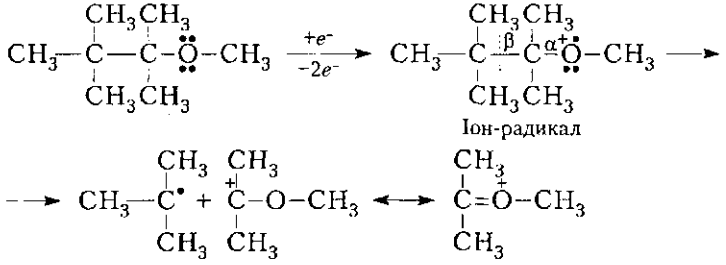
Для ПМР-спектроскопії при переході від фрагмента $-O{-}CH_3$ до $O{-}CH_2{-}$ і $-O{-}\underset{|}{CH}{-}$ сигнал протонів зміщується в бік слабкого поля (табл. 7.4) і проявляється в діапазоні 3,3–3,7 м.ч.

У мас-спектрах етерів (гл. 7.2.2) інтенсивність молекулярного фрагмента здебільшого мала і спостерігаються піки з *m/Z* 31 $(OCH_3)$,

45 ($OC_2H_5$) і 59 ($OC_3H_7$). При цьому для симетричних нерозгалужених етерів характерне α-розщеплення по С–О-зв'язку:



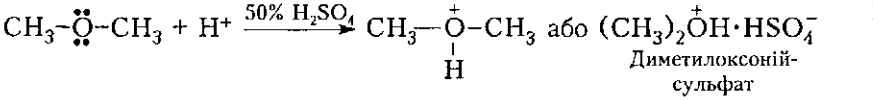

Для розгалужених етерів фрагментація іон-радикала відбувається дещо інакше внаслідок β-розщеплення зв'язку С–С відносно гетероатома:



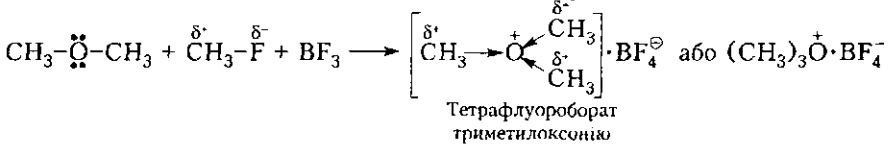

### 15.1.3. Хімічні властивості

Хімічні властивості етерів, які вважаються досить інертними сполуками, пояснюються особливостями їх будови.

**1. Утворення оксонієвих сполук.** У присутності сильних кислот синтезуються протоновані етери (оксонієві солі), завдяки чому етери розчиняються в концентрованій сульфатній (або хлоридній) кислоті:




При взаємодії етеру з галогеналкілами в присутності кислот Льюїса до етерного кисню може приєднуватися карбокатіон галогеналкілу з утворенням триалкілоксонієвих солей (Мейєрвейн, 1928 р.):




Такі солі триалкілоксонію є найефективнішими алкілюючими реагентами, сильнішими, ніж галогеналкіли або діалкілсульфати. Вони легко взаємодіють навіть з такими слабкими нуклеофілами, як $Cl^-$, $CH_3-\ddot{O}-CH_3$ тощо, наприклад:

$$(CH_3)_3O^+\cdot BF_4^- + KCl \rightarrow CH_3-Cl + (CH_3)_2O + KBF_4$$



**2. Розщеплення етерів.** *Розщеплення під дією лужних металів.* Під дією металічного натрію (П. Шоригін) етери здатні при нагріванні розщеплюватися на алкоголяти та алкілнатрій:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + 2Na \rightarrow C_2H_5ONa + C_2H_5Na$$

Етилнатрій

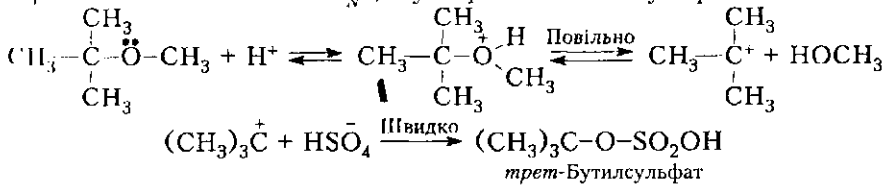
Ще легше взаємодіють з етерами калій і особливо літій.

*Розщеплення під дією кислот (ацидоліз).* Концентровані кислоти (HBr, $H_2SO_4$ і особливо HI) вже при кімнатній температурі розщеплюють етери, причому реакція може відбуватися далі з утворенням галогеналкілу або відновленого алкану як кінцевого продукту:

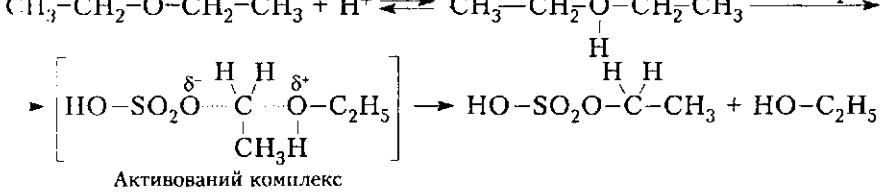
> ***Ацидоліз — реакція розщеплення органічних сполук під дією кислот.***

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5I$$
$$C_2H_5OH + HI \rightarrow C_2H_5I + H_2O$$

Реакції ацидолізу етерів з третинного спирту проходять легко, переважно за механізмом $S_N1$, з утворенням алкілсульфатів:

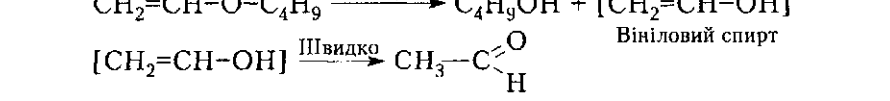



Етери первинних спиртів розщеплюються важче, за $S_N2$-механізмом:



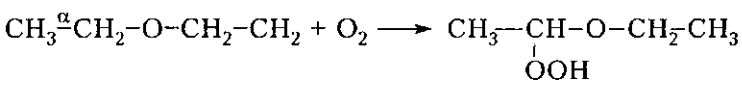

Крім названих кислот ацидоліз викликають також кислоти Льюїса $AlCl_3$, $BCl_3$ тощо, суміш $SiCl_4$ і NaI або $SiCl_3I$ тощо.

Ненасичені етери не такі стійкі, як насичені, і під дією розведених кислот відносно легко розщеплюються:

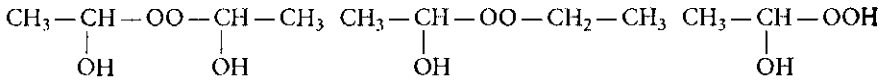



**3. Окиснення етерів.** Більшість етерів легко окиснюється при контакті з киснем повітря, утворюючи пероксидні сполуки. Це може

призвести до вибухів у разі детонації (струсу). Найлегше окиснення проходить в α-положенні відносно атома кисню:

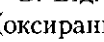
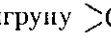
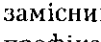
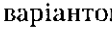


За умов тривалого зберігання утворюються, як правило, суміші пероксидних сполук різної будови:

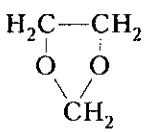


Тому при роботі з етерами необхідно їх обов'язково перевіряти на присутність пероксидних сполук (гл. 15.3).

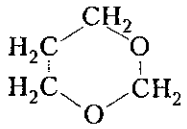
## 15.2. Циклічні етери

Циклічними етерами, або органічними оксидами, називаються сполуки, що містять один або декілька атомів кисню і мають циклічну структуру. Етери з одним атомом кисню поділяються на три-, чотири-, п'ятичленні тощо. Для їх позначення, як правило, використовують раціональну номенклатуру, яка складається з терміна *оксид* і назви алкену або кількості метиленових $-CH_2-$груп (табл. 15.3). За номенклатурою IUPAC користуються системою А. Ганча – О. Відмана для гетероциклічних сполук (гл. 38). Тричленні етери (оксирани), які мають у структурі епоксидне кільце, чи епоксигрупу  , називають за замісниковим варіантом номенклатури IUPAC епоксисполуками з префіксом *епокси-*, наприклад *епоксиетан*  , *епоксипропан*  , 2,3-*епоксибутан*  . Для п'яти-, шестичленних етерів найчастіше використовуються тривіальні назви, які є похідними відповідних ненасичених сполук. Так, для оксиду тетраметилену як похідної фурану застосовують назву "тетрагідрофуран", для оксиду пентаметилену як похідної пірану – "тетрагідропіран" (гл. 25.1.1).

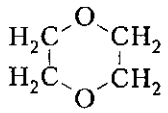
Циклічні етери можуть мати два атоми кисню. Тоді їх позначають префіксами *діокс(а)-* залежно від розміру цикла, користуючись системою Ганча – Відмана, наприклад:



1,3-Діоксолан



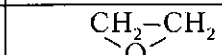
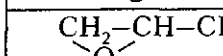
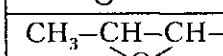
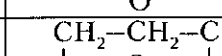
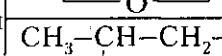
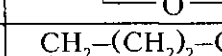
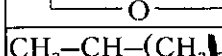
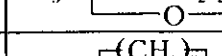
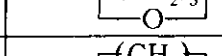
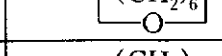
1,3-Діоксан



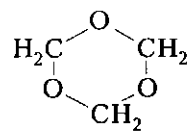
1,4-Діоксан



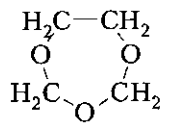
Таблиця 15.3. **Циклічні етери**

| Цикл | Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|---|
| | | Раціональна | IUPAC (Ганча – Відмана) |
| Тричленний |  | Оксид етилену (етиленоксид) | Оксиран |
| |  | Оксид пропілену (пропіленоксид) | 2-Метилоксиран |
| |  | Оксид симетричного диметилетилену | 2,3-Диметилоксиран |
| Чотиричленний |  | Оксид триметилену | Оксетан |
| |  | α-Метилтриметиленоксид | 2-Метилоксетан |
| П'ятичленний |  | Оксид тетраметилену | Оксолан |
| |  | α-Метилтетраметиленоксид | 2-Метилоксолан |
| Шестичленний |  | Оксид пентаметилену | Оксан |
| Семичленний |  | Оксид гексаметилену | Оксепан |
| Восьмичленний |  | Оксид гептаметилену | Оксокан |

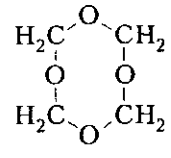
При трьох атомах кисню користуються префіксом *триокс(а)-*, а при чотирьох – *тетраокс(а)-*, наприклад:



1,3,5-Триоксан

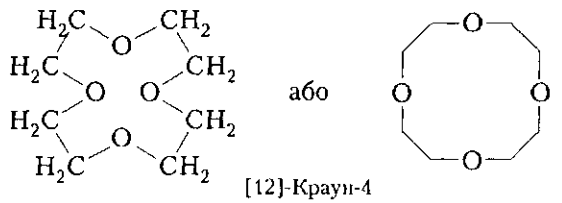


1,3,5,-Триоксепан

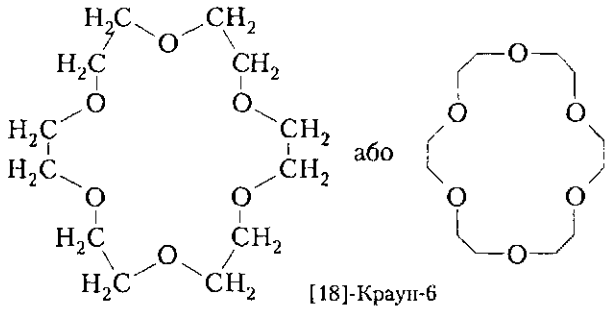


1,3,5,7-Тетраоксокан

В особливу групу виділені *макроциклічні етери* з декількома (починаючи з чотирьох) атомами кисню, які називаються *краун-етерами* (К. Педерсен і Х. Френсдорф, 1972 р.). Для краун-етерів цифра в дужках означає загальну кількість атомів у циклі, остання цифра – кількість етиленових ланок у молекулі, наприклад:




[12]-Краун-4




[18]-Краун-6

З органічних оксидів найбільше практичне значення мають оксиди етилену і пропілену.

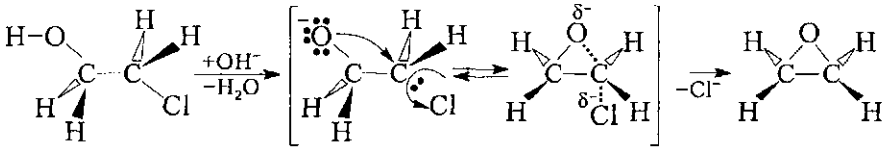
### 15.2.1. Методи одержання

Циклічні етери етену та пропену здебільшого добувають двома основними шляхами: дегідрогалогенуванням відповідних галогеногідринів та окисненням алкенів.

**1. Одержання з галогеногідринів (галогеналканолів)** за допомогою реакції їх дегідрогалогенування в присутності сильних основ (концентрованих водних розчинів лугу):

$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-HCl]{NaOH} CH_2{-}CH_2 \quad (O)$$

Дегідрохлорування під дією лугу є прикладом синтезу етерів за Вільямсоном за механізмом $S_N2$. Спочатку хлорогідрин під дією основи перетворюється в хлоралкоголят-аніон. Останній на другій стадії виступає як нуклеофіл, що заміщує галоген з утворенням епоксидного кільця:

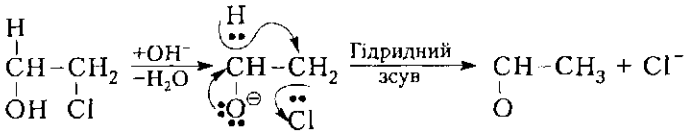



Атака $-O^-$ з тилу

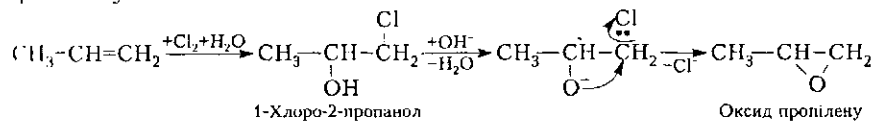
Необхідною умовою цієї реакції є *транс*-розташування гідроксильної групи й атома хлору в загальмованій конформації, в якій аніон



кисню та атом хлору максимально віддалені один від одного. Це дозволяє аніону кисню атакувати атом вуглецю з протилежного боку від розташованого поруч атома хлору, тобто з тилу. При *цис*-розташуванні ОН-групи й атома Cl в одній із конформацій у результаті реакції утворюються карбонільні сполуки, оскільки при цьому існує взаємне відштовхування аніона кисню та атома хлору, що не дозволяє кисню-нуклеофілу атакувати суміжний атом вуглецю. Цю функцію виконує гідрид-аніон:

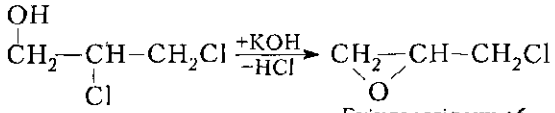



Аналогічно відбувається реакція дегідрохлорування хлорогідрину пропілену:




1-Хлоро-2-пропанол — Оксид пропілену

Застосовуючи дихлорогідрин гліцерину (гл. 14.4.2(3)), отримують реакційноздатний епіхлорогідрин, важливий вихідний продукт для синтезу епоксидних смол, інших епоксисполук:




Епіхлорогідрин, або 3-хлоро-1,2-епоксипропан

**2. Окиснення алкенів** (гл. 10.3.2) вважається найперспективнішим методом одержання циклічних етерів стилену та пропілену. Як окисник при цьому використовують молекулярний кисень або пероксидні сполуки.

*Пряме окиснення алкенів* у промисловості застосовується для добування оксиду етилену:

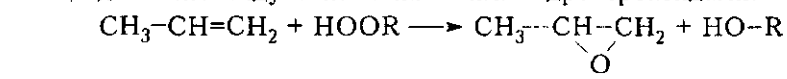
$$CH_2{=}CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow[300°C]{Ag} CH_2{-}CH_2 \quad (O)$$

*Реакція епоксидування, або оксиранювання.* При дії на алкени надкислот, або гідропероксидів кислот, утворюються відповідні оксирани (реакція Прилежаєва) (гл. 10.3.2):



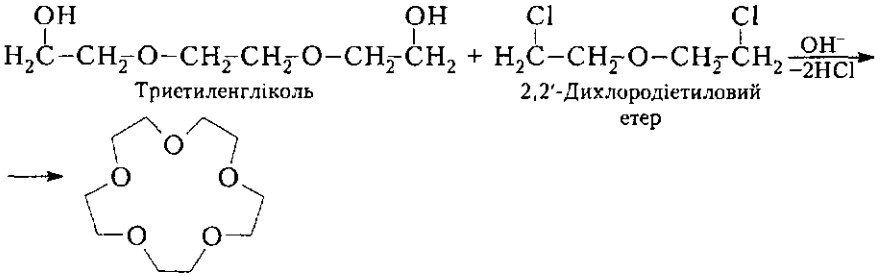
Надоцтова кислота

Під дією каталізаторів на основі молібдену алкени, особливо пропілен, здатні епоксидуватись алкільними гідропероксидами:



Окиснення алкенів надкислотами відбувається стереоспецифічно, з *транс*-алкенів утворюються *транс*-епоксиди і з *цис*-алкенів – *цис*-епоксиди, що зумовлено збереженням первинної конфігурації алкенів.

**3. Одержання інших циклічних етерів.** Синтез тетрагідрофурану і діоксану наведено в гл. 14.3.2(2), триоксанів і тетраоксоканів – у гл. 16.3.5. Набувають більшого застосування краун-етери, які отримують взаємодією відповідних поліетиленгліколів з їх дихлоропохідними, наприклад:




## 15.2.2. Фізичні і хімічні властивості

Органічні оксиди являють собою газ (етиленоксид) або рідини. Епоксидне кільце має форму майже правильного трикутника, і її дипольний момент дорівнює 1,88 D унаслідок полярності зв'язків C–O (рис. 15.2). Валентний кут C–O–C значною мірою деформований (61° порівняно з кутом в етерах 110±2°), тому в епоксидах існує не повне, а лише часткове перекривання атомних орбіталей вуглецю і кисню.

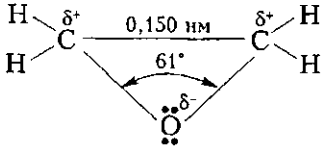


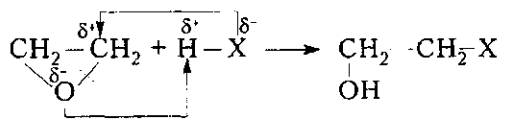

Рис. 15.2. Будова оксиду етилену.

Загалом епоксидне кільце відносно нестійке, і зв'язок C–O розщеплюється легко. Для органічних епоксидів характерні реакції приєднання з розщепленням кільця за механізмами $S_N1$ та $S_N2$. Таке несподіване трактування реакції приєднання за механізмом заміщення пояснюється таким чином – нуклеофіл приєднується до атома вуглецю і немовби заміщає атом кисню.

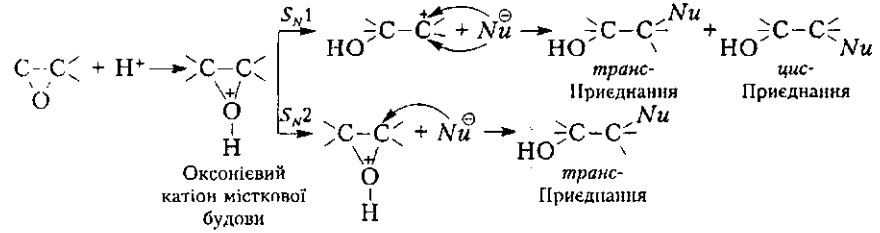
Загальна схема реакцій епоксисполук показана на прикладі етиленоксиду, для якого протонований водень сполуки HX



приєднується до атома кисню, а нуклеофільна складова молекули X – до електрофільного атома вуглецю:



Існують певні закономірності розкриття епоксидного кільця залежно від природи каталізу (кислотний або лужний) та хімічної будови епоксидів (симетричний або несиметричний). При кислотному каталізі розщеплення циклу відбувається як за $S_N1$-, так і за $S_N2$-механізмом, а при лужному – за $S_N2$-механізмом. Загальна схема розщеплення епоксидного кільця при кислотному каталізі виглядає так:



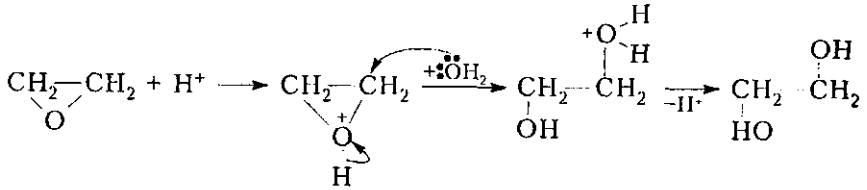

Перебіг реакції приєднання до несиметричних епоксисполук за $S_N1$-механізмом підтверджується присутністю в кінцевій суміші поряд з *транс*-адуктами *цис*-адуктів. Це свідчить про появу стійкого проміжного карбокатіона. Для симетричних епоксисполук при існуванні проміжного циклічного оксонієвого катіона місткової будови спостерігається утворення *транс*-адуктів приєднання за механізмом $S_N2$. При наявності хірального атома вуглецю у такій симетричній сполуці відбувається обернення конфігурації.

Симетричні епоксиди приєднують нуклеофіли завжди в *транс*-положення незалежно від типу каталізу, а несиметричні ведуть себе по-різному. Процес приєднання проходить за правилами: при кислотному каталізі нуклеофіл атакує більш заміщений (менш гідрогенізований) атом вуглецю, а при лужному – навпаки, менш заміщений (більш гідрогенізований).

Розглянемо викладені положення на таких прикладах.

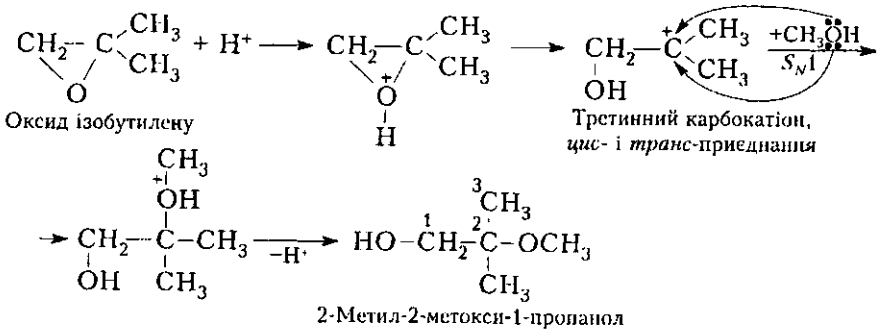
**1. Кислотний каталіз, епоксид симетричний, $S_N2$-механізм.** У нейтральному середовищі вода до етиленоксиду приєднується важко, лише за високих температур. Кислоти помітно підвищують реакційну здатність епоксидного кільця, збільшуючи полярність C–O-зв'язку. При цьому катіону місткової будови не вигідно утворювати первинний карбокатіон при розщепленні кільця. Тому нуклеофіл атакує атом вуглецю з протилежного боку відносно оксонієвого центра. У результаті

кільце розщеплюється з утворенням *транс*-конформеру етиленгліколю, що свідчить про $S_N2$-механізм приєднання:



*транс*-Приєднання

**2. Кислотний каталіз, епоксид несиметричний, $S_N1$-механізм.** При кислотному каталізі несиметричного оксиду ізобутилену утворюється катіон місткової будови, якому енергетично вигідно трансформуватися до карбокатіона третинної будови. Це визначає місце його атаки нуклеофільною молекулою спирту з утворенням *цис*- і *транс*-конформерів 2-метил-2-метокси-1-пропанолу за $S_N1$-механізмом приєднання. Утворення 2-метил-3-метокси-2-пропанолу, що могло відбутися лише за $S_N2$-механізмом, не спостерігається:

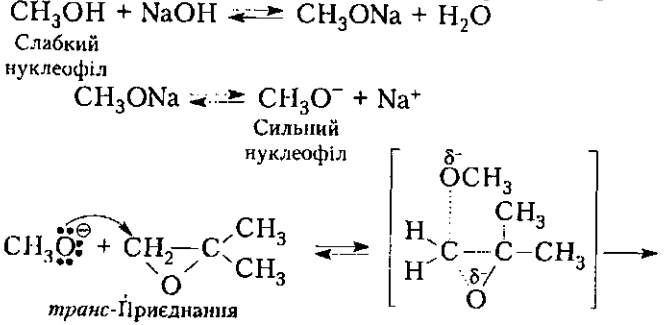


Оксид ізобутилену

Третинний карбокатіон, *цис*- і *транс*-приєднання

2-Метил-2-метокси-1-пропанол

**3. Лужний каталіз, епоксид несиметричний, $S_N2$-механізм.** Лужний каталіз, на відміну від кислотного, збільшує не реакційну здатність епоксидного кільця, а активність нуклеофільного реагенту:

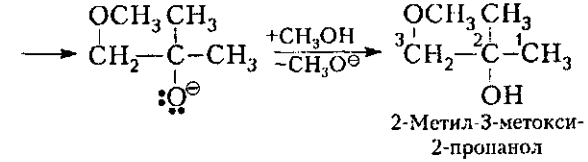


Слабкий нуклеофіл

Сильний нуклеофіл

*транс*-Приєднання





2-Метил-3-метокси-2-пропанол

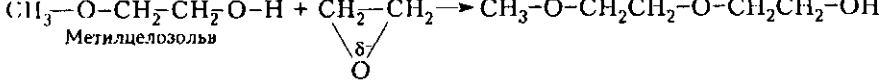
Реакційноздатний метоксид-аніон буде переважно атакувати менш заміщений атом вуглецю епоксидного кільця, на якому позитивний заряд більший, ніж на суміжному атомі вуглецю. Менший заряд на більш заміщеному атомі вуглецю пояснюється його частковою делокалізацією внаслідок *+I*-ефекту двох метильних груп. Крім того, на місце можливого приєднання метоксид-аніона впливає стеричне блокування метильними групами. Тому приєднання нуклеофілу буде проходити тільки з протилежного боку відносно атома кисню, що викликає утворення *транс*-конформеру 2-метил-3-метокси-2-пропанолу за $S_N2$-механізмом.

## 15.2.3. Практичне застосування

Широке застосування як напівпродукту промислового органічного синтезу належить оксиду етилену. Його використовують для одержання етиленгліколю, етиленхлорогідрину, етаноламінів, етанолу, діоксану тощо (рис. 15.3).

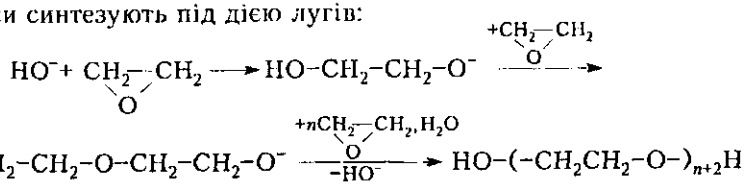
Взаємодією етиленоксиду з гліколями або з целозольвами одержують технічно важливі сполуки – карбітоли і карбовакси, які застосовуються як розчинники, мастила, поверхнево-активні речовини.

**Карбітоли** – моноалкілові етери діетиленгліколю отримують взаємодією метилцелозольву з оксидом етилену:

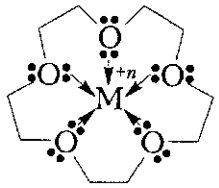


Метилцелозольв

**Карбовакси** – продукти полімеризації етиленоксиду різної молекулярної маси синтезують під дією лугів:



**Краун-етери** утворюють стабільні комплекси з іонами різних металів, особливо лужних і лужноземельних, унаслідок донорно-акцепторних зв'язків:



Наприклад, [15]-краун-5 дає міцний комплекс з $Na^+$, а [18]-краун-6 – з катіоном калію. Це свідчить про відповідність розмірів катіона металу та внутрішнього діаметра макроциклічного етеру. Тому краун-стери застосовують для суттєвої зміни розчинності неорганічних сполук в органічному середовищі, наприклад при міжфазному каталізі. Це дозволяє розчиняти такі сполуки, як гідроксид натрію NaOH або перманганат калію $KMnO_4$, в бензолі, толуолі та проводити реакції нуклеофільного заміщення або окиснення у гомогенному середовищі.

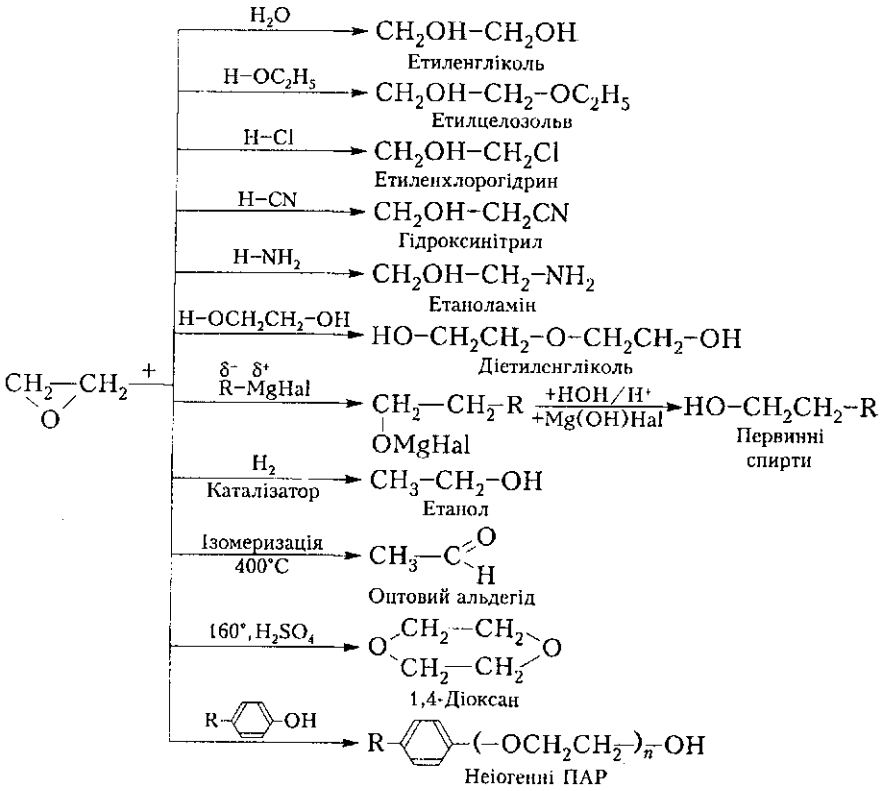



Рис. 15.3. Схема промислового використання оксиду етилену.

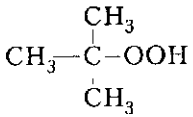


## 15.3. Органічні пероксиди

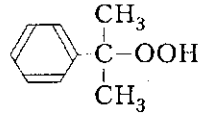
Органічними пероксидами називаються сполуки, які містять у молекулі пероксидну групу –OO–. Їх розглядають як похідні найпростішого пероксиду – пероксиду водню H–OO–H при заміщенні одного або двох атомів водню вуглеводневими або іншими залишками. Пероксиди утворюються в багатьох процесах, у першу чергу окиснення, а їх природа та реакційна здатність впливають на кінцеві продукти реакції (гл. 9.4.3). Крім того, органічні пероксиди застосовуються самі по собі для ініціювання радикально-ланцюгових реакцій окиснення, полімеризації, структурування.

Розглянемо основні типи пероксидних сполук.

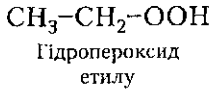
**Гідропероксиди** R–OOH, де R – різні вуглеводневі залишки:



Гідропероксид *трет*-бутилу, або *трет*-бутилгідропероксид



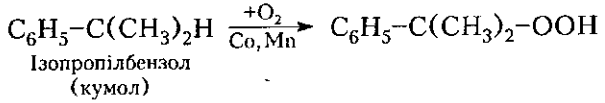
Гідропероксид ізопропілбензолу (кумолу)



Гідропероксид етилу

До методів одержання гідропероксидів належать такі:

1. Окиснення вуглеводнів, спиртів, етерів, карбонільних сполук (альдегідів та кетонів):



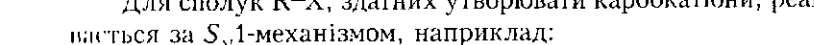

2. Реакція алкілювання пероксиду водню спиртами, галогеналкілами, етерами, діалкілсульфатами R–O–$SO_2$–O–R, алкілметансульфонатами $CH_3$–$SO_2$–OR.

Взаємодія пероксиду водню з названими алкілюючими агентами відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення, оскільки $H_2O_2$ й особливо гідропероксі-аніон $HOO^-$ є сильними нуклеофілами, за схемою:




де R – як правило, третинні алкіли $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2C_2H_5$ або арилалкіли $C_6H_5C(CH_3)_2$–, X–$C_6H_4C(CH_3)_2$–; X = –OH, –Hal, –OR, $CH_3SO_2O$–, RO–$SO_2O$–.

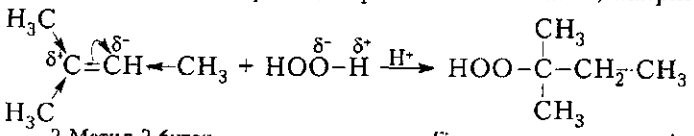
Для сполук R–X, здатних утворювати карбокатіони, реакція відбувається за $S_N1$-механізмом, наприклад:



З існуючих гідропероксидів найстабільніші третинні, а найменш стабільні – первинні.

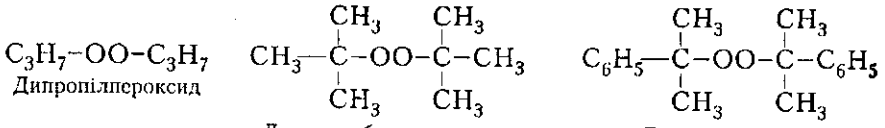
3. Реакція приєднання пероксиду водню до алкенів та їх похідних.

Пероксид водню може приєднуватися до тих алкенів, подвійний зв'язок яких активований електронодонорними замісниками, наприклад:



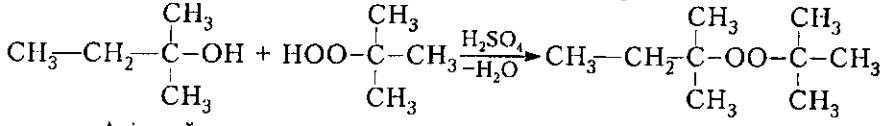
2-Метил-2-бутен — Гідропероксид *трет*-амілу

**Пероксиди** R–OO–R′, де R, R′ – однакові або різні вуглеводневі групи різної природи:



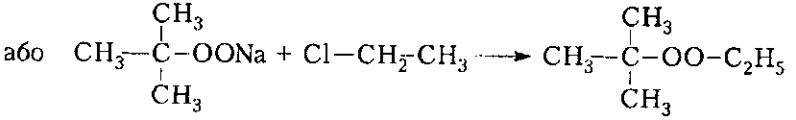
Дипропілпероксид — Ди-*трет*-бутилпероксид — Дикумілпероксид

Діалкілпероксиди найчастіше синтезують шляхом алкілювання пероксиду водню, гідропероксидів або їх солей лужних металів алкенами, спиртами, галогеналкілами, етерами та естерами, діалкілсульфатами в присутності мінеральних кислот. Наприклад, при взаємодії третинного спирту з гідропероксидом *трет*-бутилу в присутності сульфатної кислоти утворюється дитретинний пероксид:



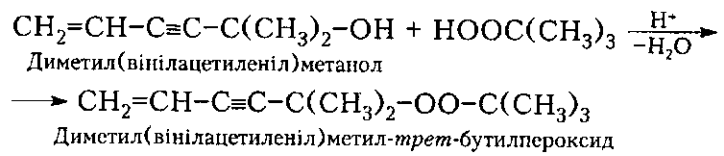
*трет*-Аміловий спирт — *трет*-Аміл-*трет*-бутилпероксид

або



Натрієва сіль *трет*-бутилгідропероксиду — *трет*-Бутилетилпероксид

За останній час розроблений новий тип органічних пероксидів – пероксидні мономери, синтез яких наведений у гл. 14.2:

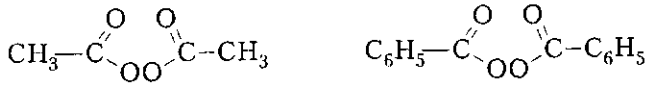


Диметил(вінілацетиленіл)метанол — Диметил(вінілацетиленіл)метил-*трет*-бутилпероксид



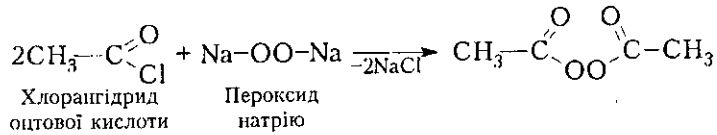
Пероксидні мономери здатні послідовно вступати в реакції полімеризації та ініціювання радикально-ланцюгових процесів.

**Ацилпероксиди** (пероксиди ацилів) містять –OO-групу, з якою сполучений залишок кислоти – ацил R–C(=O)–, де R – аліфатичний чи ароматичний залишок:



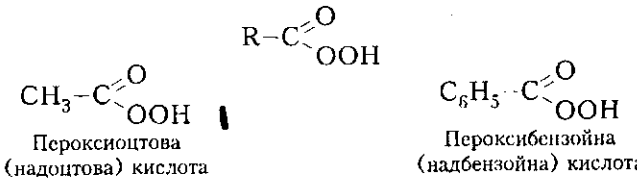
Пероксид ацетилу — Пероксид бензоїлу

Ацилпероксиди отримують в першу чергу ацилюванням пероксиду водню або його натрієвої солі за допомогою хлорангідридів:



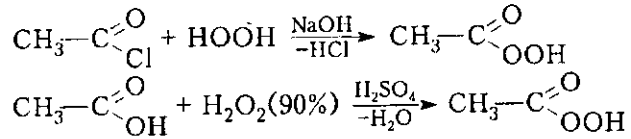
Хлорангідрид оцтової кислоти — Пероксид натрію

**Пероксикислоти** (надкислоти) – сполуки загальної формули:



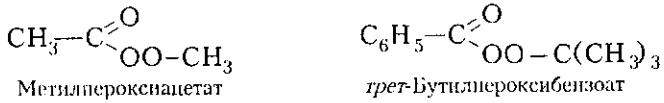
Пероксиоцтова (надоцтова) кислота — Пероксибензойна (надбензойна) кислота

Один з можливих шляхів їх утворення – ацилювання пероксиду водню галогенангідридами в присутності основ:



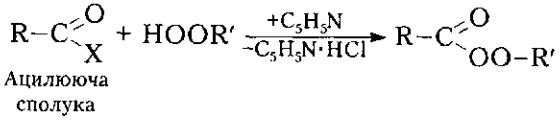
Застосовуючи концентрований пероксид водню, надоцтову кислоту отримують і в кислому середовищі.

**Пероксиестери** (пероксидні естери) – сполуки, що складаються із залишків кислот (ацилів) та алкільних груп, сполучених між собою пероксидною групою:



Метилпероксиацетат — *трет*-Бутилпероксибензоат

Пероксиестери синтезують ацилюванням гідропероксидів або їх натрієвих солей галогенангідридами, карбоновими кислотами в присутності органічних основ на зразок піридину або розчинів NaOH за схемою:




де X = –Hal, –OH, –ONa, –OR, –OCOR.

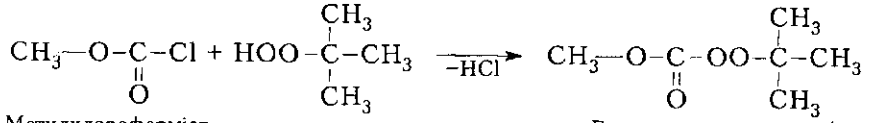
**Пероксикарбонати** – пероксиди, похідні карбонатної (вугільної) кислоти HO–C(=O)–OH на зразок:

*пероксиалкілкарбонатів* R–O–C(=O)–OO–R′,

*пероксиацилкарбонатів* R–C(=O)–OO–C(=O)–O–R′

і *пероксидикарбонатів* RO–C(=O)–OO–C(=O)–OR′.

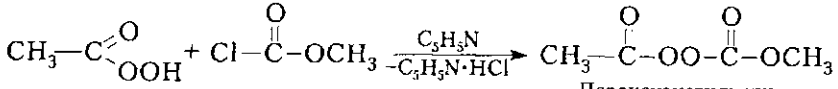
Пероксиалкілкарбонати отримують ацилюванням гідропероксидів алкілхлороформіатами в присутності органічних основ або лугів:




Метилхлороформіат

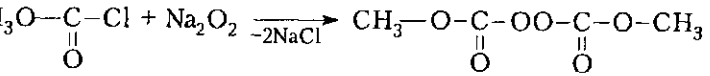
*трет*-Бутилпероксиметилкарбонат

Пероксиацилкарбонати синтезують при взаємодії пероксикислот з ацилюючими агентами типу тих самих алкілхлороформіатів:




Пероксиацетилметилкарбонат

Нарешті, пероксидикарбонати отримують шляхом ацилювання пероксиду натрію:




Пероксидиметилдикарбонат

# Глава 16. Аліфатичні альдегіди і кетони

Альдегіди і кетони – похідні вуглеводнів, в яких міститься одна або більше *карбонільних груп* C=O (*оксогруп*). *Альдегідами* називаються сполуки, в яких карбонільна група сполучена з вуглеводневим залишком і воднем, *кетонами* – якщо вона сполучена з двома вуглеводневими залишками (при цьому групу C=O називають ще кетогрупою):



Альдегід Кетон

Альдегіди та кетони аліфатичного ряду бувають насиченими і ненасиченими.

За замісниковою номенклатурою IUPAC альдегіди називають за назвою відповідного вуглеводню, додаючи закінчення *-аль*, а кетони – додаючи закінчення *-он* (табл. 16.1). Нумерація ланцюга альдегідів починається з вуглецю оксогрупи, а кетонів – з кінця ланцюга, ближче до якого розташована карбонільна група. За тривіальною номенклатурою альдегіди називають за відповідними кислотами, в які вони перетворюються при окисненні, з додаванням у кінці назви *альдегід*. За радикально-функціональною номенклатурою кетони називають, перераховуючи вуглеводневі залишки (за алфавітом), які сполучені з карбонільною групою, з додаванням закінчення *кетон*.

Ізомерія альдегідів пов'язана з будовою вуглеводневого залишку, а кетонів – додатково з положенням C=O групи.

## 16.1. Методи одержання

До основних методів одержання альдегідів і кетонів належать окиснення насичених і ненасичених вуглеводнів, спиртів; оксосинтез, гідроліз галогенопохідних, гідратація алкінів тощо.

Таблиця 16.1. **Аліфатичні альдегіди і кетони**

| Формула | Номенклатура IUPAC | |
|---|---|---|
| | Замісникова | Радикально-функціональна (тривіальна) |
| **Альдегіди** | | |
| $H-C(=O)-H$ | Метаналь | (Мурашиний, або формальдегід) |
| $CH_3-C(=O)-H$ | Етаналь | (Оцтовий, або ацетальдегід) |
| $CH_3-CH_2-C(=O)-H$ | Пропаналь | (Пропіоновий) |
| $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-H$ | Бутаналь | (Бутиратний) |
| $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-H$ | 2-Метилпропаналь | (Ізобутиратний) |
| $CH_2=CH-C(=O)-H$ | 2-Пропеналь | (Акролеїн) |
| $^4CH_3-^3CH=^2CH-^1C(=O)-H$ | 2-Бутеналь | (Кротоновий) |
| $CH\equiv C-C(=O)-H$ | Пропіналь | (Пропаргіловий) |
| **Кетони** | | |
| $CH_3-C(=O)-CH_3$ | Пропанон | Диметилкетон (ацетон) |
| $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ | Бутанон | Етилметилкетон |
| $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$ | 2-Пентанон | Метилпропілкетон |
| $CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$ | 3-Метил-2-бутанон | Ізопропілметилкетон |
| $^1CH_3-^2C(=O)-^3CH=^4CH_2$ | 3-Бутен-2-он | Вінілметилкетон |
| $CH_3-C(=O)-CH_2-C\equiv CH$ | 4-Пентин-2-он | Метилпропаргілкетон |



**1. За допомогою окиснення.** *Окиснення алканів.* Каталітичне неповне окиснення метану до формальдегіду є важливою промисловою реакцією (гл. 9.5), незважаючи на малий вихід:

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{T^\circ C} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O + H_2O$$

*Окиснення алкенів.* Під дією сильних окисників ($CrO_3$, $HNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) відбувається розрив подвійного зв'язку з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот (гл. 10.3.2):

$$^1CH_3-^2CH=^3CH-^4CH(CH_3)-^5CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-C(=O)-H + O=C(H)-CH(CH_3)-CH_3$$

4-Метил-2-пентен — Ізобутиратний альдегід

При окисненні насичених і ненасичених вуглеводнів молекулярним киснем, як правило, утворюються гідропероксиди, які далі розпадаються на спирти та альдегіди (гл. 9.4.3):

$$CH_2=CH-CH_2-H \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CH_2-OOH \xrightarrow[-\dot{O}H]{T^\circ C}$$

Гідропероксид алілу

$$\longrightarrow CH_2=CH-\dot{C}H_2-O \xrightarrow{-H^\bullet} CH_2=CH-C(=O)-H$$

$$\xrightarrow[-R^\bullet]{+RH} CH_2=CH-CH_2OH$$

*Окиснення або каталітичне дегідрування спиртів* (гл. 14.1.3.1(3)). Дегідрування спиртів пояснює назву "альдегід". Альдегід – це продукт дегідрування спирту (від лат. *al*kohol *dehyd*rogenatus – спирт, від якого відщепили водень).

Каталітичне окиснення метанолу – основний промисловий метод добування формальдегіду:

$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_2=O + H_2O$$

Окиснення етилену в присутності солей Pd. Промисловим методом одержання оцтового альдегіду є окиснення етилену у водних розчинах $PdCl_2$ і $CuCl_2$ (гл. 10.3.2).

**2. Оксосинтез (гідроформілювання алкенів) (О. Роєлен, 1938 р.).** Алкени в присутності кобальтових каталізаторів під тиском взаємодіють з синтез-газом з утворенням альдегідів (гл. 14.1.1):

$$R-CH=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{100-150^\circ C} R-CH_2-CH_2-C(=O)-H$$

де $R = C_2-C_{20}$.

Реакцію з етиленом і пропіленом проводять у газовій фазі, а з алкенами $C_4-C_{20}$ – у рідкій. У промисловості таким способом отри-

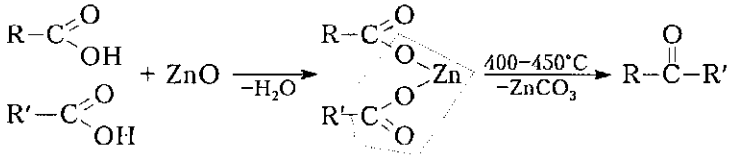
мують, наприклад, суміш бутиратного та ізобутиратного альдегідів з пропілену:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Бутиратний альдегід}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{}}}} + \underset{\text{Ізобутиратний альдегід}}{CH_3{-}CH(CH_3){-}C{\overset{O}{\underset{H}{}}}}$$

**3. Гідроліз гемінальних галогенопохідних** розглянуто в гл. 13.2.2.

**4. Гідратація алкінів** розглянута в гл. 12.3.1.3(1).

**5. Піроліз карбонових кислот.** При пропусканні суміші карбонових кислот над MgO або ZnO утворюються солі кислот, які при високих температурах розкладаються на відповідні карбонільні сполуки та карбонати. Кислоти можуть бути однаковими або різними. Якщо одна з кислот мурашина, утворюються альдегіди, у решті випадків – кетони:




Сіль кислот

**6. Інші методи одержання.** Існує ще чимало методів одержання аліфатичних альдегідів і кетонів: озонування алкенів (гл. 10.3.2), ізомеризація оксиду етилену (гл. 15.2.3), окиснення гліколів і розщеплення гліколів при їх окисненні за допомогою $HIO_4$ (гл. 14.3.2(4)), внутрішньомолекулярна дегідратація α-гліколів і пінаколінове перегрупування α-гліколів (гл. 14.3.2(3)), з нітроалканів (гл. 18.3(2)), розщеплення гідропероксидів кислотами (гл. 34.1.1.1(4)) тощо.

## 16.2. Фізичні властивості

Насичені альдегіди і кетони – це безбарвні рідини, крім метаналю, який за нормальних умов є газом. Вони характеризуються різким запахом. Температури їх кипіння нижчі, ніж спиртів, тому що для альдегідів і кетонів проявлення водневого зв'язку не характерне, причому кетони киплять при вищій температурі, ніж альдегіди з однаковою кількістю атомів вуглецю.

В УФ-спектрах карбонільні сполуки мають інтенсивну смугу поглинання ~185 нм унаслідок π-π*-переходу й слабоінтенсивну 270–300 нм завдяки $n \rightarrow \pi^*$-переходу (табл. 7.2 і рис. 7.4).

В ІЧ-ділянці спектра спостерігаються інтенсивні валентні коливання карбонільної групи $\nu_{C=O}$ в діапазоні 1850–1650 $см^{-1}$ (табл. 7.3), тому ІЧ-спектроскопія є надійним методом її визначення.

У випадку ПМР-спектроскопії для альдегідної групи існує характерний сигнал протона при 8,5–11,0 м.ч. (табл. 7.4), який також є надійним критерієм його наявності біля карбонільної групи.



Унаслідок різної електронегативності атомів вуглецю та кисню карбонільна група має високу полярність (μ ~ 2,5 D для альдегідів і 2,7 D для кетонів) і значну здатність до поляризовності. Наприклад, значення молекулярної рефракції $M_R$ (гл. 7.2) для оксогруп дорівнює приблизно 3,4, тоді як для одинарного C–O-зв'язку всього 1,5.

Подвійний зв'язок карбонільної групи складається, як і для алкенів, з σ- та π-зв'язків (рис. 16.1). Особливість карбонільної групи полягає у помітній різниці електронегативності атомів, що її утворюють. Атом кисню має зовнішню забудову $2s^2 2p_x^1 2p_y^2 2p_z^1$, але остаточно проблема його гібридизації не вирішена. Припускають існування нееквівалентних гібридних орбіталей із значним *p*-характером на зразок $s^n p^m$, де $n \rightarrow 1$, $m \rightarrow 2$ (гл. 2.3), тобто, σ-зв'язок C–O найімовірніше утворюється при перекриванні $sp^2$-гібридної орбіталі вуглецю та $2p_x$-АО кисню. π-Зв'язок утворюється при взаємодії негібридизованої $2p_z$-АО вуглецю і $2p_z$-АО кисню.

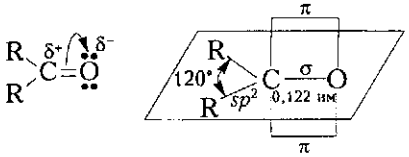
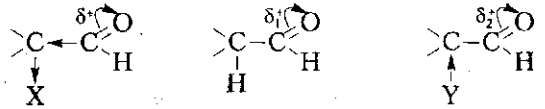



Рис. 16.1. Будова карбонільної групи.

Дві залишкові пари *n*-електронів $2s^2$ і $2p_y^2$ атома кисню суттєво на хімічні властивості карбонільної групи не впливають.

Унаслідок полярності зв'язків C=O атом вуглецю набуває позитивного ефективного заряду, і його називають електрофільним центром, а кисень – негативного заряду, і його називають нуклеофільним центром. Тому атом вуглецю взаємодіє з нуклеофілами, що є основною взаємодією C=O-групи альдегідів і кетонів у хімічних реакціях, а кисень – з електрофілами. Замісники акцепторної дії, які збільшують позитивний заряд на атомі вуглецю карбонільної групи, значно підвищують її реакційну здатність. Протилежний ефект спостерігається при донорній дії замісників:




X-Акцептор Y-Донор

де $\delta > \delta_1 > \delta_2$.

Отже, альдегіди і кетони, з одного боку, проявляють значні електрофільні властивості, а з другого – слабкі нуклеофільні, подібно до спиртів і етерів.

Альдегіди виявляють більшу хімічну активність порівняно з кетонами внаслідок двох основних чинників. По-перше, при наявності другого вуглеводневого залишку R виникають стеричні перешкоди

при атаці нуклеофілом електрофільного центра. По-друге, замісник R з +*I*-ефектом зменшує позитивний заряд на електрофільному атомі вуглецю карбонільної групи і збільшує негативний заряд на атомі кисню. Внаслідок цього ослаблюється здатність карбонільної групи до реакцій з нуклеофільними реагентами.

Енергія зв'язку C=O дорівнює 680–760 кДж/моль (для порівняння енергія подвійного зв'язку $E_{C=C}$ становить 590–640 кДж/моль) (табл. 2.4), але завдяки високій полярності та поляризовності карбонільна група реакційноздатніша, ніж вуглець-вуглецевий кратний зв'язок.

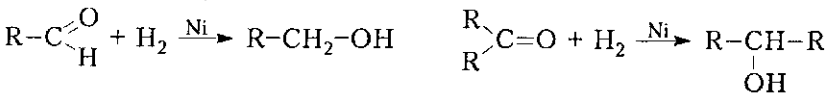
## 16.3. Хімічні властивості

Головними видами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є реакції: 1) приєднання за карбонільною групою, 2) конденсації, 3) заміщення, 4) окиснення і 5) полімеризації.

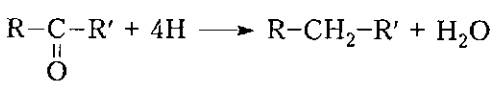
### 16.3.1. Реакції приєднання

#### 16.3.1.1. Приєднання водню (гідрування)

При гідруванні альдегіди утворюють первинні спирти, кетони – вторинні (гл. 14.1.1), а при відновленні атомарним воднем кетонів крім одноатомних вторинних спиртів утворюються двотретинні гліколі – пінакони (гл. 14.3):



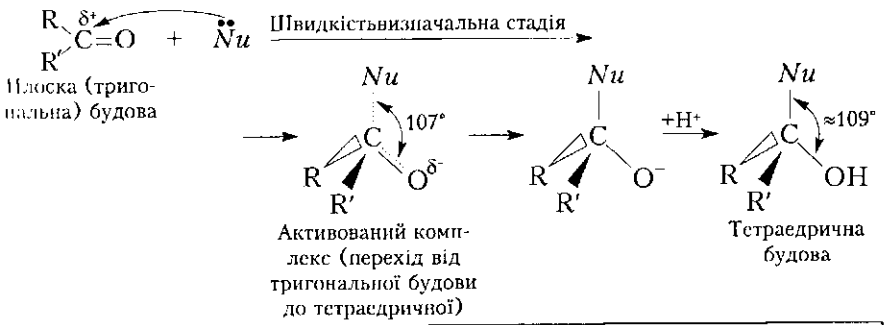
При дії концентрованої хлоридної кислоти HCl на амальгаму цинку проходить повне відновлення карбонільних сполук за Е. Клемменсеном (1913 р.) з утворенням насичених вуглеводнів:



#### 16.3.1.2. Реакції нуклеофільного приєднання

Реакції нуклеофільного приєднання найпоширеніші для карбонільної групи і проходять загалом через стадію активованого комплексу, в якому вирисовується майбутня тетраедрична будова сполуки реакції. На підставі результатів кристалографії та квантовомеханічних розрахунків мінімуму вільної ентальпії встановлено, що нуклеофіл атакує площину карбонільної групи під кутом 107° і кут *Nu*–C–O зберігає це значення в активованому комплексі:

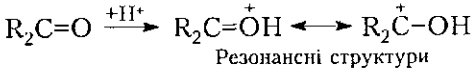





Для збільшення реакційної здатності органічних сполук, у тому числі альдегідів і кетонів, часто застосовують кислотний або основний каталіз.

> ***Кислотний каталіз** — збільшення реакційної здатності сполуки під дією кислоти. Активація сполуки за допомогою $H^+(H_3O^+)$ — специфічний кислотний каталіз, а за допомогою всієї молекули кислоти — загальний кислотний каталіз.*

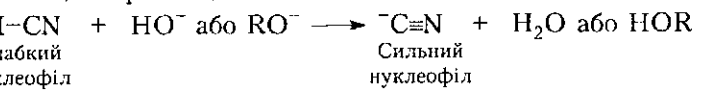
Протонування карбонільних сполук при кислотному каталізі збільшує позитивний заряд атома вуглецю і полегшує його атаку нуклеофілом:




Тому у разі відсутності кислотної активації такі слабкі нуклеофіли, як вода, спирти або естери, реагують з більшістю альдегідів і кетонів дуже повільно.

> ***Основний каталіз** — збільшення реакційної здатності сполуки під дією основ. Активація сполуки за допомогою $HO^-$ — специфічний основний каталіз, а за допомогою інших основ — загальний основний каталіз.*

При основному каталізі з нуклеофільних реагентів утворюються сильніші нуклеофіли, ніж початкові, наприклад:



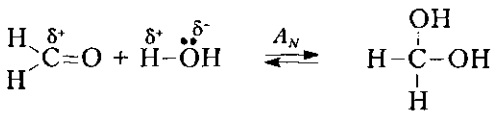

Реакції нуклеофільного приєднання можна, у свою чергу, умовно поділити на три основні групи: 1) просте приєднання, 2) приєднання – відщеплення і 3) приєднання вуглецевих нуклеофілів.

##### 16.3.1.2.1. Реакції простого приєднання

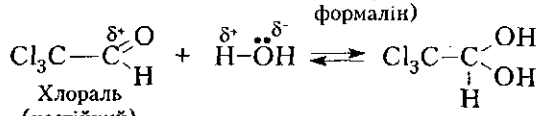
До цієї групи належать реакції, в процесі яких утворюється новий хімічний зв'язок між електрофільним атомом вуглецю карбонільної

групи та іншим, невуглецевим атомом О-нуклеофілу, S-нуклеофілу, N-нуклеофілу, галогенід-іоном.

**1. Гідратація.** Вода, як слабкий О-нуклеофіл, реагує лише з дуже активними карбонільними сполуками, що мають відносно великий позитивний заряд $\delta^+$ на карбонільному атомі вуглецю (формальдегід, ацетальдегід, галогенозаміщені альдегіди на зразок хлоралю $CCl_3-CHO$). Внаслідок цього формальдегід у водних розчинах існує практично весь у гідратній формі і його можна знов виділити за допомогою перегонки:



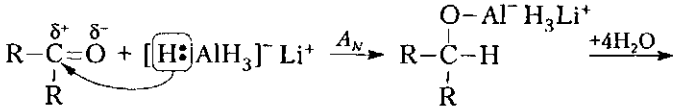
Гідрат формальдегіду (40%-ний розчин – формалін)

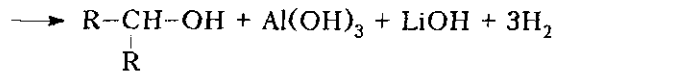


Хлораль (нестійкий) — Хлоральгідрат (стійкий)

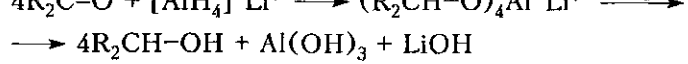
Процесу гідратації сприяє як кислотний, так і основний каталіз. Але гідрати більшості альдегідів і кетонів нестійкі, розкладаються на вихідні сполуки скоріше, ніж утворюються, і виділити їх часто неможливо.

**2. Приєднання гідрид-аніона.** При застосуванні сполук на зразок тетрагідроалюмінату літію $LiAlH_4$ або тетрагідроборату літію $LiBH_4$ (Н-нуклеофіли) реакція приєднання відбувається з переміщенням гідридного аніона. У ній можуть брати участь усі чотири атоми водню аніона $[AlH_4]^-$:

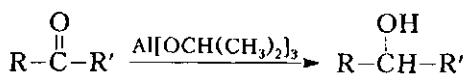




або

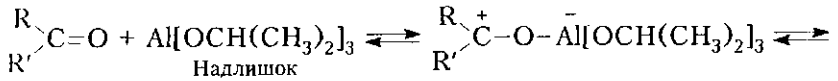


До реакцій такого типу відносять *реакцію Х. Мейєрвейна – А. Верлея – В. Понндорфа* (1926–1929 рр.) – селективне відновлення карбонільних сполук за допомогою тризопропілату алюмінію як донора гідрид-аніонів:

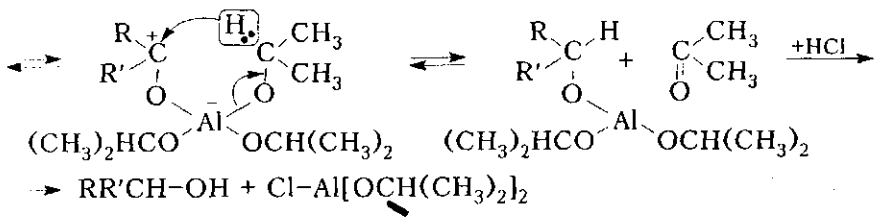




У процесі відновлення утворюється проміжний комплекс між молекулами реагуючих компонентів, в якому відбувається переміщення гідрид-іона від фрагмента ізопропілового спирту до карбокатіона карбонільного вуглецю сполуки, яка відновлюється, з подальшим розщепленням зв'язку О–Al і утворенням молекули спирту:



Надлишок



У процесі реакції одна ізопропокси-група тризопропілату алюмінію окиснюється до ацетону.

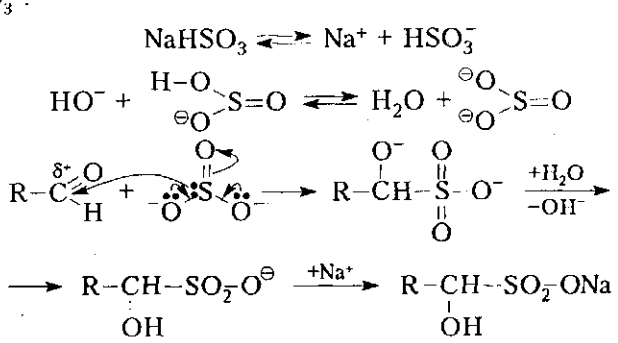
До реакцій приєднання гідрид-аніона належать також реакції Канніцаро, естерова конденсація Тищенка, які розглянуті в гл. 16.3.2.

**3. Приєднання гідросульфіту натрію $NaHSO_3$.** Гідросульфіт натрію приєднується до альдегідів і метилкетонів з утворенням кристалічних продуктів алкансульфонових кислот, і це дозволяє виділяти карбонільні сполуки з реакційного середовища для ідентифікації:

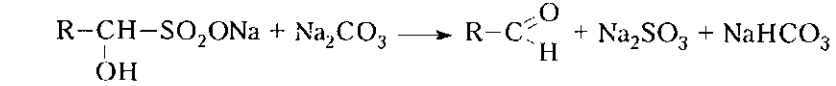


Натрієва сіль α-гідроксиалкалсульфонової кислоти

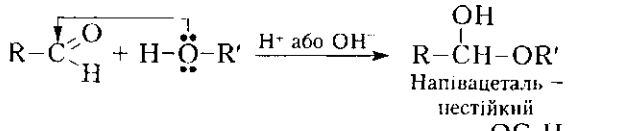
Атом сірки має більшу нуклеофільність, ніж атом кисню, і карбонільний електрофільний центр атакується сіркою сульфіт-іона $SO_3^{2-}$, який завжди присутній у системі і є активнішим порівняно з гідросульфіт-іоном $HSO_3^-$:



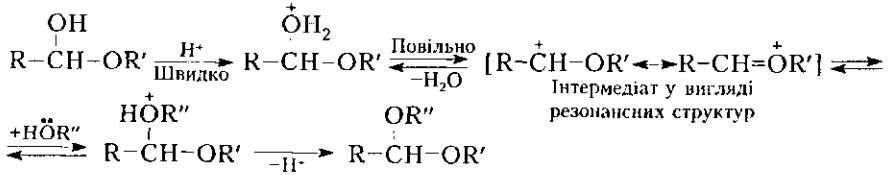
У слаболужному середовищі відбувається зворотна реакція, яка дозволяє виділяти карбонільні сполуки при їх ідентифікації:



**4. Приєднання спиртів.** Реакція приєднання спиртів нагадує приєднання води, і для альдегідів утворення кінцевої сполуки залежить від співвідношення альдегід – спирт, наприклад:

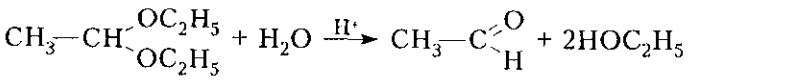



Утворення ацеталю з напівацеталю відбувається за умов специфічного кислотного каталізу. Так, при активації напівацеталю утворюється оксонієва сполука, що з часом перетворюється в проміжний катіон, позитивний заряд якого делокалізований на атомах вуглецю і кисню. З катіонним центром такого інтермедіату взаємодіє наступна молекула спирту R″OH, якому вигідніше приєднуватися до карбокатіонного вуглецю, ніж до оксонієвого кисню:



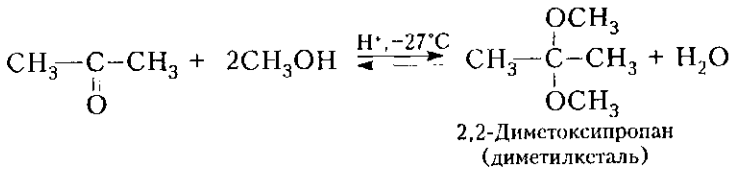

Утворення ацеталів застосовують для захисту карбонільної групи при проведенні реакції в лужному середовищі, в якому вони не гідролізуються, тоді як при нагріванні з розведеними кислотами вони легко гідролізуються до вихідних сполук:

> *Захист функціональної групи – утворення таких похідних цієї групи, які стійкі в певних умовах і легко відщеплюються, головним чином при гідролізі.*

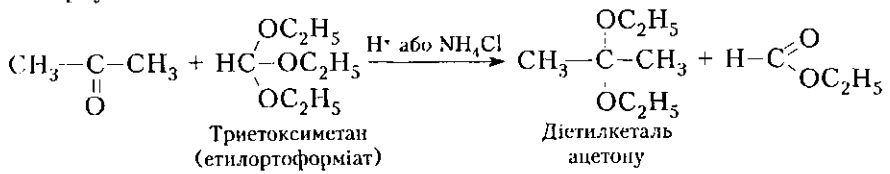


Подібно до напівацеталів і ацеталів, для кетонів існують напівкеталі і кеталі. Як правило, їх важко отримати прямою взаємодією кетонів із спиртами, хоча деякі з них видобувають у промисловості:



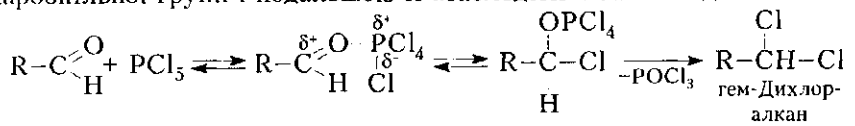



Краще кеталі синтезувати з кетону й ортоестеру мурашиної кислоти в присутності мінеральних кислот або деяких солей (Л. Кляйзен, О. Арбузов):

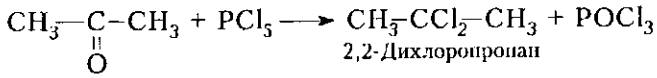



Подібно до ацеталів, кеталі в кислому середовищі легко гідролізуються на вихідні кетон і спирт.

**5. Приєднання галогенід-іонів.** Прямої взаємодії карбонільної групи з галогеном не відбувається, але при дії сильних електрофілів на зразок $PCl_5$ або $SF_4$ реакція проходить з початковою активацією карбонільної групи і подальшою її взаємодією з галогенід-іоном:




Аналогічно кетони утворюють гемінальні галогенопохідні:

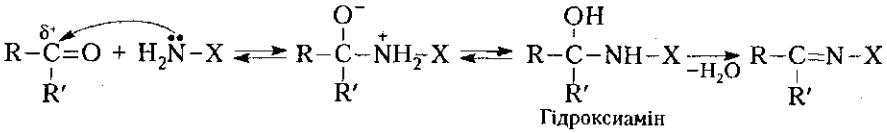



### 16.3.1.2.2. Приєднання – відщеплення

Приєднання азотовмісних нуклеофілів на зразок азотистих основ (первинних амінів) та аміаку до альдегідів і кетонів відбувається з подальшим відщепленням води внаслідок енергетичної вигідності утворення зв'язку >C=N–. Особливості цього процесу полягають у тому, що присутність кислот збільшує електрофільність атома вуглецю карбонільної групи, але одночасно зменшує нуклеофільність атома азоту завдяки зв'язуванню протоном кислоти його пари електронів. Тому необхідно підбирати такі проміжні умови, щоб одночасно відбувалася активація карбонільної групи і помітно не ослаблювалася

нуклеофільна сила азотовмісної сполуки. У першу чергу це залежить від хімічної будови вихідних сполук.

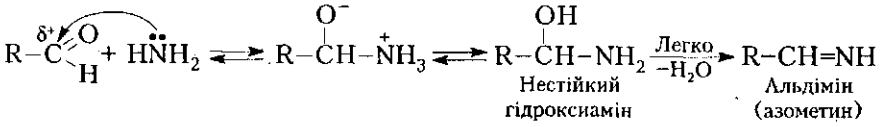
Найважливішими є реакції карбонільних сполук з первинними амінами, які проходять таким чином:



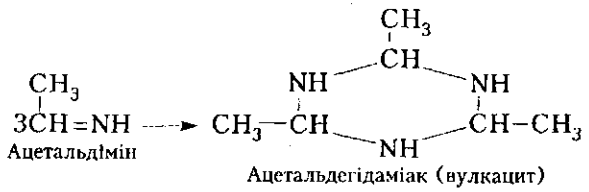

де X = –OH, $–NH_2$, $–NH–C_6H_5$, $–NH–C(=O)–NH_2$ тощо.

У цілому в кислому середовищі швидкість процесу визначається стадією утворення гідроксиамінів, а в лужному – стадією дегідратації.

**1. Взаємодія з аміаком.** Взаємодія альдегідів з аміаком відрізняє їх від кетонів, оскільки останні з аміаком безпосередньо не реагують. Утворені альдіміни ще називаються *основами Х. Шиффа* (1864 р.):



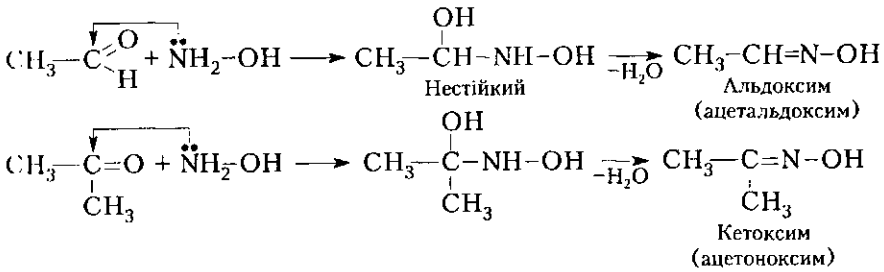

За умов реакції альдіміни здатні полімеризуватись у циклічні сполуки – альдегідаміаки:



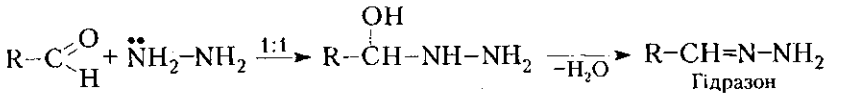

Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше:



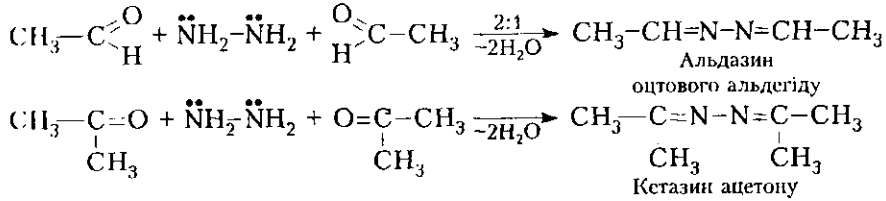

**2. Взаємодія з гідроксиламіном.** Взаємодія альдегідів і кетонів з гідроксиламіном застосовується для їх кількісного визначення. Отримані сполуки називаються *оксимами* (*альдоксимами* і *кетоксимами* відповідно). Взаємодія карбонільних сполук з гідроксиламіном відбувається таким чином:



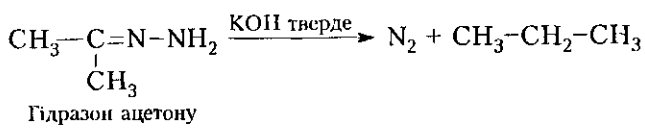

**3. Взаємодія з гідразином та його похідними.** Гідразин $NH_2–NH_2$ може приєднуватися до карбонільних сполук у співвідношенні 1:1 або 1:2. У першому випадку утворюються *гідразони*:




При співвідношенні карбонільна сполука – гідразин 2:1 утворюються *азини* (*альдазини* і *кетазини*):

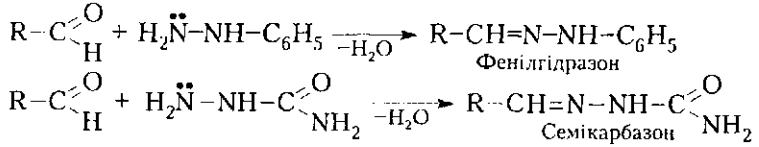



Гідразони при нагріванні перетворюються в алкани (М. Кіжнер, 1910 р.):



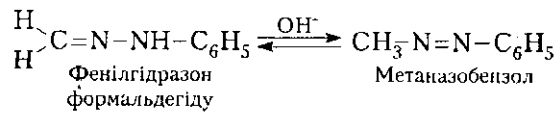

Використання сильнополярного диметилсульфоксиду як розчинника дозволяє проводити таку реакцію при кімнатній температурі (*відновлення за Кіжнером*).

Аналогічно відбуваються реакції карбонільних сполук з фенілгідразином $NH_2–NH–C_6H_5$ і семікарбазидом $H_2N–NH–C(=O)–NH_2$:

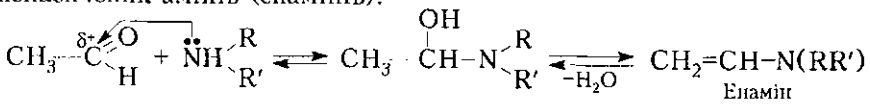



Реакції кетонів і альдегідів з останніми двома сполуками використовують для їх ідентифікації, оскільки отримані продукти є кристалічними речовинами, які можна виділити і визначити за температурою топлення.

Гідразони під дією лугів здатні ізомеризуватися в азосполуки, які містять у молекулі фрагмент ≡C–N=N–C≡, наприклад:



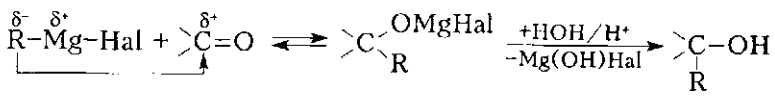

Вторинні аміни RR'NH реагують з альдегідами складніше, залежно від своєї будови та умов реакції, з утворенням води і нестійких ненасичених амінів (енамінів):




### 16.3.1.2.3. Приєднання вуглецевих нуклеофілів

Головною рисою взаємодії карбонільних сполук з вуглецевими нуклеофілами є утворення між ними нового зв'язку C–C. Така взаємодія проходить шляхом як простого приєднання, так і приєднання –відщеплення.

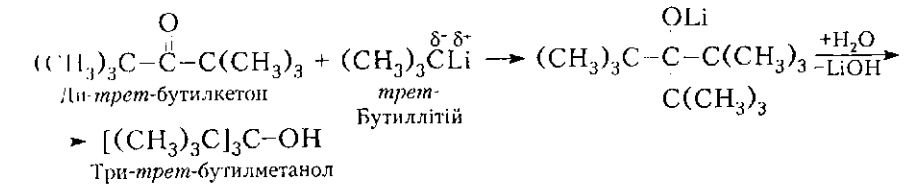
**1. Взаємодія з реактивами Гріньяра та іншими металорганічними сполуками.** Взаємодія альдегідів і кетонів з реактивами Гріньяра RMgHal з утворенням спиртів розглянута в гл. 14.1.1. Алкільна складова R є нуклеофілом, який легко приєднується до електрофільного вуглецю:



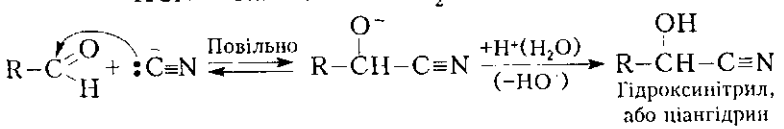
При застосуванні мурашиного альдегіду одержують первинний спирт, інші альдегіди утворюють вторинні, а кетони – третинні спирти.

Привертають увагу реакції карбонільних сполук з літійорганічними (гл. 14.1.1). Це дозволяє синтезувати такі сполуки третинної будови, які за допомогою реактивів Гріньяра не утворюються внаслідок просторових перешкод, наприклад:

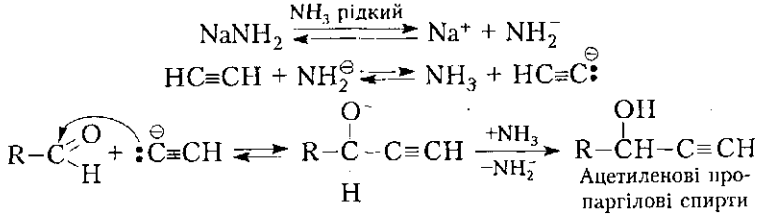





**2. Взаємодія з ціанідною кислотою.** Реакція карбонільних сполук з ціанідною кислотою HCN широко використовується для синтезу карбонових кислот та їх похідних. Механізм цієї реакції було встановлено ще 1903 р. (А. Лепворт), і він полягає в нуклеофільній атаці ціанід-іона на карбонільний вуглець. Ціановодень – слабкий нуклеофіл, і в кислому середовищі реакція проходить надзвичайно повільно. Для збільшення швидкості застосовують основний каталіз за допомогою органічних основ, лугів, які прискорюють дисоціацію ціанідної кислоти з утворенням сильного нуклеофілу N≡C:⁻, наприклад:



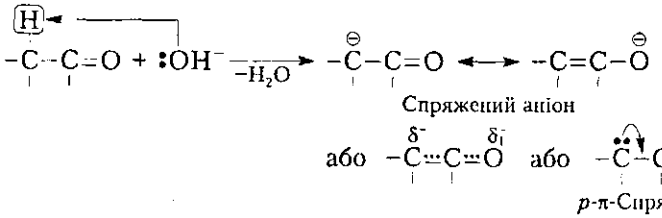

**3. Взаємодія з ацетиленами.** При взаємодії альдегідів і кетонів з ацетиленом та його монопохідними утворюються ацетиленові спирти різної будови (гл. 11.1.2). Оскільки ацетилен та його монопохідні, які містять термінальний водень, відносяться до слабких кислот, то з метою підвищення їх нуклеофільності застосовують основи аналогічно прикладу з ціанідною кислотою. При цьому утворюються сильніші нуклеофіли. Як основи використовують рідкий аміак, амід натрію, гідроксид калію (гл. 12.3.1.4):



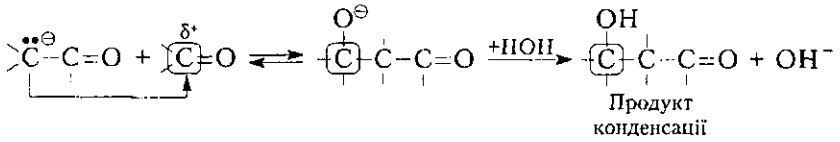

## 16.3.2. Реакції конденсації

До великої групи реакцій альдегідів і кетонів належать реакції конденсації з утворенням нових C–C або C=C-зв'язків. Вони засновані на підвищеній реакційній здатності атомів водню в α-положенні від-

носно карбонільної групи внаслідок проявлення її негативних *I* та *M*-ефектів. Здебільшого такі реакції проходять у присутності основних або кислотних каталізаторів. При дії основних каталізаторів з карбонільної сполуки утворюється аніон, який стабілізується завдяки *p*-π-спряженню і проявляє нуклеофільні властивості головним чином атомом вуглецю:




Вища нуклеофільність атома вуглецю пояснюється енергетичною вигідністю утворення нового зв'язку C–C приблизно на 90 кДж/моль, ніж зв'язку C–O, незважаючи на більшу електронегативність атома кисню або його здатність приймати до себе негативний заряд ($\delta < \delta_1$). Спряжений аніон атакує іншу карбонільну молекулу з утворенням продукту конденсації:




Наведена принципова схема реакції характерна для всіх органічних сполук, які містять атом або атоми водню в α-положенні до C=O-групи. Крім альдегідів та кетонів реакції такого алгоритму спостерігаються для естерів і похідних карбонових кислот (гл. 24.2).

За характером взаємодії між собою в наведених процесах сполуки поділяються на *карбонільні* та *метиленові компоненти*.

Загалом до карбонільної компоненти можна віднести всі карбонільні сполуки. Для деяких з них здатність взаємодіяти з нуклеофілом зменшується в ряду:

$$CH_2O > R{-}CHO > \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{R{-}C{-}R}} > \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{R{-}C{-}O{-}R}}$$

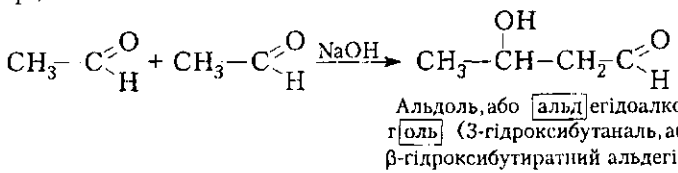
> ***Карбонільні компоненти*** — *сполуки, які містять у молекулі карбонільну C=O-групу.*

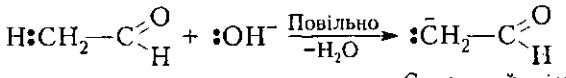
Метиленовою компонентою крім карбонільної сполуки може бути практично будь-яка, що містить атом водню в α-положенні відносно електроноакцепторного замісника на зразок –NO, $-NO_2$, $-SO_2$, –CN, $-CCl_3$ (так звані C–H-кислоти) (гл. 6.1.1).

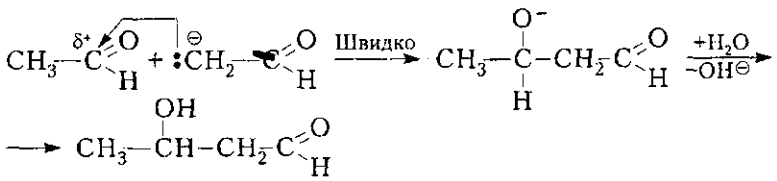
> ***Метиленові компоненти*** — *сполуки, які містять в α-положенні до карбонільної або іншої групи електроноакцепторного характеру атом(и) водню.*



**1. Альдольна конденсація.** Альдегіди в лужному середовищі вступають у реакції альдольної конденсації (О. Бородін, Ж. Вюрц, 1872 р.) за механізмом:

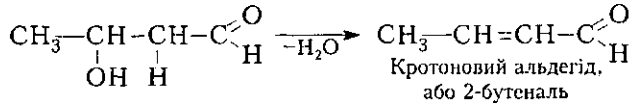


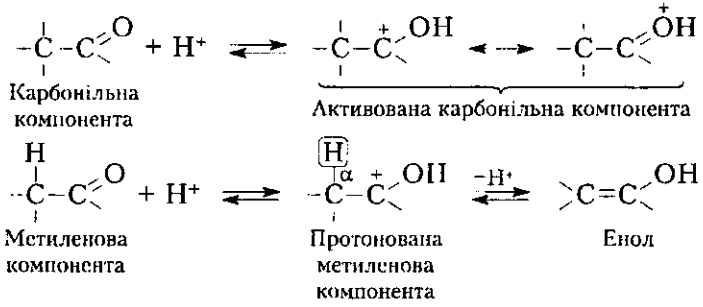
Спочатку під дією основного каталізатора – гідроксид-аніона або етоксид-аніона $C_2H_5O^-$ з оцтового альдегіду утворюється спряжений аніон – сильний нуклеофіл, який атакує електрофільний центр карбонільної групи наступної молекули оцтового альдегіду. Одержаний у результаті такої взаємодії алкоголятний аніон швидко перетворюється в альдоль.

Синтезовані альдолі при нагріванні, як правило, легко відщеплюють воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Процес добування ненасиченого альдегіду або кетону з альдолю називається *кротоновою конденсацією*, за назвою альдегіду, вперше одержаного таким методом:

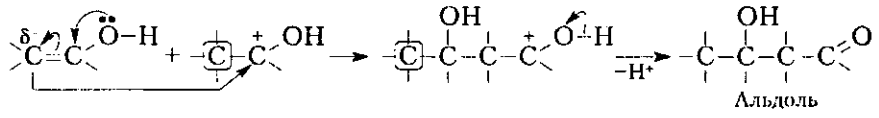



Альдегіди здатні вступати до альдольної конденсації і в кислому середовищі, але зупинити реакцію на стадії альдолю при цьому досить важко, і найчастіше отримується продукт кротонової конденсації.

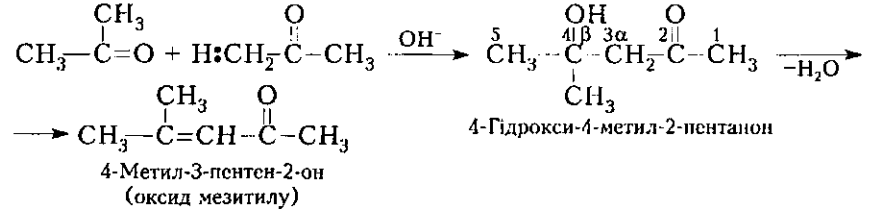
На відміну від лужного каталізатора, який діє лише на метиленову компоненту, при кислотному каталізі спостерігається дія як на метиленову, так і на карбонільну компоненту з протонізацією атомів кисню:




Для протонованої метиленової компоненти характерне відщеплення $H^+$ від групи ОН з утворенням вихідної карбонільної сполуки або від α-вуглецевого атома з утворенням енолу. В енолі під впливом $+M$-ефекту атома кисню та $-I$-ефекту вінільної групи електронна густина π-зв'язку зміщена від гідроксильної групи, внаслідок чого енол реагує далі з активованою карбонільною компонентою за схемою:

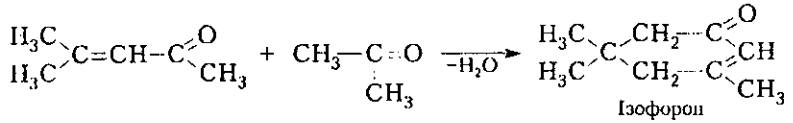



У цілому альдольна конденсація кетонів відбувається в жорсткіших умовах при нагріванні і застосуванні сильніших основ. Утворений з ацетону альдоль 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон, або β-гідроксикетон, також легко відщеплює воду, перетворюючись у непасичений кетон в умовах "кротонової" складової процесу:

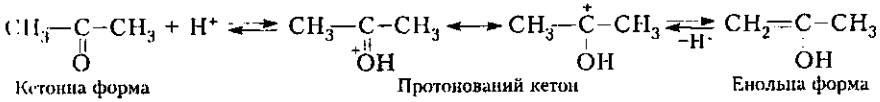



Вихід альдолю при застосуванні м'якого лужного каталізатора на зразок $K_2CO_3$ або $Ba(OH)_2$ незначний (до 4% у наведеному прикладі), що свідчить про малу швидкість взаємодії нуклеофільного аніона $:\bar{C}H_2-CO-CH_3$ з карбонілом іншої молекули. Заміна карбонату калію сильнішим основним каталізатором карбідом кальцію $CaC_2$ викликає альдольно-кротонову конденсацію з утворенням оксиду мезитилу. При дії дуже сильного каталізатора, наприклад етилату натрію $NaOC_2H_5$, кінцевим продуктом реакції може бути ізофорон, продукт конденсації трьох молекул ацетону. Утворення ізофорону можна уявити як взаємодію оксиду мезитилу з третьою молекулою ацетону:

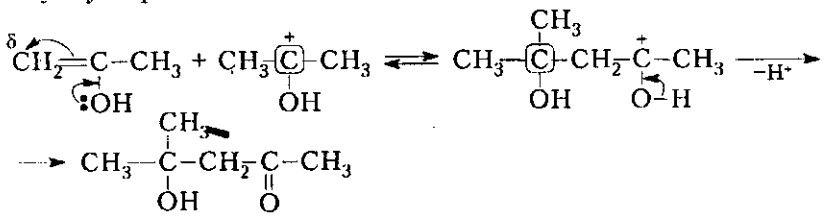




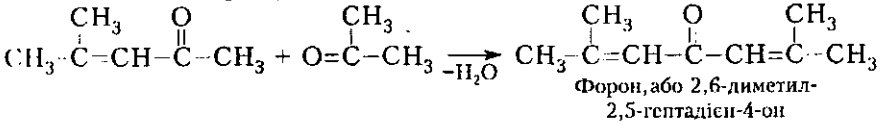

У цілому альдольно-кротонова конденсація кетонів легше проходить у кислому середовищі через стадію їх енолізації:

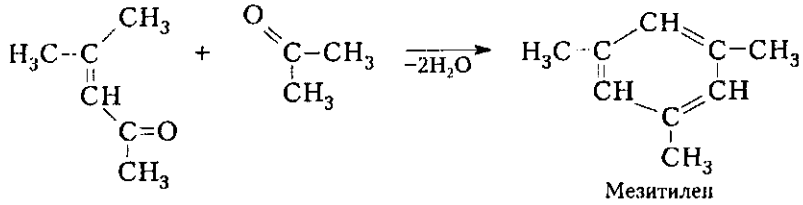



Енольна форма кетону взаємодіє з іншою молекулою протонованого кетону з утворенням альдолю:



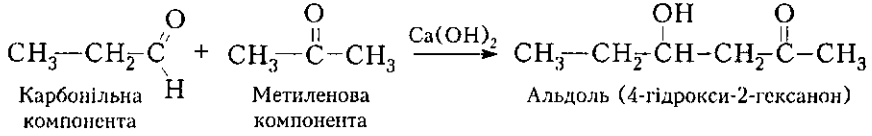
У сильнокислому середовищі для альдолів, якими є третинні спирти, типовою характерна дегідратація з утворенням оксиду мезитилу. В умовах реакції оксид мезитилу реагує з наступною молекулою ацетону і кінцевим продуктом, на відміну від реакції в лужному середовищі, є форон (у присутності газоподібного HCl) або мезитилен (у присутності концентрованої $H_2SO_4$):




Суміші двох різних альдегідів, крім тих, що не містять в α-положенні атомів водню, вступають у перехресну альдольну конденсацію з утворенням, як правило, чотирьох різних альдолів. При конденсації альдегідів з кетонами карбонільна група альдегіду внаслідок більшого позитивного заряду δ+ на атомі вуглецю порівняно з кетоном завжди є карбонільною компонентою і взаємодіє з метиленовою компонентою

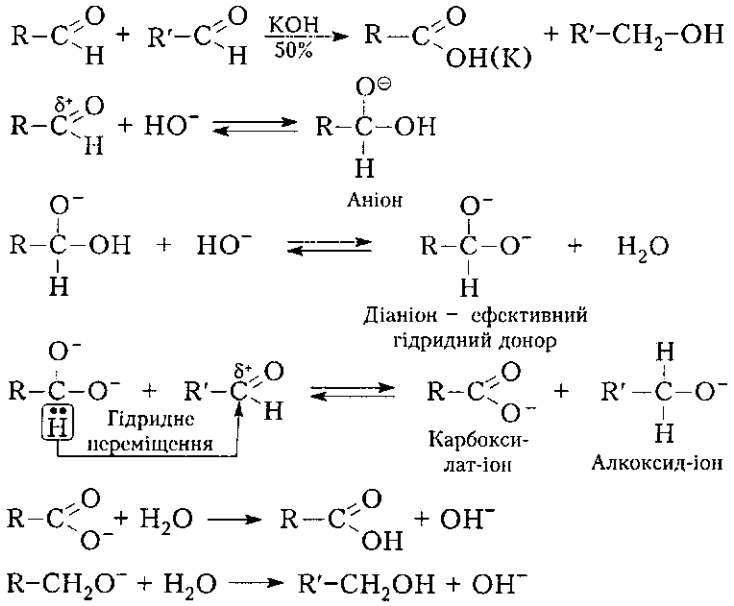
кетону. З метою уникнення альдолізації альдегіду, як активнішої сполуки, необхідно до лужного розчину кетону поступово додавати альдегід, а не навпаки:




Загалом для уникнення перехресної альдолізації як карбонільну компоненту використовують у першу чергу формальдегід $CH_2O$, бензальдегід $C_6H_5$–CHO, триметилоцтовий (піваліновий) альдегід $(CH_3)_3C$–CHO тощо.

Для альдегідів, які не містять атома водню в α-положенні, в лужному середовищі спостерігається інший тип конденсації – реакція диспропорціювання.

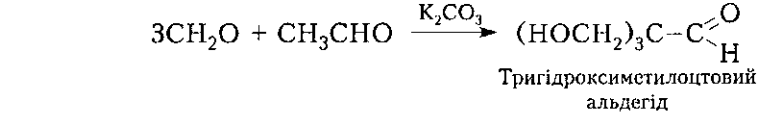
**2. Реакція диспропорціювання.** Реакція диспропорціювання, або *реакція С. Канніццаро* (1853 р.), для альдегідів проходить у сильнолужному середовищі з утворенням продуктів окиснення – карбонових кислот і продуктів відновлення – спиртів. Вона є процесом окиснення – відновлення і відбувається за таким механізмом:



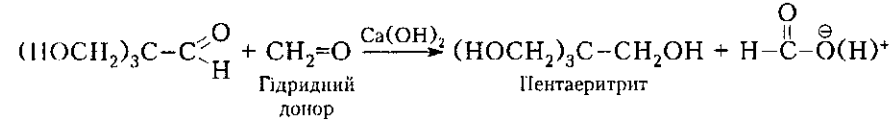

Слід відзначити, що реакція Канніццаро проходить у присутності концентрованих лугів і практично не конкурує з альдольною конденсацією.



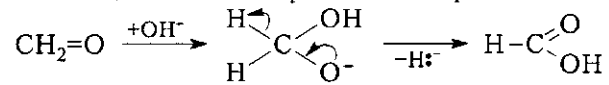
Реакцію Канніццаро можна застосовувати в одному процесі разом з альдольною конденсацією, що використовують, наприклад, при синтезі пентаеритриту. Так, формальдегід у присутності $K_2CO_3$ вступає в реакцію альдольної конденсації з оцтовим альдегідом з утворенням тригідроксиальдегіду:




Застосовуючи сильніший основний каталізатор $Ca(OH)_2$, реакцію доводять до утворення пентаеритриту за реакцією Канніццаро:



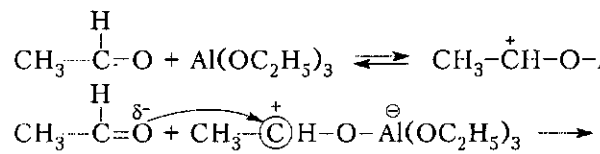

Перебіг останнього процесу свідчить про те, що для суміші мурашиного альдегіду з іншим перехресна реакція Канніццаро відбувається завжди з повним окисненням мурашиного альдегіду до відповідної кислоти і повним відновленням іншого альдегіду до спирту. Це пояснюється наявністю більшого за значенням позитивного заряду δ+ на атомі вуглецю карбонільної групи формальдегіду порівняно з карбонільними атомами вуглецю інших альдегідів, що приводить до утворення аніона-відновника (гідридного донора):

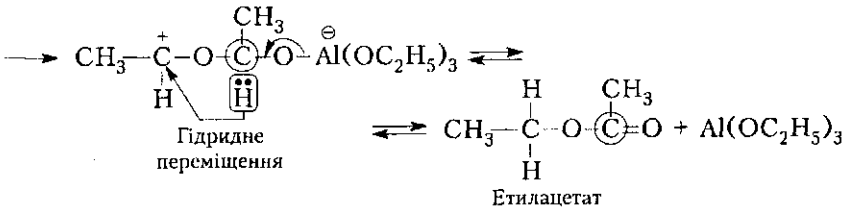


**3. Естерова конденсація В. Тищенка (1906 р.).** Для альдегідів, які містять атоми водню в α-положенні, спостерігається реакція диспропорціювання під впливом малої кількості алкоголятів алюмінію з утворенням естерів:



У присутності алкоголятів алюмінію, на відміну від алкоголятів натрію, альдольна конденсація не проходить. Механізм реакції Тищенка нагадує механізм реакції Канніццаро:

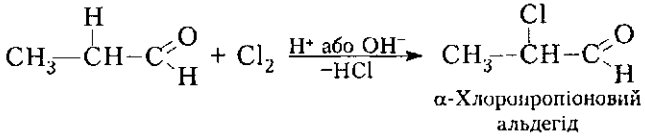




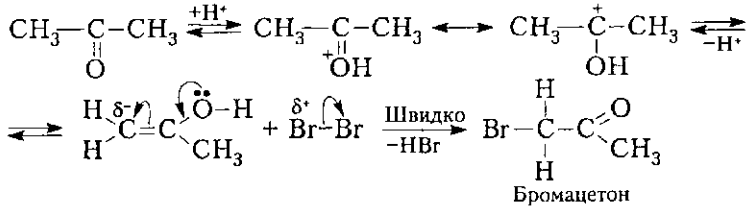

При надлишку алкоголяту алюмінію може відбуватися реакція повного відновлення альдегіду за Мейєрвейном – Верлеєм – Пондорфом.

### 16.3.3. Реакції заміщення

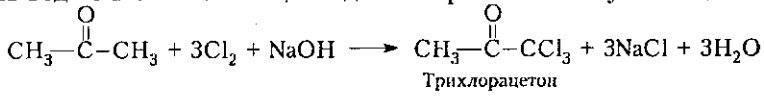
Реакції заміщення водню біля α-вуглецевого атома відносно карбонільної групи (галогенування, нітрозування) є реакціями електрофільного заміщення $S_E$:



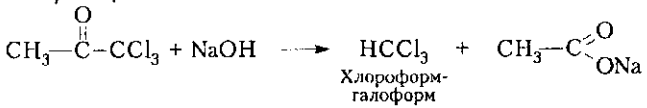

Реакція відбувається найчастіше в кислому середовищі з утворенням проміжних енолів. При цьому швидкість процесу, наприклад галогенування, залежить не від концентрації галогену, а лише від швидкості утворення енолу:




Часто при галогенуванні реакція проходить до повного заміщення атомів водню в α-положенні, і виділити проміжні сполуки не вдається:



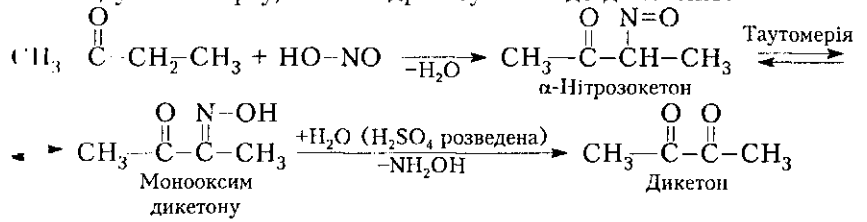

У лужному середовищі отримані сполуки на зразок трихлорацетону не стійкі і легко розщеплюються на *галоформ* і сіль карбонової кислоти (*галоформне розщеплення*) (гл. 13.2.3):





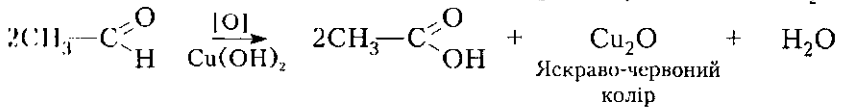

Галоформну реакцію застосовують для якісного визначення метилкетонів.

З допомогою реакції нітрозування кетонів одержують дикетони, оскільки нітрозокетони здатні до нітрозо-оксимної таутомерії (гл. 4.1), і оксими, у свою чергу, легко гідролізуються до дикетонів:

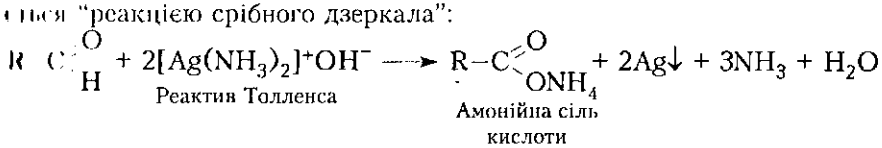



### 16.3.4. Реакції окиснення

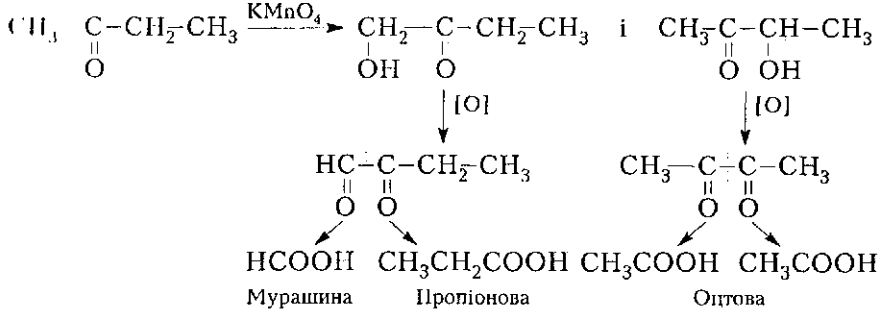
Альдегіди легко окиснюються в присутності багатьох окисників до відповідних кислот. Так, широко використовують для ідентифікації альдегідів реакції їх окиснення під дією гідроксиду міді $Cu(OH)_2$:




Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла називається "реакцією срібного дзеркала":




Кетони в наведені реакції не вступають, і їх окиснення відбувається складніше, з розривом вуглецевого ланцюга з обох боків карбонільної групи. При цьому утворюється суміш відповідних кислот, наприклад:



У випадку розгалужених кетонів утворюються низькомолекулярніші кислоти.

### 16.3.5. Реакції полімеризації

Реакції полімеризації характерні лише для альдегідів, в першу чергу для формальдегіду.

При ступінчастій полімеризації формальдегіду у водних розчинах залежно від умов з формаліну утворюється α-поліоксиметилен або параформальдегід (параформ):

$$H_2C{=}O + H{-}O{-}H \longrightarrow \underset{\text{Метиленгліколь}}{HO{-}CH_2{-}OH}$$

$$HO{-}CH_2{-}\overset{\delta^-\ \delta^+}{O}H + H_2\overset{\delta^+\ \delta^-}{C}{=}O \longrightarrow HO{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{+nCH_2=O}$$

$$\longrightarrow HO{-}(-CH_2O-)_{n+2}{-}H$$

де $n$ = 8÷100 (параформ) і $100<n<1000$ (α-поліоксиметилен).

Обидві форми полімеру формальдегіду при нагріванні легко деполімеризуються, що й використовують для добування формальдегіду в газоподібному стані високого ступеня чистоти.

*Деполімеризація високомолекулярної сполуки — процес одержання мономеру з полімеру.*

Формальдегід схильний вступати також у реакції циклічної полімеризації в присутності кислот:

$$3CH_2{=}O \xrightarrow[T^\circ C]{H_2SO_4} \underset{\text{Триоксан}}{\text{(циклічний ацеталь)}} \quad \text{або} \quad 4CH_2{=}O \xrightarrow[T^\circ C]{H^+} \underset{\text{Тетраоксокан}}{\text{(циклічний ацеталь)}}$$

Здатність до циклічної полімеризації проявляє й оцтовий альдегід:

$$3CH_3{-}CH{=}O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{(паральдегід)}}{\text{2,4,6-Триметил-1,3,5-триоксан}}$$

Циклічні тримери (тетрамери) формальдегіду залежно від умов здатні до деполімеризації при нагріванні і, що особливо важливо, до подальшої полімеризації з утворенням високомолекулярного поліформальдегіду.



Формальдегід полімеризується також завдяки розкриттю π-зв'язку карбонільної групи в присутності каталізаторів на зразок оксиду алюмінію, амінів, карбонілів металів в органічних розчинниках:

$$\underset{\text{Сухий газ}}{nH_2C{=}O} \xrightarrow[\text{Толуол, гексан}]{Fe(CO)_5} HO{-}(-CH_2{-}O-)_n{-}H, \qquad \text{де } n \approx 1000$$

Такий високомолекулярний поліформальдегід застосовується для виробництва синтетичного волокна. Для підвищення його термічної стабільності кінцеві гідроксильні групи ацилюють оцтовим ангідридом, що дозволяє збільшити стійкість полімеру при нагріванні у відсутності кисню до 250°С:

$$HO{-}\sim\sim{-}OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\sim\sim{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

### 16.3.6. Окремі представники

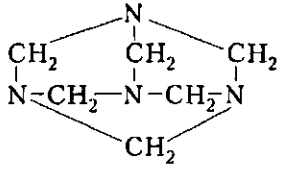
**Мурашиний альдегід (формальдегід)** – прозорий газ з різким запахом, отруйний. Його 40%-ний водний розчин (формалін) широко використовується для синтезу високомолекулярних сполук (смоли, пластмаси, волокна), в органічному синтезі, для дезинфекції. У промисловості формальдегід отримують каталітичним окисненням або дегідруванням метанолу і неповним окисненням метану:

$$CH_3OH \xrightarrow[700^\circ C]{Cu \text{ або } Ag} CH_2O + H_2$$

На основі формальдегіду у великій кількості отримують уротропін, або гексаметилентетрамін, який застосовується при виробництві пластичних мас, вибухівки, ліків:

$$6H_2C{=}O + 4NH_3 \longrightarrow 6H_2O + (CH_2)_6N_4,$$

або



**Оцтовий альдегід** – рідина з різким запахом, виробляється у великих кількостях для одержання оцтової кислоти, етанолу, дивінілу, етилацетату, оцтового ангідриду тощо.

**Ацетон** – прозора рідина, ефективний розчинник для багатьох органічних сполук. Широко використовується у виробництві ацетатного шовку, пороху, фото- і кіноплівки, органічного скла тощо.

## 16.4. Ненасичені альдегіди і кетони

Ненасиченими альдегідами і кетонами називаються сполуки, які містять у молекулі карбонільну групу і кратні зв'язки.

Найбільше значення з них мають у першу чергу акролеїн, кротоновий альдегід і вінілметилкетон, що відносяться до α,β-спряжених карбонільних сполук.

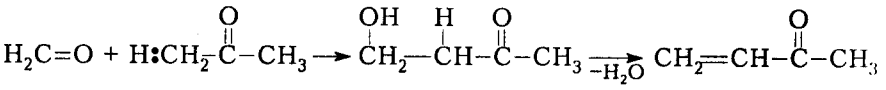
**Акролеїн (2-пропеналь)** одержують окисненням пропілену (гл. 14.4.1(2)) або дегідратацією гліцерину (гл. 14.4.2(5)). Крім того, його синтезують за допомогою альдольно-кротонової конденсації формальдегіду з оцтовим альдегідом:




Акролеїн застосовується в промисловому синтезі органічних сполук, здатний до полімеризації з утворенням полімерів лінійної або циклічної будови.

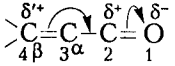
**Кротоновий альдегід (2-бутеналь)** одержують шляхом кротонової конденсації оцтового альдегіду. Використовується для синтезу інших органічних сполук.

**Вінілметилкетон (3-бутен-2-он)** отримують з вінілацетилену за реакцією Кучерова (гл. 12.3.1.3(1)) або альдольно-кротоновою конденсацією формальдегіду з ацетоном:



Вінілметилкетон, як і інші алкілвінілові кетони, спроможний полімеризуватися з утворенням високомолекулярних сполук.

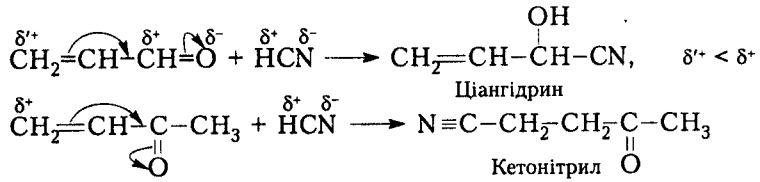
Хімічні властивості ненасичених альдегідів і кетонів залежать від взаємного розташування і впливу карбонільної групи і кратних зв'язків. Загалом для них характерні властивості як карбонільних сполук, так і алкенів.



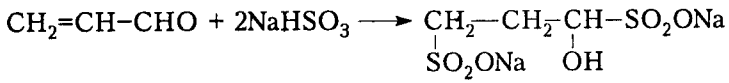
Завдяки спряженню π-зв'язків таким α,β-ненасиченим карбонільним сполукам притаманні специфічні властивості. Це відбувається внаслідок дії значних негативних *I* та *M*-ефектів карбонільної групи, що викликає суттєву поляризацію подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Найхарактерніші для них реакції нуклеофільного приєднання в 1,2-, 3,4- і 1,4-положеннях унаслідок існування двох електрофільних



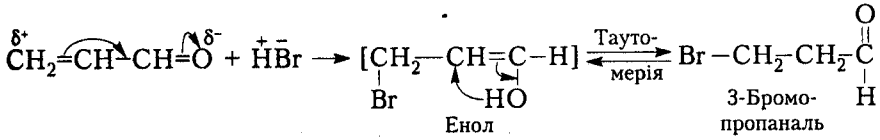
центрів. Частіше нуклеофіл приєднується, особливо для альдегідів (δ+ > δ'+), за карбонільною групою в 1,2-положеннях із збереженням подвійного C=C-зв'язку (приєднання HCN, реактивів Гріньяра тощо). Так, взаємодія ціанідної кислоти з альдегідами проходить в 1,2-, а з кетонами – в 3,4-положеннях:




Можливе одночасне приєднання як за карбонільною групою, так і за етиленовим зв'язком, наприклад взаємодія альдегідів з гідросульфітом:



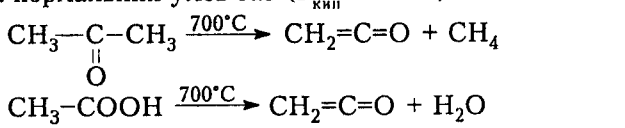
Приєднання галогеноводнів або води відбувається всупереч правилу Марковникова в 1,4-положеннях:




Ненасичені спряжені альдегіди і кетони часто використовують як дієнофіли в реакціях дієнового синтезу (гл. 11.3.2).

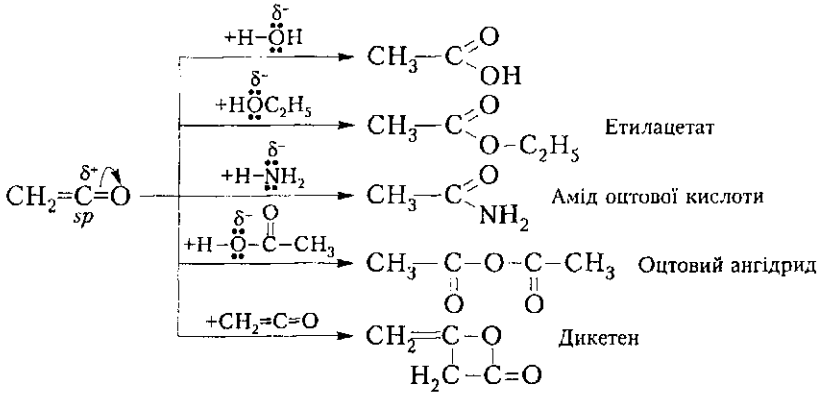
**Кетени.** Кетенами називають сполуки з системою кумульованих зв'язків >C=C=O, подібних до зв'язків алкадієнів групи алену $CH_2=C=CH_2$ (гл. 11.2). Найпростіша сполука цього типу – $CH_2=C=O$, яка називається кетеном. Монозаміщені кетени R–CH=C=O називаються альдокетенами, або алкіл(арил)кетенами, а двозаміщені $R_2C=C=O$ – кетокетенами, або діалкіл(діарил)кетенами.

У промисловості кетен отримують піролізом ацетону, оцтової кислоти або оцтового ангідриду із швидким охолодженням кетену, оскільки він за нормальних умов газ ($T_{кип}$ = −41°C):

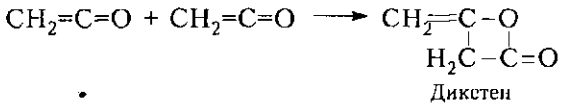


Кетени з електрофільним центром на атомі вуглецю карбонільної групи проявляють високу реакційну здатність і в основному вступають у реакції нуклеофільного приєднання до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Приєднання за карбонільною групою практично не

відбувається, внаслідок чого вони не реагують з такими похідними аміаку, як $NH_2OH$, $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$ тощо:

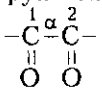


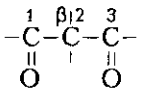

Практичне значення має дикетен, з достатньо значною ацилюючою здатністю, який утворюється з кетену (гл. 24.2):




## 16.5. Дикарбонільні сполуки

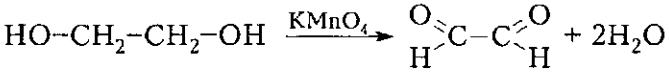
При розміщенні в молекулі двох карбонільних груп такі сполуки поділяються на діальдегіди, дикетони або альдегідокетони. Залежно від розташування карбонільних груп вони бувають:

1,2-, або α-дикарбонільними 

1,3-, або β-дикарбонільними  тощо.

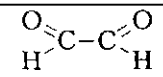
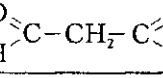
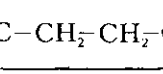
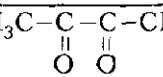
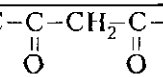
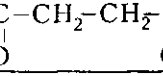
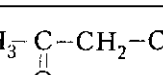
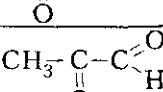
За номенклатурою IUPAC назву діальдегідів і дикетонів утворюють додаванням до назви алкану відповідних закінчень (суфіксів) *-діаль* і *-діон*. Для альдегідокетонів використовують префікс *оксо-* (табл. 16.2). Досить часто застосовують тривіальні назви сполук.

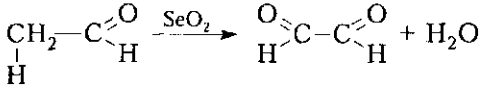
**α-Дикарбонільні сполуки** одержують за допомогою окиснення спиртів, гліколів, альдегідів, кетонів або при їх дегідруванні в присутності міді:





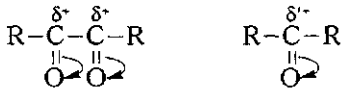

Таблиця 16.2. **Аліфатичні дикарбонільні сполуки**

| Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | IUPAC | Тривіальна |
| Діальдегіди | | |
|  | Етандіаль | Гліоксаль |
|  | Пропандіаль | Малоновий альдегід |
|  | Бутандіаль | Бурштиновий альдегід |
| Дикетони | | |
|  | 2,3-Бутандіон | Діацетил |
|  | 2,4-Пентандіон | Ацетилацетон |
|  | 2,5-Гександіон | Ацетонілацетон |
| Альдегідокетони | | |
|  | 3-Оксобутаналь | Формілацетон |
|  | 2-Оксопропаналь | Піровиноградний альдегід |

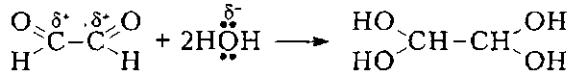



Інший метод – гідроліз оксимів, які отримують при нітрозуванні кетонів (гл. 16.3.3)

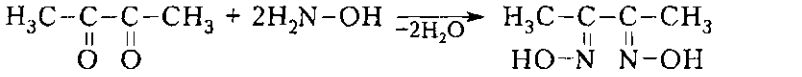
α-Дикарбонільні сполуки проявляють вищу реакційну здатність, ніж монокарбонільні, особливо при взаємодії з нуклеофільними реагентами. Це пояснюється значним впливом карбонільних груп одна на одну завдяки їх електронним ефектам. При цьому ефективний позитивний заряд на атомах вуглецю карбонільних груп δ+ більший, ніж відповідний заряд δ'+ для монокарбонільних сполук:



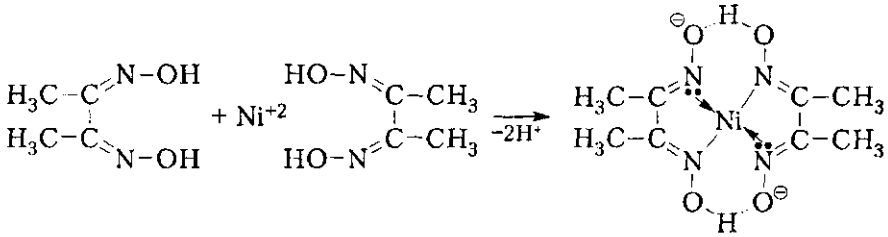
Так, гліоксаль, подібно до формальдегіду і хлоралю, приєднує воду з утворенням відповідного гідрату:



Крім того, сполуки даної групи легко взаємодіють з такими нуклеофілами, як $NaHSO_3$, $NH_3$, $NH_2OH$, $NH_2–NH_2$. Наприклад, при взаємодії α-дикетонів з гідроксиламіном утворюються діоксими, які існують у вигляді комплексних сполук з деякими металами на зразок нікелю:

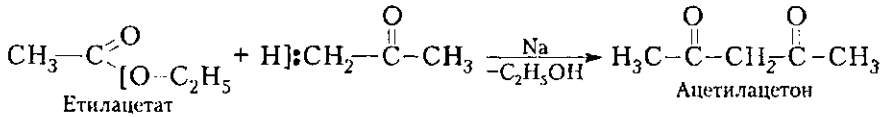


Диметилгліоксим
(реактив Л. Чугаєва)



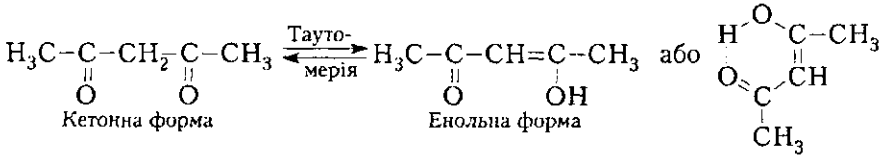
Хелатна сполука інтенсивного червоного кольору

**β-Дикарбонільні сполуки** одержують конденсацією кетону з естером карбонової кислоти, одним з варіантів естерової конденсації Л. Кляйзена, що розглянута далі (гл. 24.2):



Етилацетат — Ацетилацетон

β-Дикарбонільні сполуки схильні до кето-енольної таутомерії, внаслідок чого вони здатні одночасно реагувати як за гідроксильною, так і за карбонільною групою:



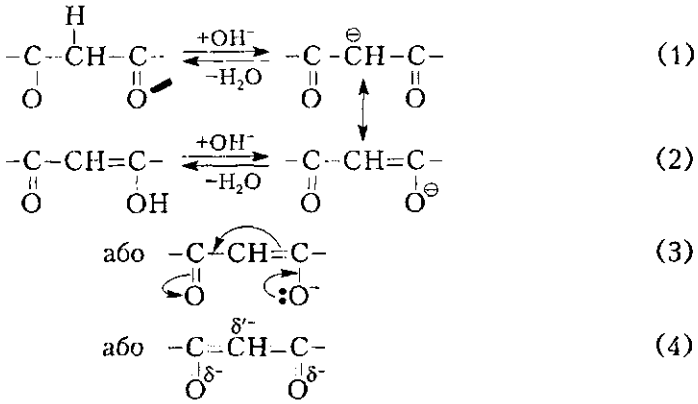
Кетонна форма — Енольна форма



Вміст енольної форми залежить не тільки від будови дикарбонільної сполуки, температури, але і від природи розчинника. Так, ацетилацетон у воді існує у вигляді енолу на 16,5%, а в метанолі – на 72%. Без розчинника в стані рівноваги кількість енолу досягає 80,4%, чому сприяє утворення циклічної будови завдяки внутрішньомолекулярному водневому зв'язку.

β-Дикарбонільні сполуки проявляють кислотні властивості, взаємодіють з електрофільними і нуклеофільними реагентами.

Внаслідок таутомерії вони є одночасно C–H- і O–H-кислотами, утворюючи при дії основи на зразок гідроксиду натрію або етилату натрію один і той самий аніон, для якого можна написати резонансні (граничні) структури (1) і (2) або (3) або (4):



(1)

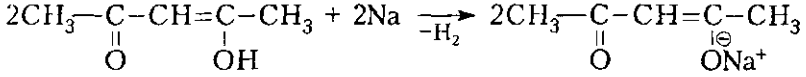
(2)

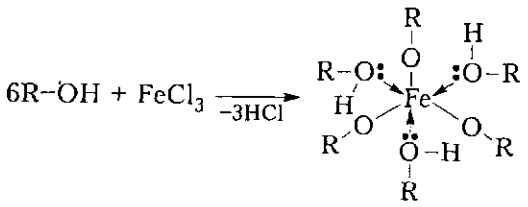
або (3)

або (4)

Аніон β-дикарбонільної сполуки стабілізується завдяки *p*-π-спряженню. Більша частина негативного заряду аніона зосереджена на електронегативніших атомах кисню.

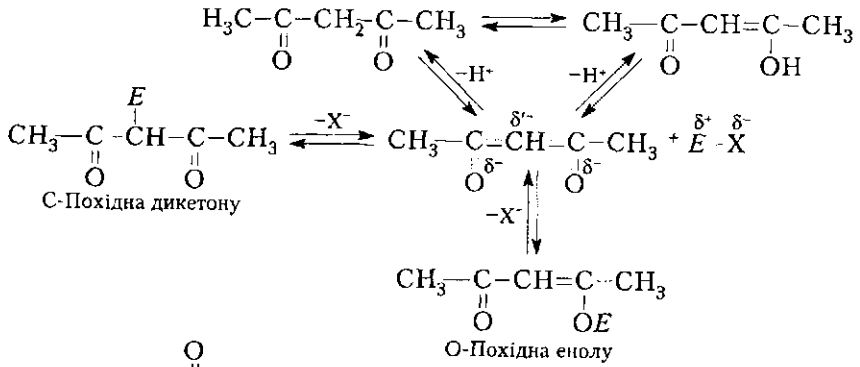
У хімічних перетвореннях β-дикетони утворюють як C-, так і O-похідні залежно від умов процесу, які визначаються багатьма чинниками (температура, природа розчинника, pH середовища, *цис-*, *транс*-ізомерія тощо). Наведені особливості реакційної здатності β-дикетонів можна пояснити за допомогою принципу ЖМКО Пірсона (гл. 6.2) аналогічно іншим амбідентним аніонам (гл. 13.1.3.1 і 24.2). Так, енольна форма в реакціях утворює солі (алкоголяти), комплексні сполуки з іонами важких металів хелатної природи (гл. 2.1.2), в першу чергу з солями феруму (III) – реактиву на енольний гідроксил:





де R – фрагмент енольної форми β-дикетону.

У реакціях з електрофілами *E*–*X* (алкілювання, ацилювання, сульфування, нітрування, галогенування тощо) β-дикарбонільні сполуки реагують з утворенням як C-, так і O-похідних. При алкілюванні та ацилюванні кінцевим продуктом реакції здебільшого є C-похідні:




де *E* = R–, $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-SO_3H$, $-NO_2$, –NO, –Hal

З нуклеофільними реагентами таутомерні β-дикетони взаємодіють за електрофільним центром атома вуглецю карбонільної групи складніше.

# Глава 17. Карбонові кислоти

Карбонові кислоти – це похідні вуглеводнів, які містять у молекулі одну або декілька карбоксильних груп $-C\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{<}}$. Назва *карбоксильна* утворилася з назв *карбо*нільна C=O і гідрок*сильна* OH. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислоти. Так, R–COOH – одноосновна, або монокарбонова, кислота, HOOC–R–COOH – двоосновна, або дикарбонова. Кислоти бувають насичені та ненасичені. Карбоксильна група утворює ряд важливих функціональних похідних (галогенангідриди $R-C\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{Hal}{<}}$, ангідриди $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$, естери $R-C\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OR'}{<}}$, аміди $R-C\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{NH_2}{<}}$, нітрили R–C≡N тощо).

Крім того, існують похідні карбонових кислот, в яких поряд з карбоксильною групою –COOH розташовані гідроксильна, аміногрупа, галогени тощо. Такі сполуки називаються сполуками із змішаними функціями, відповідно – гідроксикислоти, амінокислоти, галогенозаміщені кислоти.

## 17.1. Монокарбонові насичені кислоти

Загальна формула таких кислот – $C_nH_{2n+1}COOH$. Їх назву за номенклатурою IUPAC утворюють з назв відповідного алкану і закінчення *-ова* (табл. 17.1). Нумерація вуглецевого ланцюга в молекулі кислоти починається з атома вуглецю карбоксильної групи. Для кислот характерне збереження тривіальних назв і деяких раціональних, наприклад триметилоцтова $(CH_3)_3C-COOH$, вінілоцтова $CH_2=CH-CH_2-COOH$ тощо. У тривіальних назвах кислот часто відображається джерело їх добування. Так, мурашина кислота міститься в мурашках (лат. *formica* – мурашка), бутиратна має запах старої олії (лат. *butyrum* – олія), капронова входить до складу козячого жиру (лат. *caper* – коза) тощо.

Таблиця 17.1. **Монокарбонові кислоти та їх залишки**

| Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | IUPAC | Тривіальна |
| Кислоти | | |
| $H-C(=O)-OH$ | Метанова | Мурашина |
| $CH_3-COOH$ | Етанова | Оцтова (ацетатна) |
| $CH_3CH_2-COOH$ | Пропанова | Пропіонова |
| $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ | Бутанова | Бутиратна (масляна) |
| $CH_3-CH(CH_3)-COOH$ | 2-Метилпропанова | Ізобутиратна (ізомасляна) |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ | Пентанова | Валеріанова |
| $CH_3-(CH_2)_4-COOH$ | Гексанова | Капронова |
| $CH_3-(CH_2)_5-COOH$ | Гептанова | Енантова |
| $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$ | Додеканова | Лауринова |
| $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ | Гексадеканова | Пальмітинова |
| $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ | Октадеканова | Стеаринова |
| Ацили кислот (оксоалкіли) | | |
| $H-C(=O)-$ | Метаноїл | Форміл |
| $CH_3-C(=O)-$ | Етаноїл | Ацетил |
| $CH_3-CH_2-C(=O)-$ | Пропаноїл | Пропіоніл |
| $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-$ | Бутаноїл | Бутирил |
| $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-$ | 2-Метилпропаноїл | Ізобутирил |
| Ацилоксигрупи (ацилатні групи) кислот | | |
| $H-C(=O)-O-$ | Метаноат | Форміат |
| $CH_3-C(=O)-O-$ | Етаноат | Ацетат |
| $CH_3-CH_2-C(=O)-O-$ | Пропаноат | Пропіонат |
| $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-O-$ | Бутаноат | Бутират |



Якщо вилучити з карбонової кислоти HO-групу, то утворюється залишок, який називається ацилом (ацильною групою) $R-C(=O)-$.

За номенклатурою IUPAC назву ацилу складають з назви алкану і закінчення *-оїл*.

Якщо з карбоксильної групи вилучити атом водню, то утворюється ацилоксигрупа. За номенклатурою IUPAC її назва складається з назви алкану і закінчення *-оат*.

### 17.1.1. Методи одержання

У промисловості карбонові кислоти добувають переважно двома методами.

**1. Окиснення алканів** киснем повітря або чистим киснем (гл. 9.4.3). Процес окиснення звичайно проводять у рідкій фазі в присутності каталізаторів при температурах 105–200°C. При окисненні алканів $C_4-C_8$ одержують головним чином оцтову кислоту. Широко застосовують окиснення фракцій прямогонного бензину ($C_5-C_8$), що приводить до утворення сумішей кислот (мурашина, оцтова, пропіонова), які опісля розділяють на індивідуальні сполуки.

У процесі окиснення твердих алканів $C_{10}-C_{20}$ утворюються так звані синтетичні жирні кислоти (СЖК), з яких виготовляють мила і миючі засоби.

**2. Оксосинтез (карбонілювання).** Реакція карбонілювання (гл. 14.1.1 і 16.1(2)) дозволяє із спиртів отримувати карбонові кислоти. Як вихідну сировину для цього використовують не тільки спирти, але й алкени, етери та естери, галогенопохідні. Відомо декілька варіантів процесу карбонілювання залежно від складу реагуючих сполук:

$$3CO + 6H_2 \xrightarrow{Co} CH_3-CH_2-CH_2-OH + 2H_2O$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + CO \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-OH$$

$$R-CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Альдегід}}{R-CH_2CH_2-C(=O)-H} \xrightarrow{1/2O_2} \underset{\text{Кислота}}{R-CH_2CH_2-COOH}$$

$$R-CH=CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow[200°C]{Ni(CO)_4} R-CH_2-CH_2-C(=O)-OH$$

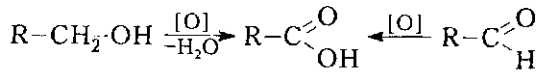
Крім того, при карбонілюванні гідроксиду натрію отримують мурашину кислоту:

$$NaOH + CO \xrightarrow[5\cdot10\cdot10^5\ Па]{150°C} H-C(=O)-ONa \xrightarrow[-Na_2SO_4]{H_2SO_4} H-C(=O)-OH$$

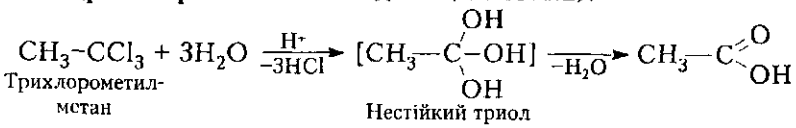
Інші методи одержання монокарбонових кислот є препаративними, серед яких заслуговують на увагу: гідроліз естерів (жирів) (гл.

17.2.3), озонування алкенів і алкінів (гл. 10.3.2), окиснення алкенів і алкінів (гл. 12.3.2), гідратація кетенів (гл. 16.4), з малонового естеру (гл. 17.3.2), з ацетоцтового естеру (гл. 24.2), перегрупування Бекмана (гл. 35.1.2(9)), реакції Тищенка і Канніцаро (гл. 16.3.2) тощо.

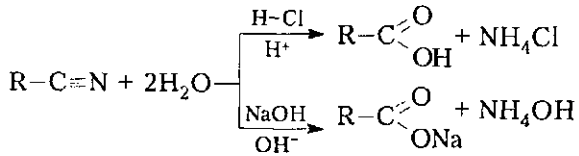
**3. Окиснення спиртів** (гл. 14.1.3.1(3)), **альдегідів і кетонів** (гл. 16.3.4):



**4. Гідроліз тригалогенопохідних** (гл. 13.2.2):

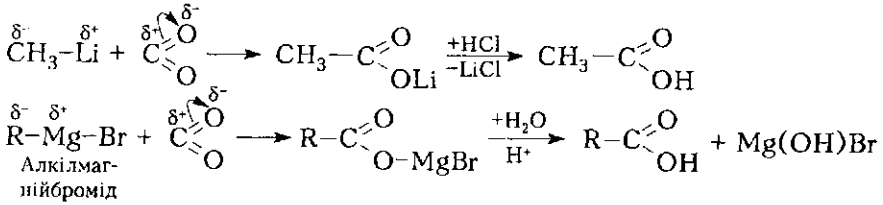



**5. Гідроліз нітрилів.** Залежно від pH середовища гідроліз нітрилів відбувається таким чином:



Проміжним продуктом гідролізу є відповідний амід $R-C(=O)-NH_2$, який швидко перетворюється у кислоту.

**6. Синтез за допомогою металорганічних сполук** (гл. 26.2). Для одержання карбонових кислот використовують карбоксилювання оксидом вуглецю (IV) металорганічних сполук літію, цинку, магнію, алюмінію тощо:



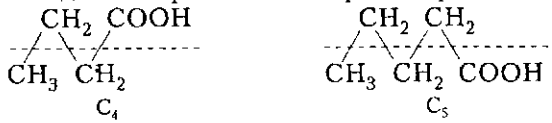

З металорганічних сполук найкращі результати спостерігаються при застосуванні сполук літію.

## 17.1.2. Фізичні властивості

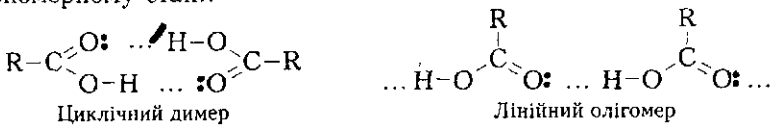
Карбонові кислоти $C_1-C_{10}$ – рідини, починаючи з $C_{11}$ – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси зростає температура кипіння. Температура топлення кислот з парною кількістю атомів вуглецю вища, ніж кислот з непарною кількістю атомів. Це пояснюється тим, що



у випадку парної кількості кінцеві $CH_3$-групи і –COOH розташовані з різних боків від осі молекули, внаслідок чого вони активніше взаємодіють одна з одною в кристалічних гратках речовини:




Для кислот характерні вищі порівняно із спиртами температури кипіння внаслідок утворення циклічних димерів або лінійних олігомерів водневими зв'язками. Наприклад, для оцтової кислоти за нормальних умов приблизно 17% молекул існують у вигляді мономеру, 68% у вигляді димеру і приблизно 15% у вигляді олігомерного ланцюга. При високих температурах основна маса молекул кислоти знаходиться у мономерному стані:

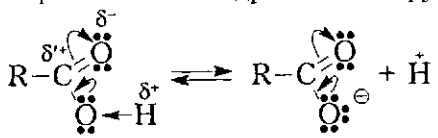



В УФ-спектрах для насичених кислот спостерігається малоінтенсивний пік поглинання карбонільної групи ($n\rightarrow\pi^*$-перехід) у ділянці ~200 нм.

В ІЧ-спектрах існує інтенсивна смуга поглинання для карбонільної групи $\nu_{C=O}$ 1850–1650 $см^{-1}$ (для димерної будови 1720–1706 $см^{-1}$), широка смуга $\nu_{OH}$ 3300–2500 $см^{-1}$ і середня $\delta_{OH}$ 1400–1200 $см^{-1}$ (табл. 7.3).

У спектрах ПМР протон карбоксильної групи проявляється в інтервалі слабкого поля 10–13 м.ч. (табл. 7.4).

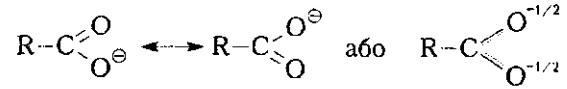
У карбоксильній групі довжина зв'язку C=O трохи більша, ніж кетонів, а зв'язок C–OH коротший порівняно із спиртами, що пояснюється відповідним зміщенням електронної густини внаслідок взаємного впливу карбонільної та гідроксильної груп:




При цьому *n*-електрони атома кисню гідроксильної групи завдяки +*M*-ефекту зміщуються до карбонільної групи, для якої характерне проявлення негативних *I*- та *M*-ефектів. Таке *p*-π-спряження приводить до зростання полярності O←H-зв'язку, або збільшення його здатності до дисоціації з утворенням протона (*властивості кислоти*). Зміщення електронної густини до карбонільного атома кисню одночасно ослаблює

електрофільні властивості атома вуглецю карбонільної групи порівняно з кетонами, альдегідами та галогенангідридами.

Встановлено, що обидва атоми кисню в карбоксилат-аніоні знаходяться на однаковій відстані від атома вуглецю і електронна густина (заряд аніона) рівномірно розподілена між двома зв'язками C–O:



Це свідчить про існування вирівняної системи зв'язків, для яких чотири *p*-електрони делокалізовані між трьома ядрами двох атомів кисню та одного вуглецю (рис. 17.1).

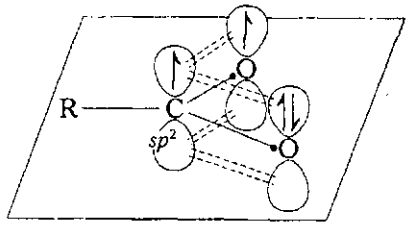
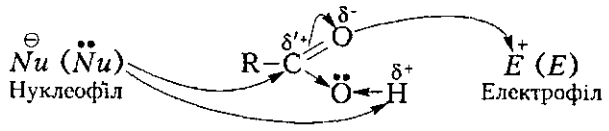



Рис. 17.1. Будова карбоксилатного аніона.

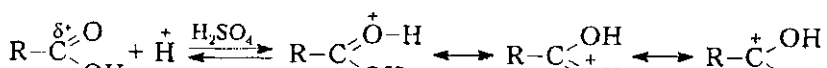
### 17.1.3. Хімічні властивості

Для карбонових кислот характерні хімічні перетворення в першу чергу за карбоксильною групою і меншою мірою такі, які відбуваються переважно в α-положенні відносно –COOH або з відщепленням $CO_2$ (декарбоксилюванням). Реакції за карбоксильною групою пов'язані з розривом як O–H-зв'язку (кислотні властивості), так і C–OH-зв'язку (утворення похідних карбонових кислот – галогенангідридів, ангідридів, естерів, амідів тощо).

До реакцій, які відбуваються в α-положенні, належать заміщення водню або іншої функціональної групи. Напрям хімічних перетворень за карбоксильною групою визначається природою атакуючого реагенту (електрофіл або нуклеофіл), значенням зарядів δ на атомах вуглецю та кисню карбоксильної групи, природою каталізатора:




Найпоширенішими реакціями є взаємодія нуклеофільних реагентів за електрофільним вуглецевим атомом карбоксильної групи. З метою збільшення електрофільності карбоксильного атома вуглецю в реакціях нуклеофільного заміщення застосовують кислотний каталіз:



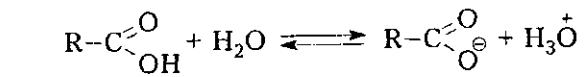
Резонансні структури протонованої молекули





При електрофільному заміщенні необхідно збільшувати нуклеофільні властивості карбоксильної COOH-групи дією основи. Карбоксилат-аніон $-COO^-$, як сильніший нуклеофіл, значно активніше взаємодіє з електрофільними реагентами.

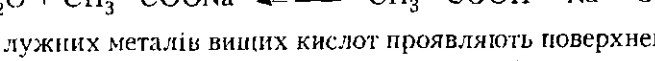
**1. Кислотні властивості.** Сила карбонових кислот залежить від природи замісника R біля карбоксильної групи. Наявність в α-положенні електроноакцепторів ($-NO_2$, C=O, –Hal) збільшує силу кислот, а електронодонорів, найчастіше алкілів, – зменшує, що пов'язано з дією *I*- та *M*-ефектів замісника (табл. 3.1). Загалом карбонові кислоти слабкіші, ніж мінеральні, але сильніші, ніж карбонатна (вугільна), для якої показник кислотності $pK_a = 6{,}35$. Місце показника їх кислотності ($pK_a = 3{,}8 \div 5{,}1$) серед органічних сполук наведено в гл. 6.1. У водних розчинах вони дисоціюють, утворюючи відповідні кислотно-основні спряжені пари (гл. 6.1):



При взаємодії з лужними або лужноземельними металами, їх оксидами, лугами, солями карбонатної кислоти утворюються відповідні солі карбонових кислот:

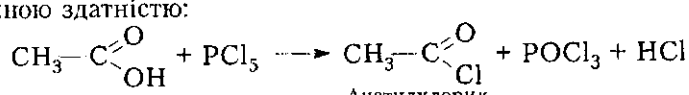


Такі солі легко гідролізуються, і їх водні розчини мають лужну реакцію:



Солі лужних металів вищих кислот проявляють поверхневу активність і використовуються як мила або миючі засоби.

**2. Утворення галогенангідридів (ацилгалогенідів).** При дії на карбонові кислоти сильних галогенуючих агентів на зразок $PCl_5$, $PCl_3$, $PBr_5$, $SOCl_2$, $SO_2Cl_2$ або $COCl_2$ синтезують галогенангідриди з високою реакційною здатністю:

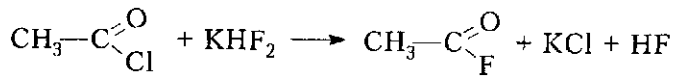


Ацетилхлорид

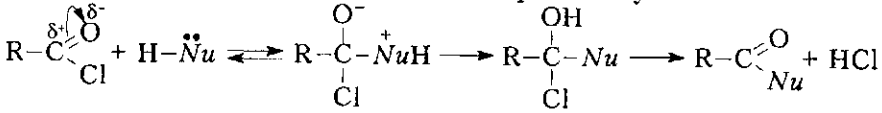
Формілгалогеніди за нормальних умов нестійкі і швидко розкладаються на оксид вуглецю (II) і галогеноводень:



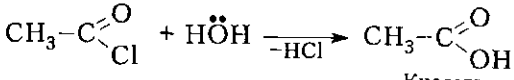
Ацилйодиди та ацилфлуориди отримують з ацилхлоридів за допомогою реакції обміну галогенів:



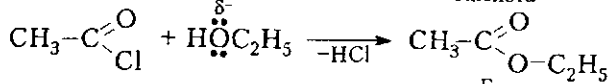
Для органічного синтезу суттєве значення мають хлорангідриди. Висока реакційна здатність їх атома хлору пояснюється електроноакцепторною дією атома кисню C=O-групи, що створює більш позитивний заряд на атомі вуглецю, ніж у хлоралканів $R-CH_2^{\delta+}-Cl^{\delta-}$. Тому ацилгалогеніди проявляють більшу, ніж галогеналкани, реакційну здатність при взаємодії з нуклеофільними реагентами. Через це їх називають ацилюючими агентами і широко застосовують в реакціях ацилювання. Більшість реакцій нуклеофільного заміщення для галогенангідридів відбувається за схемою:



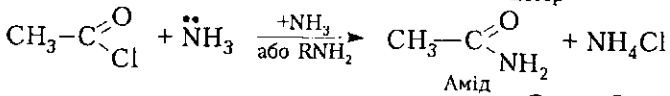
*Реакції ацилювання нуклеофілів галогенангідридами.* Одними з найпоширеніших реакцій такого типу є ацилювання води, спиртів, аміаку та амінів, солей карбонових кислот тощо:



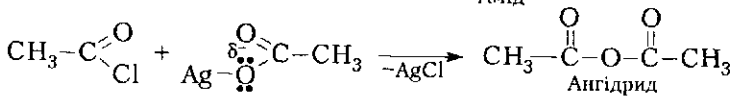
Кислота



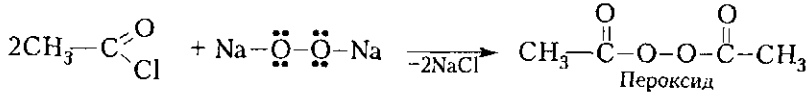
Естер



Амід



Ангідрид

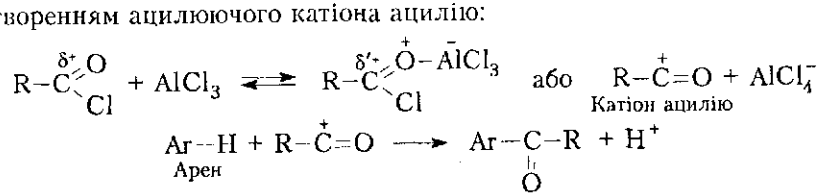


Пероксид

При ацилюванні слабких нуклеофілів на зразок бензолу та його гомологів галогенацили активують кислотами Льюїса, що збільшує позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю (гл. 35.1.1(4)). Зростання електрофільної сили галогенацилів, якої не вистачає для взаємодії із слабкими нуклеофілами, відбувається внаслідок координації електроноакцепторного атома металу кислоти Льюїса з атомом кисню карбонільної групи. Така взаємодія сприяє зміщенню

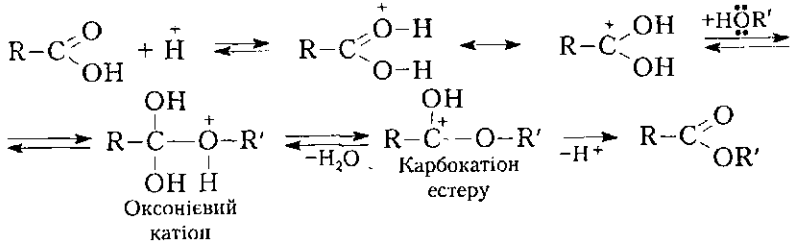


електронної густини системи зв'язків Cl–C=O до атома алюмінію і збільшенню ступеня поляризації C–Cl-зв'язку аж до його дисоціації з утворенням ацилюючого катіона ацилію:



Катіон ацилію

**3. Утворення естерів (реакція естерифікації).** Реакція естерифікації полягає у взаємодії карбонових кислот зі спиртами (гл. 14.1.3.1(2)). Для задовільного перебігу цієї реакції необхідно застосовувати кислотний каталіз процесу, оскільки карбонові кислоти за атомом вуглецю карбонільної групи – не сильні електрофіли, а спирти – не сильні нуклеофіли. При кислотному каталізі електрофільність атома вуглецю карбонільної групи зростає. Реакція естерифікації починається із взаємодії каталітичного протона з молекулою карбонової кислоти з утворенням аніона протонованої кислоти, який можна уявити як гібрид наведених резонансних структур. Каталітична протонізація суттєво збільшує позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю, і він активніше взаємодіє з нуклеофілом R–OH з утворенням нестійкої оксонієвої сполуки:



Оксонієвий катіон

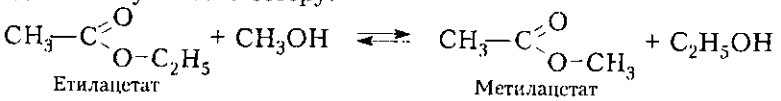
Карбокатіон естеру

Оксонієва сполука відщеплює воду і каталітичний протон, перетворюючись у кінцеву сполуку – естер.

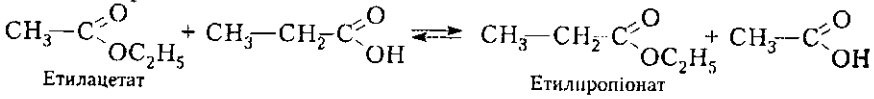
Зворотна реакція естерифікації – реакція гідролізу. З метою зміщення рівноваги в бік утворення естеру застосовують відповідні прийоми (нагрівання, вилучення води або естеру, використання значного надлишку одного з компонентів). Слід нагадати, що в реакцію естерифікації найкраще вступають первинні і найгірше третинні спирти (гл. 14.1.3.1(2)). Так, за даними М. Меншуткіна, при естерифікації оцтової кислоти з різними спиртами за одну годину при температурі 155°C вихід естерів для первинних спиртів становить 46–47%, вторинних – 22 і третинних – приблизно 2%.

Естери можуть бути отримані також за допомогою взаємодії їх із спиртами в деяких реакціях *переестерифікації* (обміну). Так, при дії

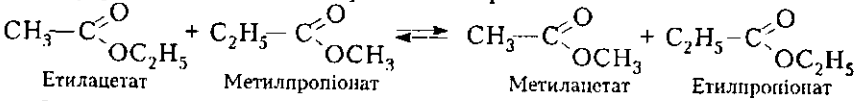
на естер іншого спирту (*алкоголіз*) реакція переестерифікації приводить до синтезу іншого естеру:




При дії на естер іншої кислоти (*ацидоліз*) також утворюється новий естер:

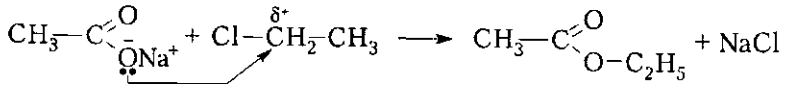



Нарешті, реакція переестерифікації відбувається при подвійному обміні у разі взаємодії двох різних естерів:




Наведені процеси відносяться до рівноважних реакцій і потребують застосування відповідних прийомів для зміщення рівноваги в той або інший бік.

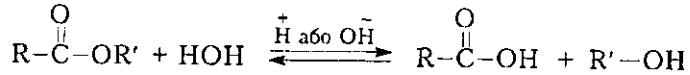
Естери синтезують також у результаті взаємодії електрофілів (алкілгалогенідів) з карбоновими кислотами або їх солями:



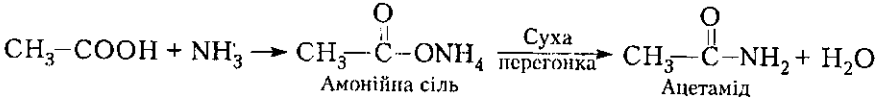
Перебігу даної реакції сприяє те, що карбоксильна група у вигляді карбоксилат-аніона активована і легше взаємодіє з електрофілами.

Синтез естерів через кетен наведений у гл. 16.4, а за допомогою діазометану – у гл. 19.5.

*Важливою рисою естерів* є їх *здатність* гідролізуватися під дією кислот (кислотний гідроліз) або лугів (лужний гідроліз) з утворенням відповідних кислот і спиртів:



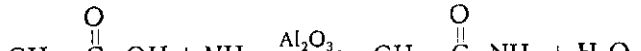
**4. Утворення амідів.** Аміди кислот одержують при взаємодії кислоти з аміаком через стадію амонійної солі, яку необхідно нагрівати за умов сухої перегонки:



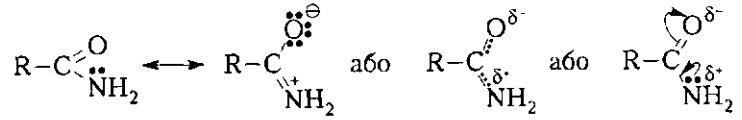

Крім того, аміди карбонових кислот синтезують взаємодією ацилгалогенідів або кетенів (гл. 16.4) з аміаком.



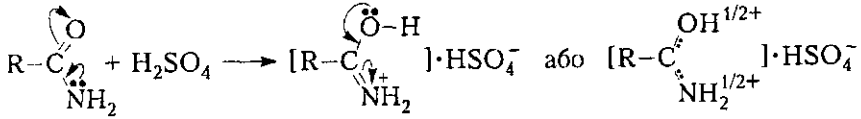
У промисловості пари карбонової кислоти та аміаку пропускають над дегідратуючим каталізатором $Al_2O_3$, що дозволяє отримувати амід в одну стадію:



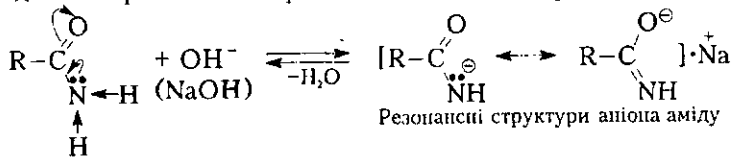
Хімічні властивості амідів зумовлені існуванням карбонільної C=O і $NH_2$-груп, а їх взаємний вплив у вигляді $p$-π-спряження приводить до зміщення $n$-електронів азоту до карбонільної групи:



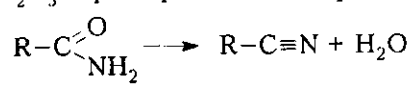
Унаслідок такого зміщення основні властивості аміногрупи зменшуються і аміди утворюють солі тільки з сильними мінеральними кислотами. Приєднання протона відбувається переважно до атома кисню:



Наявність $p$-π-спряження між атомом азоту і карбонільною групою викликає більшу поляризацію N–H-зв'язку і відповідно проявлення певних кислотних властивостей. При цьому кислотність амідів невелика і знаходиться приблизно на рівні кислотності спиртів:

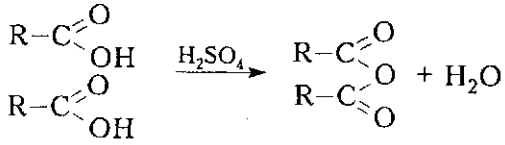



Аміди кислот при нагріванні з сильними водовідбирними речовинами на зразок $P_2O_5$ перетворюються в нітрили:

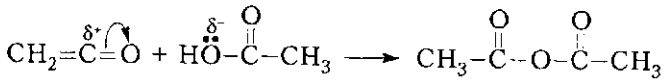


У свою чергу, нітрили при гідролізі утворюють як проміжну сполуку амід.

**5. Утворення ангідридів.** Ангідриди карбонових кислот утворюють як реакцією ацилювання карбонових кислот галогенангідридами, так і міжмолекулярним відщепленням води від карбонових кислот у присутності відповідних водовідбирних речовин на зразок концентрованої $H_2SO_4$, $P_2O_5$ для рідкої і $Al_2O_3$ для газової фази:

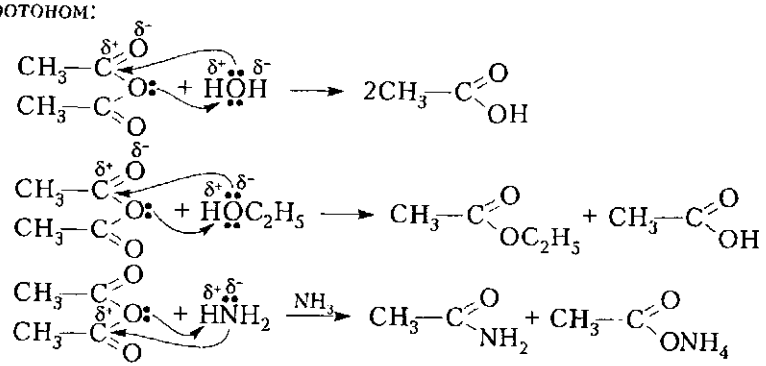


У промисловості оцтовий ангідрид отримують також з кетену за допомогою реакції нуклеофільного приєднання останнього до оцтової кислоти (гл. 16.4):

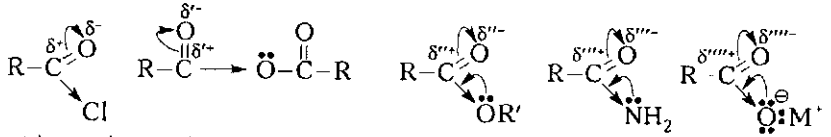


Ангідриди карбонових кислот, подібно до кислот і галогенангідридів, є ацилюючими реагентами і взаємодіють з нуклеофільними сполуками. Найчастіше вони використовуються для промислового синтезу. Це викликано тим, що найефективніші ацилюючі реагенти галогенангідриди – сильні лакриматори (викликають сльози) екологічно небезпечні і приводять до корозії промислового обладнання.

Реакційна здатність ангідридів карбонових кислот полягає у взаємодії електрофільного центра однієї з карбонільних груп з нуклеофілом, а неподіленої пари електронів стерного кисню – найчастіше з протоном:



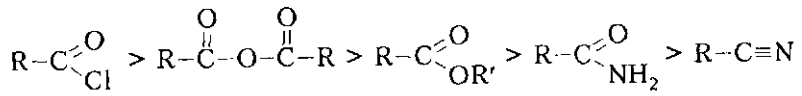
Таким чином, для похідних карбонових кислот існують певні закономірності при взаємодії з нуклеофільними сполуками на зразок гідролізу водою, алкоголізу спиртами, амонолізу аміаком. Характер такої взаємодії залежить від значення ефективних зарядів δ на атомах карбонільного вуглецю і кисню:



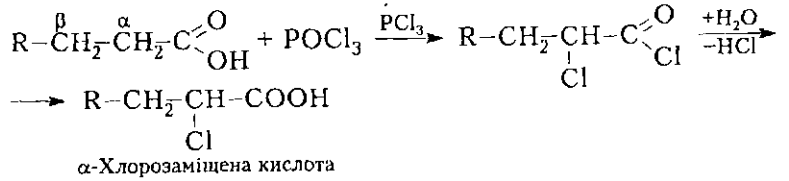
$\delta^{+} > \delta'^{+} > \delta''^{+} > \delta'''^{+} > \delta''''^{+}$ і $\delta''''^{-} > \delta'''^{-} > \delta''^{-} > \delta'^{-} > \delta^{-}$



Зростання позитивного заряду пов'язано зі зменшенням сили негативного індукційного *I*-ефекту замісників у ряду: $-Cl > -O-CO-R > -OR > -NH_2 > -O^-$ (гл. 3.1.1). Одночасно в зворотному напрямку зростає дія їх $+M$-ефекту (гл. 3.2.1). Такий вплив електронних ефектів на реакційну здатність підтверджується легкістю, з якою відбувається реакція гідролізу, швидкість якої зменшується в ряду:

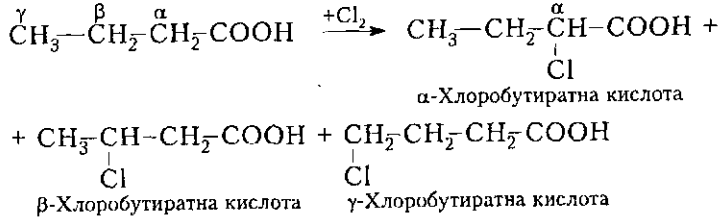


**6. Заміщення водню в α-положенні.** Існує група реакцій, зумовлених підвищеною рухливістю атома водню в α-положенні до карбоксильної групи внаслідок впливу C=O-групи. Особливо це стосується галогенування карбонових кислот. Так, під дією $PCl_3$ або $POCl_3$ в основному утворюються α-галогенозаміщені похідні:

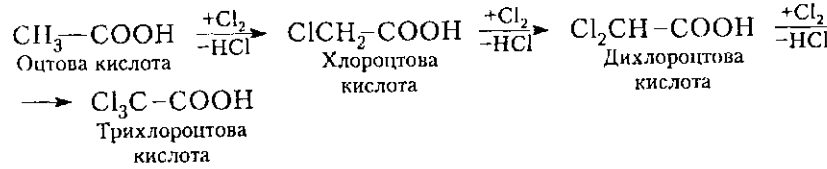


α-Хлорозаміщена кислота

При вільнорадикальному галогенуванні утворюється суміш α-, β-, γ-заміщених тощо:



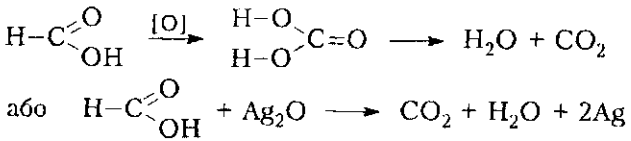
При хлоруванні оцтової кислоти в реакційній суміші утворюються також моно-, ди- і тригалогенопохідні:



α-Заміщені карбонові кислоти синтезують також при галогенуванні в присутності червоного фосфору за реакцією К. Хелля – Я. Фольгарда – М. Зелінського (гл. 21.1).

Пряме йодування насичених кислот не відбувається.

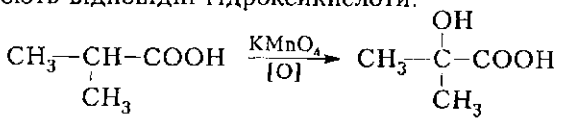
**7. Окиснення і відновлення.** Карбонові кислоти лінійної будови окиснюються важко, за винятком мурашиної кислоти, яка за своєю хімічною природою є одночасно й альдегідом (сильний відновник). Тому мурашина кислота легко окиснюється до нестійкої карбонатної кислоти і вступає в "реакцію срібного дзеркала":



або

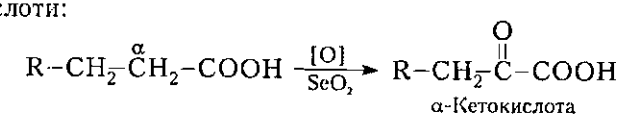


*Кислоти, які містять у молекулі третинний атом вуглецю, при окисненні утворюють відповідні гідроксикислоти:*



α-Гідроксиізобутиратна кислота

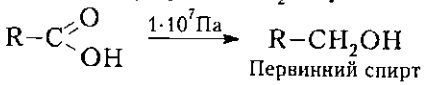
При застосуванні іншого окисника оксиду селену $SeO_2$ отримують α-кетокислоти:



α-Кетокислота

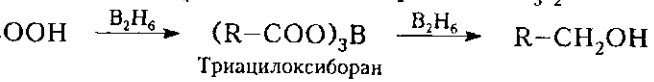
Зі збільшенням атомів вуглецю в молекулі кислоти процес її окиснення наближається до процесу окиснення алканів (гл. 9.4.3).

Відновлюються карбонові кислоти також досить важко, традиційні каталізатори гідрування на зразок Ni, Pt, Pd малоефективні. У промислових умовах процес відновлення карбонових кислот проводять у присутності хроміту купруму $CuCrO_2$ і при високому тиску:



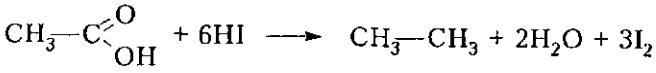
Первинний спирт

Краще карбонові кислоти відновлюють до спиртів тетрагідроалюмінатом літію $LiAlH_4$ і особливо дибораном $(BH_3)_2$:



Триацилоксиборан

Йодоводень здатен відновлювати карбонові кислоти до алканів:

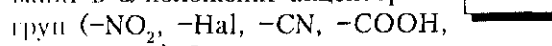


Похідні карбонових кислот – галогенангідриди та естери – відновлюються до спиртів значно легше, ніж самі кислоти (гл. 14.1.1).



**8. Декарбоксилювання карбонових кислот.** Прості монокарбонові кислоти є відносно термічно стійкі і витримують нагрівання без розкладу до 250–290°C. Але їх термічна стійкість зменшується при існуванні в α-положенні акцепторних груп (–$NO_2$, –Hal, –CN, –COOH, C=O тощо). Наприклад, трихлороцтова кислота вже при 100–150°C декарбоксилюється з утворенням $CO_2$ і хлороформу:

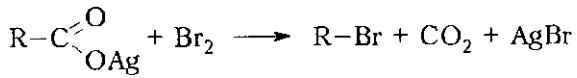
*Декарбоксилювання – реакція відщеплення $CO_2$ від карбонових кислот або їх похідних при нагріванні.*



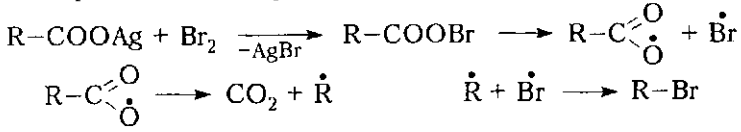
Процес декарбоксилювання прискорюється каталізаторами, які містять мідь.

Крім карбонових кислот до відщеплення вуглекислого газу схильні їх солі. Так, сплавленням натрієвих або калієвих солей з лугами добувають алкани (гл. 9.2.2). При піролізі солей лужноземельних металів (Ca, Ba) спостерігається утворення кетонів або альдегідів (див. гл. 16.1(5)).

При взаємодії солей аргентуму або меркурію карбонових кислот з йодом або бромом одержують $CO_2$ і галогеналкіли (реакція Х. Хунсдіккера, 1939 р.) (гл. 13.1.1(3)):



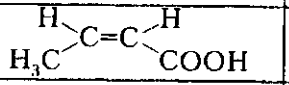
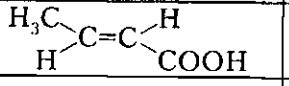
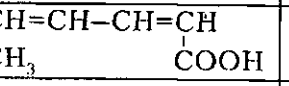
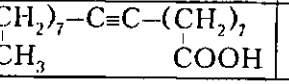
Припускають, що спочатку утворюється нестійкий ацилгіпобромід, який розкладається на карбоксилат-радикал і атом брому. Карбоксилат-радикал швидко декарбоксилюється до алкільного радикала R•. Останній при взаємодії з бромом дає відповідний бромалкан:



## 17.2. Монокарбонові ненасичені кислоти

Ненасичені карбонові кислоти з однією COOH-групою містять у молекулі один або декілька подвійних чи потрійних зв'язків. Для їх позначення поряд із систематичною номенклатурою IUPAC широко використовують тривіальні назви (табл. 17.2). Кількість їх ізомерів порівняно з насиченими монокарбоновими кислотами зростає, оскільки до структурної ізомерії додається ще геометрична (*цис-*, *транс-*).

Таблиця 17.2. **Монокарбонові ненасичені кислоти**

| Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | IUPAC | Тривіальна |
| $CH_2=CH-COOH$ | Пропенова | Акрилова |
| $CH_2=C(CH_3)-COOH$ | 2-Метилпропенова | Метакрилова |
|  | *цис*-2-Бутенова | Ізокротонова |
|  | *транс*-2-Бутенова | Кротонова |
| $CH_2=CH-CH_2-COOH$ | 3-Бутенова | Вінілоцтова |
| $C_{17}H_{33}COOH$ | *цис*-9-Октадеценова | Олеїнова |
| $C_{17}H_{33}COOH$ | *транс*-9-Октадеценова | Елаїдинова |
|  | 2,4-Гексадієнова | Сорбінова |
| $C_{17}H_{31}COOH$ | *цис-цис*-9,12-Октадекадієнова | Лінолева |
| $CH\equiv C-COOH$ | Пропінова | Пропіолова |
| $CH_3-C\equiv C-COOH$ | 2-Бутинова | Тетролова |
|  | 9-Октадецинова | Стеаролова |

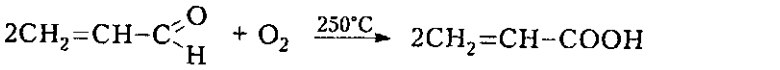
Заслуговують на увагу так звані α,β-ненасичені кислоти, для яких ненасичений зв'язок спряжений з COOH-групою аналогічно ненасиченим альдегідам і кетонам.

### 17.2.1. Методи одержання

Для добування ненасичених кислот застосовують практично всі методи, що і для карбонових насичених кислот. Нижче описано методи одержання найважливіших ненасичених карбонових кислот.

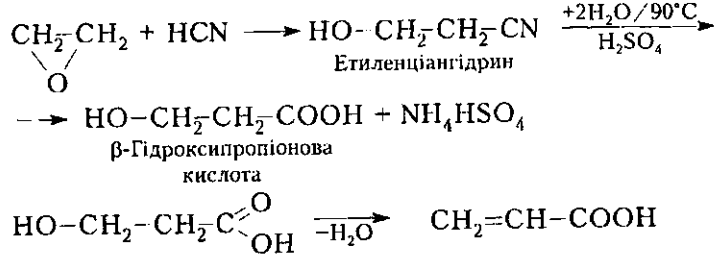
**1. Акрилова кислота.** При окисненні пропілену в промисловості отримують акролеїн (гл. 14.4.1(2)).

*Окиснення акролеїну.* Метод добування акрилової кислоти з акролеїну полягає у його окисненні киснем повітря в присутності бісмут-молібденових каталізаторів:

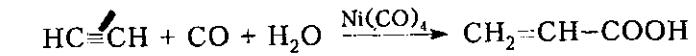




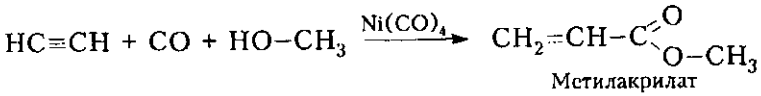
*Синтез з оксиду етилену.* Взаємодія оксиду етилену з ціанідною кислотою дає етиленціангідрин. За умов гідролізу етиленціангідрин перетворюється до гідроксикислоти, яка здатна до реакції дегідратації:



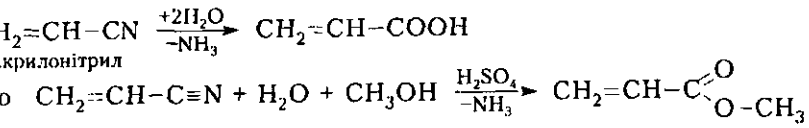
*Карбонілювання ацетилену.* Реакція карбонілювання ацетилену аналогічна реакції добування насичених карбонових кислот, тільки замість алкенів використовують алкіни:



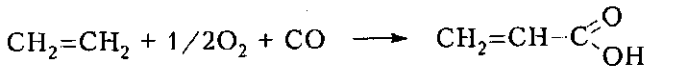
При використанні спирту (метанолу) замість води для реакції карбонілювання спостерігається утворення не кислоти, а метилового естеру акрилової кислоти – важливого мономеру для синтезу високомолекулярних сполук. Таку реакцію ще називають алкоголізом:



*Гідроліз акрилонітрилу.* Гідроліз акрилонітрилу проходить як у кислому середовищі, так і в лужному в присутності мідних каталізаторів. Якщо при гідролізі в реакційну суміш додати спирт, можна отримати відповідний естер. Процес одержання метилакрилату складається одночасно з двох стадій – гідролізу нітрилу та естерифікації акрилової кислоти:

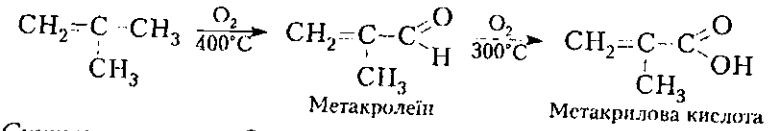


*Окиснювальне карбонілювання етилену.* Перспективний розроблений останнім часом процес карбонілювання етилену в присутності кисню із застосуванням як каталізаторів комплексів перехідних металів:

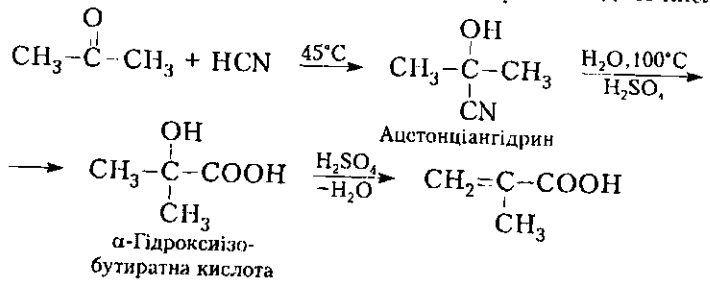


**2. Метакрилова кислота.** Методи одержання цієї кислоти подібні до методів, які були викладені раніше.

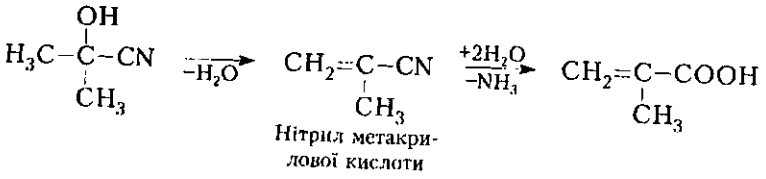
*Окиснення ізобутилену.* Окиснення ізобутилену проводять у дві стадії при різних температурах у присутності каталізаторів на основі молібдену:



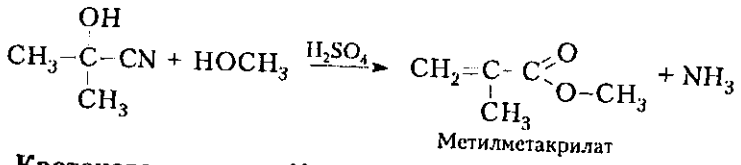

*Синтез з ацетону.* Одним з перших промислових був двостадійний метод отримання метакрилової кислоти з ацетону і ціанідної кислоти:




При 140°С в присутності концентрованої сульфатної кислоти ацетонціангідрин перетворюється у відповідний ненасичений нітрил. При такому варіанті стадія гідролізу нітрильної групи замінюється на стадію дегідратації. Одержаний метакрилонітрил далі гідролізують у кислому середовищі:

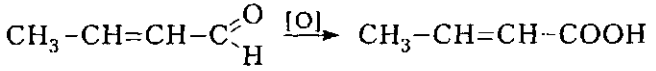



За допомогою реакції алкоголізу з ацетонціангідрину також одержують відповідні естери на зразок метилметакрилату – важливі вінільні мономери:




**3. Кротонова кислота.** Кротонову кислоту одержують у процесі окиснення кротонового альдегіду:





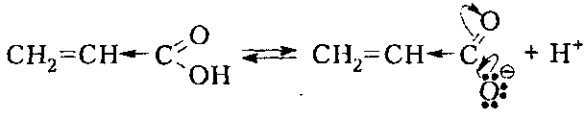

Необхідно відзначити, що ізокротонова кислота (*цис*-ізомер) менш стабільна, ніж кротонова (*транс*-ізомер), і легко переходить в останню під дією тепла або опромінювання.

Крім окиснення відповідного альдегіду кротонову кислоту синтезують з оцтового ангідриду реакцією Кневенагеля (гл. 17.3.2(4)).

## 17.2.2. Хімічні властивості

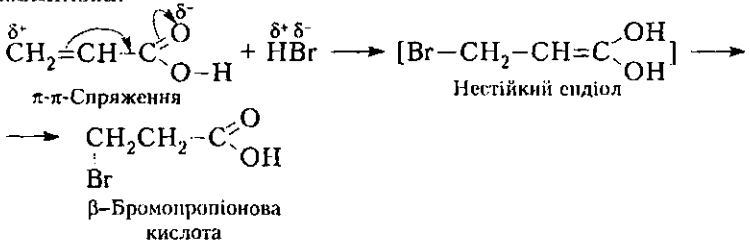
Хімічні властивості ненасичених кислот зумовлені присутністю ненасиченого зв'язку і його спряження з С=О-групою карбоксилу для α,β-кислот. Для обох функціональних груп зберігаються основні хімічні властивості, які були зазначені раніше. Так, вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди тощо за карбоксильною групою. За подвійним або потрійним зв'язком вступають у реакції приєднання, полімеризації, окиснення. З другого боку, взаємний вплив карбоксильної групи і ненасиченого зв'язку викликає появу специфічних хімічних властивостей.

Ненасичені карбонові кислоти сильніші, ніж насичені, внаслідок дії *–I*-ефекту подвійного або потрійного зв'язку. Вплив подвійного зв'язку особливо проявляється для α,β-ненасичених кислот:




Утворений при дисоціації аніон додатково стабілізується внаслідок *–I*-ефекту і, можливо, частково *М*-ефекту. Так, $pK_a$ акрилової кислоти становить 4,26, пропіолової – 1,84, а насиченої пропіонової – 4,87. У разі віддалення ненасиченого зв'язку від карбоксильної групи сила кислот наближається до сили їх насичених аналогів.

Специфічні властивості α,β-ненасичених кислот проявляються також у реакціях приєднання, які відбуваються всупереч правилу Марковникова:

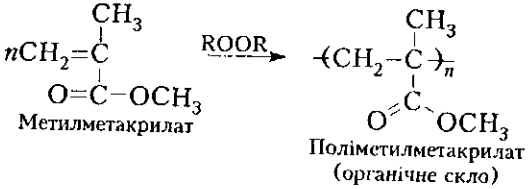


Унаслідок π-π-спряження електронних хмар подвійного зв'язку і карбонільної групи відбувається значна поляризація молекули акрилової кислоти, яка приводить до початкового 1,4-приєднання і подальшої ізомеризації, чи кето-енольної таутомерії ненасиченого діолу.

На відміну від насичених кислот ненасичені окиснюються відносно легко і залежно від умов утворюють різні продукти реакції. Так, за умов реакції Вагнера при окисненні акрилової кислоти утворюється 2,3-дигідроксипропанова кислота. При нагріванні її з нітратною кислотою або розчином перманганату калію відбувається розщеплення подвійного зв'язку:



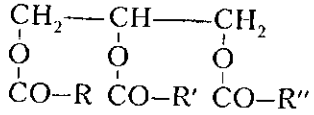

Важлива риса ненасичених α,β-кислот та їх естерів – здатність легко полімеризуватися за радикальним або іонним механізмом у високомолекулярні сполуки:




Ненасичені кислоти з ізольованими функціональними групами до реакції полімеризації не здатні.

### 17.2.3. Жири

Жири – природні естери гліцерину та вищих нерозгалужених насичених і ненасичених кислот. Через те що до складу жирів входить гліцерин, їх називають ще *гліцеридами*. Загальна формула жирів:

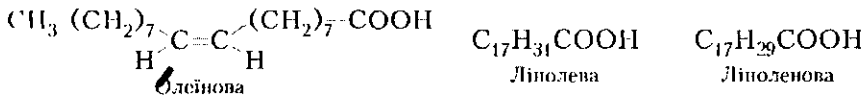



де R, R′, R″ – залишки насичених або ненасичених кислот. У випадку трьох однакових R жири називаються простими, а якщо R різні – змішаними.



Хімічну природу жирів уперше дослідив М. Шеврель (1822 р.), який при їх нагріванні з водою в присутності лугу отримав гліцерин і відповідні карбонові кислоти. Пізніше 1854 р. М. Бертло здійснив зворотну реакцію безпосередньою взаємодією вищих карбонових кислот з гліцерином, що дало змогу визначити їх будову.

Жири поділяються на тваринні (свинячий, коров'ячий, баранячий тощо), здебільшого твердої консистенції, які містять у своєму складі залишки насичених кислот (пальмітинову $C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринову $C_{17}H_{35}COOH$), і рослинні, які переважно мають рідку консистенцію. Коров'ячий жир (масло) складається із змішаного естеру (гліцериду) пальмітинової, олеїнової та бутиратної кислот. Жири рідкої консистенції називаються оліями. У таких оліях, як лляна, соняшникова, горіхова, конопляна, бавовникова тощо, превалюють ненасичені кислоти, зокрема:



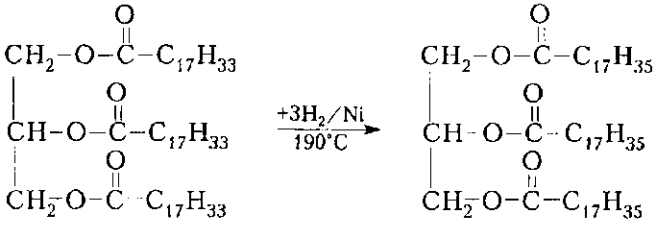

При кип'ятінні жирів або олій з водними розчинами лугів вони гідролізуються до гліцерину і солей відповідних кислот, які називаються милами (гл. 14.4(1)). Мило – поверхнево-активна речовина (ПАР), яка здатна зменшувати поверхневий натяг води на межі розподілу фаз, що збільшує змочування твердої поверхні. Солі лужних металів розчиняються у воді, утворюючи колоїдний розчин. Солі лужноземельних металів у воді не розчиняються. Саме з цим пов'язують погіршення миючих властивостей мила у жорсткій воді, для якої характерне існування значної кількості іонів $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$. Такі катіони взаємодіють з аніонами карбонових кислот, що утворюються при дисоціації, і переходять у нерозчинні у воді відповідні солі. При цьому зменшується загальна кількість карбоксилатних аніонів або самого мила:




Рослинні олії, що є гліцеридами ненасичених кислот з двома або більше подвійними зв'язками, називаються висихаючими. Вони виявляють властивості ненасичених сполук і знебарвлюють бромну воду, розчин $KMnO_4$; приєднують водень, галогеноводні тощо. Висихаючі олії при окисненні поглинають кисень і утворюють гідропероксидні групи –OOH. При розкладі гідропероксидних груп на вільні радикали висихаючі олії полімеризуються (твердnуть) за подвійними зв'язками й утворюють полімерну плівку тривимірної будови. Процес нагадує вулканізацію каучуків (гл. 11.3.3). На цьому ґрунтується засто сування олійних фарб,

основу яких складає оліфа. Оліфа являє собою рослинні олії (плівкоутворювачі) з каталізаторами окиснення та твердіння, що називаються сикативами (солі органічних кислот і неорганічні речовини Mn, Pb, Co). До складу гліцеридів рослинних олій входять кислоти: ліноленова, або *цис-цис-цис*-9,12,15-октадекатриєнова, $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, лінолева $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$, олеїнова. Усього нараховують понад 40 таких ненасичених кислот, головним чином $C_{18}-C_{20}$. Процес твердіння висихаючих олійних фарб складний і частково полягає в окисно-відновній взаємодії атомів металу сикативу як відновників з гідропероксидними групами як окисниками. У результаті цього утворюються вільні радикали, що викликають тверднення плівок олійних фарб.

Дешеві рослинні олії методом каталітичного гідрування (гідрогенізації) переводять у тверді жири – важливі харчові продукти:




Триолеат гліцерину — Тристеарат гліцерину

Продукт реакції називається "саломасом", служить основою виготовлення маргарину при використанні певних сортів олій і застосовується у виробництві мила.

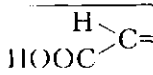
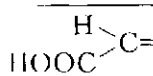
У живих організмах жири як поживні продукти виконують декілька біохімічних функцій, найголовніша з яких – запасання енергії. При окисненні жирів в організмі виділяється в два рази більше енергії, ніж при окисненні такої самої кількості вуглеводів і білків. Жири самі по собі організмом (стінками кишок) не засвоюються. Лише під дією фермента ліпази вони гідролізуються (перетравлюються), продукти гідролізу засвоюються організмом і з часом окиснюються в кінцевому підсумку до вуглекислого газу і води. Жири – дуже калорійні продукти і зловживати ними недоцільно.

## 17.3. Дикарбонові насичені та ненасичені кислоти

Дикарбонові, або двоосновні, кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи. Їх номенклатура аналогічна номенклатурі монокарбонових кислот (табл. 17.3).



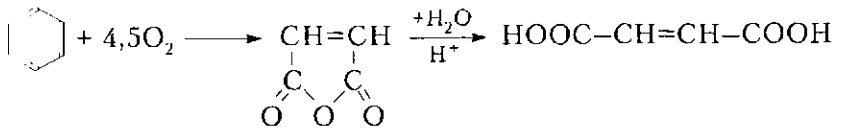
Таблиця 17.3. **Дикарбонові насичені і ненасичені кислоти**

| Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | IUPAC | Тривіальна |
| HOOC–COOH | Етандіова | Щавлева (оксалатна) |
| $HOOC-CH_2-COOH$ | Пропандіова | Малонова |
| $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ | Бутандіова | Бурштинова |
| $HOOC-(CH_2)_3-COOH$ | Пентандіова | Глутарова |
| $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ | Гександіова | Адипінова |
| $HOOC-(CH_2)_6-COOH$ | Октандіова | Коркова |
| $HOOC-(CH_2)_8-COOH$ | Декандіова | Себацинова |
|  | *цис*-Бутендіова | Малеїнова |
|  | *транс*-Бутендіова | Фумарова |
| HOOC–C≡C–COOH | Бутиндіова | Ацетилендикарбонова |

### 17.3.1. Методи одержання

Способи добування дикарбонових кислот аналогічні одержанню насичених і ненасичених монокарбонових кислот.

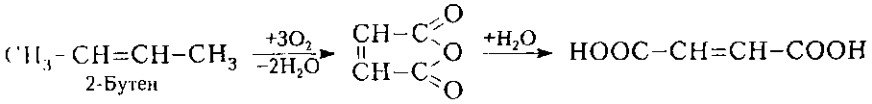
**1. Окиснення алкенів, аренів, гліколей і діальдегідів.** Газофазне окиснення бензолу в присутності оксиду ванадію $V_2O_5$ є основним методом отримання малеїнової кислоти:




Малеїновий ангідрид

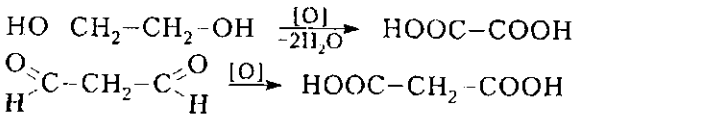
Утворений малеїновий ангідрид легко гідролізується до кислоти.

Заслуговує на увагу добування малеїнової кислоти за допомогою окиснення алкенів, наприклад 2-бутену:

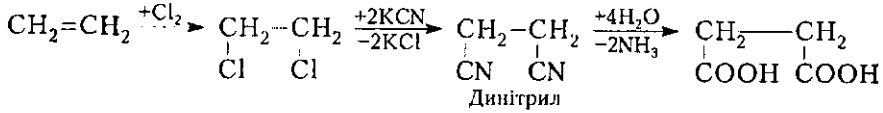



2-Бутен

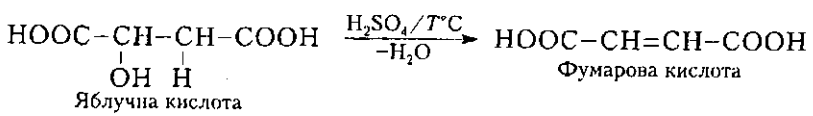
Дикарбонові кислоти також отримують з двопервинних гліколів та діальдегідів, застосовуючи для цього різні окисники:



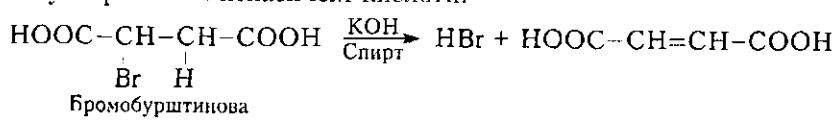
**2. Гідроліз динітрилів.** З динітрилів реакцією гідролізу одержують двоосновні кислоти за таким маршрутом перетворень:



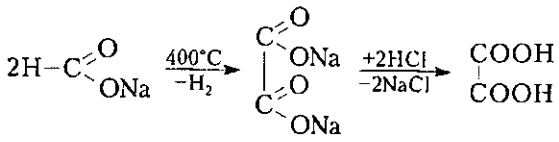

**3. Дегідратація гідроксикислот.** Цей метод застосовують для синтезу ненасичених дикарбонових кислот:



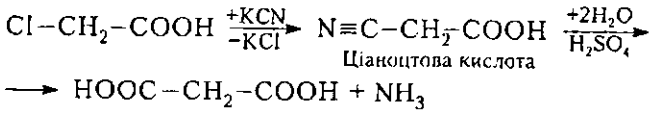

**4. Дегідрогалогенування галогенозаміщених кислот.** Аналогічно дегідратації при дії спиртових розчинів лугів на галогенозаміщені кислоти утворюються ненасичені кислоти:



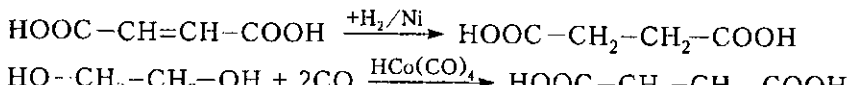

**5. Інші методи синтезу кислот.** *Щавлеву кислоту* отримують з форміату натрію при його нагріванні до 400°C:



*Малонову кислоту* добувають з хлороцтової за схемою:

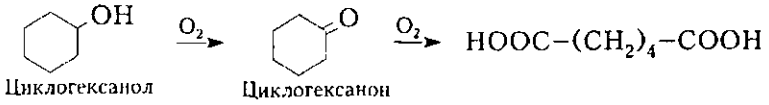



*Бурштинову кислоту* можна синтезувати гідруванням малеїнової або карбонілюванням етиленгліколю:



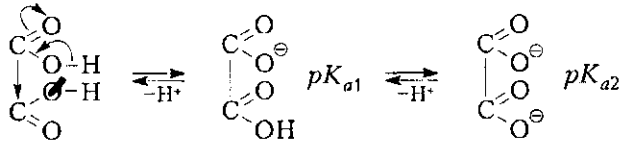


*Адипінову кислоту* отримують шляхом окиснення циклогексанолу в присутності нафтенату кобальту або мангану (гл. 27.3(4)):




## 17.3.2. Хімічні властивості насичених кислот

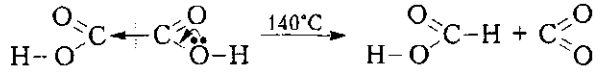
Дикарбонові кислоти – кристалічні речовини, які розчиняються у воді. Перші представники дикарбонових кислот сильніші, ніж монокарбонові кислоти. Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп одна на одну, що полегшує дисоціацію O–H-зв'язку:



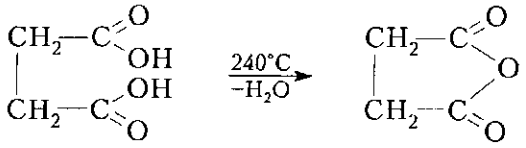

*Ступінь дисоціації першої стадії більший, ніж другої, особливо* для щавлевої і малонової кислот. Так, $pK_{a1}$ для них складає 1,27 і 2,86 відповідно, у той час як для оцтової і пропіонової – 4,75 і 4,87. При цьому першій стадії відповідає більша кислотність, ніж другій. Наприклад, $pK_{a2}$ для щавлевої і малонової кислот дорівнює 4,27 і 5,70 відповідно. Глутарова $HOOC-(CH_2)_3-COOH$ та адипінова кислоти вже практично за кислотністю не відрізняються від оцтової, що пояснюється суттєвим зменшенням взаємного індуктивного впливу карбоксильних груп одна на одну.

Загалом дикарбонові кислоти здатні утворювати *повні* і *неповні* (відповідно реагує одна або дві COOH-групи) солі (нейтральні і кислі), естери, галогенангідриди тощо. Разом з тим наявність двох COOH-груп у молекулі викликає і деякі особливості.

**1. Декарбоксилювання щавлевої та малонової кислот.** Дикарбонові щавлева і малонова кислоти з 1,2- або 1,3-положенням COOH-груп при нагріванні до 140–190°C відщеплюють $CO_2$ легше, ніж монокарбонові, що пояснюється вже згаданим впливом карбоксильних груп одна на одну:

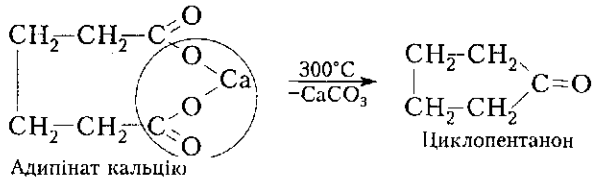


**2. Утворення циклічних ангідридів.** Дикарбонові (бурштинова і глутарова) кислоти з 1,4- і 1,5-положеннями карбоксильних груп при температурі більше 200°C утворюють циклічні внутрішні ангідриди:



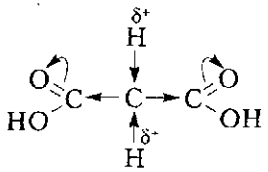

Бурштиновий ангідрид
(сукцинангідрид)

**3. Піроліз кальцієвих або барієвих солей.** При піролізі кальцієвих або барієвих солей кислот, які містять п'ять або більше атомів вуглецю, утворюються циклічні кетони, в той час як для солей монокарбонових кислот – альдегіди або кетони (гл. 16.1(5)):

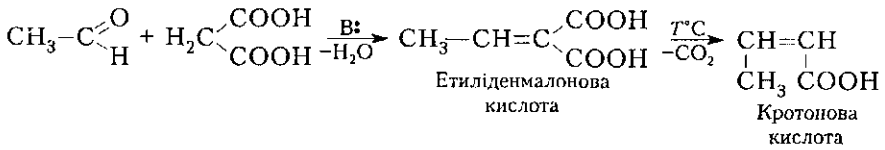



Адипінат кальцію — Циклопентанон

**4. Синтези на основі малонового естеру.** Атоми водню метиленової групи малонової кислоти мають високу кислотність (рухливість) завдяки значній полярності С–Н-зв'язку під впливом двох карбонільних груп (С–Н-кислоти) аналогічно альдегідам (гл. 16.3.2) і β-дикарбонільним сполукам (гл. 16.5):

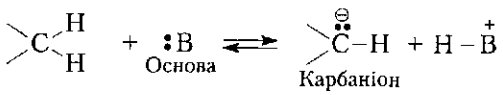


Тому малонова кислота легко взаємодіє з альдегідами в присутності основного каталізатора (*реакція Е. Кневенагеля*, 1896 р.):



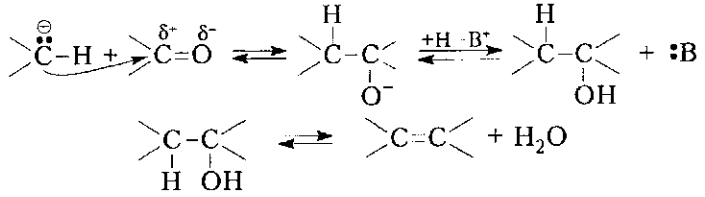

Етиліденмалонова кислота — Кротонова кислота

Вважають, що реакції Кневенагеля відбуваються за механізмом:

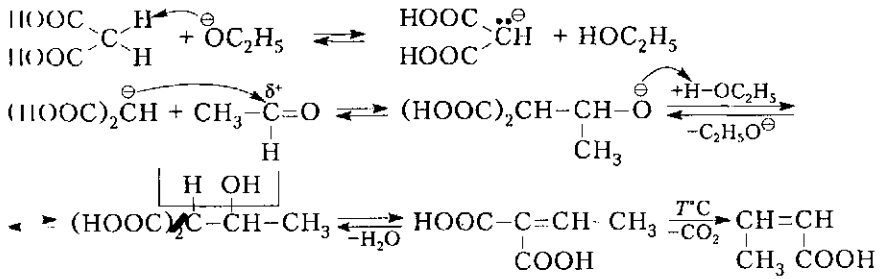


Основа — Карбаніон



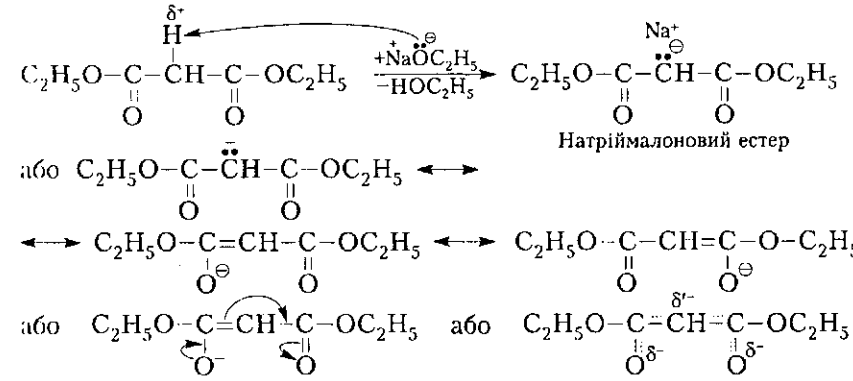


Схему механізму одержання кротонової кислоти за Кневенагелем можна подати так:



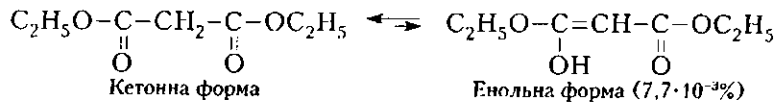
За допомогою малонової кислоти та її похідних синтезують багато сполук різної будови: β-амінокислоти (гл. 23.1), β-кетокислоти, двоосновні карбонові кислоти, циклоалкани (гл. 27.2(2)) тощо.

Загалом малонова кислота та її похідні, які містять біля $CH_2$-групи сильні електроакцепторні карбонільні групи, проявляють високу реакційну здатність як метиленові компоненти в реакціях органічного синтезу. Наприклад, діетиловий естер малонової кислоти, що інколи називається просто малоновим естером, як С–Н-кислота під дією основи (алкоголяту натрію) утворює спряжений аніон. Цей стійкий аніон стабілізується завдяки делокалізації негативного заряду на п'яти суміжних атомах (трьох атомах вуглецю і двох атомах кисню), що можна показати за допомогою резонансних структур:

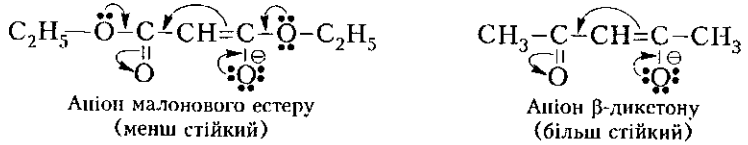



Натріймалоновий естер

Кето-енольна таутомерія для малонового естеру суттєво зміщена в бік кетонної форми:

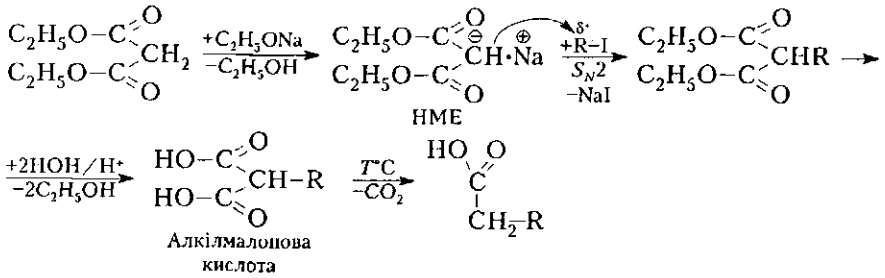



Така велика різниця між вмістом аналогічного сполу у випадку β-дикетонів (приблизно 80%) (гл. 16.5) може бути пояснена донорною здатністю *n*-електронів атома кисню етокси-групи $-\ddot{O}C_2H_5$ зменшувати стабільність аніона внаслідок *p*-π-спряження (+*M*-ефект):

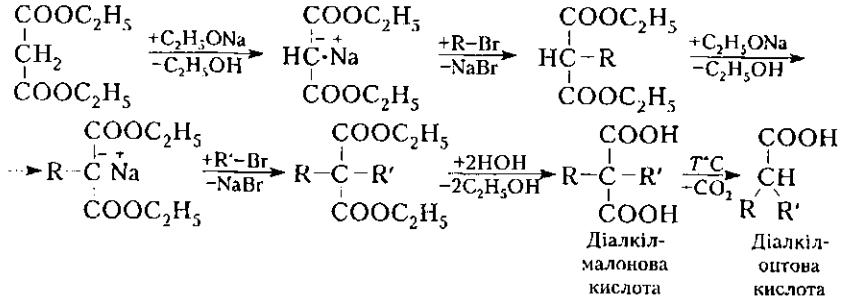



У численних органічних синтезах широко використовується натріймалоновий естер (НМЕ), який порівняно легко галогенується, алкілюється, ацилюється тощо.

*Синтези одноосновних кислот.* При дії на натріймалоновий естер первинних або вторинних йодалкілів (М. Конрад, 1881 р.) утворюються моно- або діалкілзамішені малонового естеру, які після гідролізу, а потім декарбоксилювання перетворюються у відповідні кислоти:




При послідовній заміні двох атомів водню натрієм можна отримати діалкілоцтову кислоту:

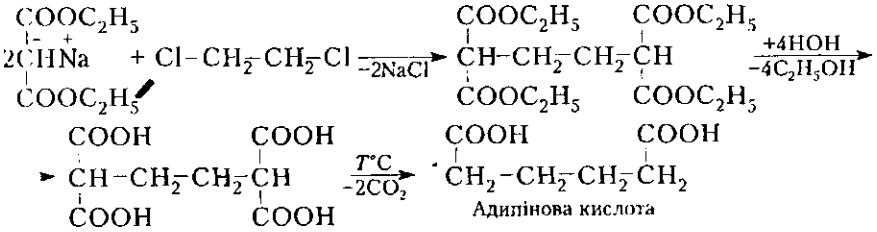





*Синтези двоосновних кислот.* При застосуванні як алкілюючого агента естерів α-галогенозаміщених кислот отримують двоосновні кислоти:



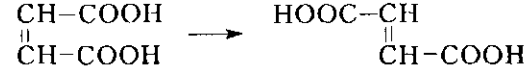

Дикарбонові кислоти синтезують також за допомогою дигалогеналканів:



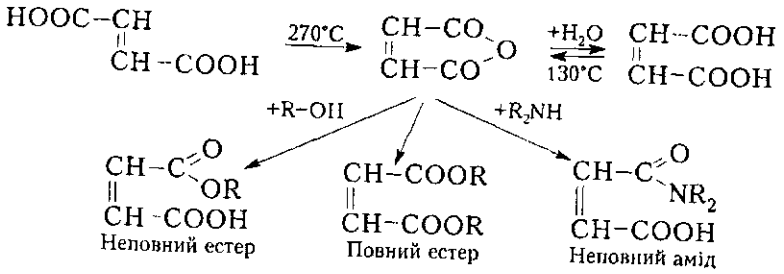

## 17.3.3. Хімічні властивості ненасичених кислот

Ненасичені дикарбонові кислоти сильніші порівняно з насиченими аналогами, оскільки взаємний вплив карбоксильних груп одна на одну по π-зв'язку передається сильніше, ніж по насиченому С–С-зв'язку. Так, $pK_{a1}$ для малеїнової і фумарової кислот складає відповідно 1,92 і 3,02, в той час як для їх насиченого аналога бурштинової кислоти – 4,21, причому перший ступінь дисоціації проходить з більшою швидкістю, ніж другий, особливо для малеїнової кислоти.

Малеїнова кислота при нагріванні або опромінюванні переходить у термодинамічно стабільніший ізомер – фумарову кислоту:



Кислоти даного типу приєднують водень, галогени, воду, галогеноводні по π-зв'язку, а за карбоксильною групою утворюють всі похідні карбонових кислот. Малеїнову кислоту часто застосовують як джерело одержання малеїнового ангідриду – промислового мономеру у виробництві синтетичних смол і полімерів, а також в органічному синтезі, що частково наведено на схемі:




Малеїновий ангідрид – ефективний дієнофіл у реакціях дієнового синтезу (реакціях Дільса – Альдера) (гл. 11.3.2).

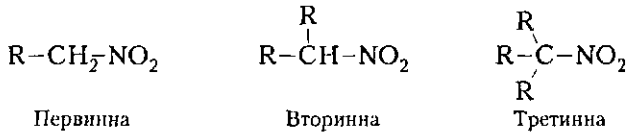
# Глава 18. Аліфатичні нітросполуки

Аліфатичні нітросполуки відносяться до азотовмісних (нітрогеновмісних) сполук, які містять у своїй структурі C–N-зв'язок. Азотовмісні сполуки поділяють на:

| | |
|---|---|
| Нітросполуки | $R–NO_2$ |
| Нітрозосполуки | $R–N=O$ |
| Аміни | $R–NH_2$ |
| Гідроксиламіни | $R–NH–OH$ |
| Гідразини | $R–NH–NH_2$ |
| Азосполуки | $R–N=N–R$ |
| Діазосполуки | $R–\overset{+}{N}_2\overset{-}{X}$ і $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CN_2$ |

Сполуки, що містять зв'язки C=N і C≡N, розглядаються як похідні карбонільних сполук і карбонових кислот.

Нітросполуки – похідні вуглеводнів, для яких один або декілька атомів водню заміщені нітрогрупою $–NO_2$. Загальна формула насичених мононітросполук $C_nH_{2n+1}NO_2$. Залежно від атома вуглецю, з яким сполучена нітрогрупа, розрізняють первинні, вторинні і третинні нітросполуки:

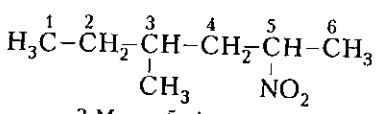



За правилами номенклатури IUPAC їх назву отримують з назви алкану з додаванням префікса *нітро-* (табл. 18.1). Цифрою показують положення нітрогрупи. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована $NO_2$-група при відсутності в ланцюгу головних (старших) груп (табл. 8.2), ненасичених зв'язків C=C і C≡C, а також алкілів і другорядних груп (табл. 8.3). При існуванні поруч із нітрогрупою тільки алкілів і другорядних груп їх у назві

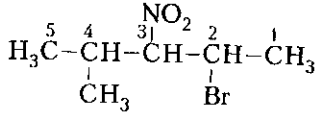
Таблиця 18.1. **Аліфатичні нітросполуки**

| Формула | Номенклатура IUPAC |
|---|---|
| $CH_3-NO_2$ | Нітрометан |
| $CH_3-CH_2-NO_2$ | Нітроетан |
| $CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$ | 1-Нітропропан |
| $CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | 2-Нітропропан |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NO_2$ | 1-Нітробутан |
| $CH_3-\overset{2}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}}-\overset{1}{CH_2}-NO_2$ | 2-Метил-1-нітропропан |
| $\overset{1}{CH_3}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{3}{C}}}}}-\overset{2}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-NO_2$ | 2,2-Диметил-4-нітробутан |
| $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-NO_2$ | 3-Нітро-1-пропен |

розташовують за алфавітом, користуючись принципом найменших локантів, наприклад:



3-Метил-5-нітрогексан



2-Бромо-4-метил-3-нітропентан

Аналогічно іншим функціональним похідним алканів ізомерія сполук даного типу залежить від положення нітрогрупи в ланцюгу і від будови вуглеводневого скелета. Крім того, нітросполуки поділяють на насичені і ненасичені.

## 18.1. Методи одержання

**1. Нітрування алканів.** *Пряме нітрування алканів наведено в гл. 9.4.1.2.*

**2. Алкілювання нітриту аргентуму.** В. Мейєр 1872 р. розробив метод одержання нітроалканів при взаємодії галогеналкілу з нітритом аргентуму (гл. 13.1.3.1(4)):

$$C_2H_5Br + AgNO_2 \xrightarrow{S_N2} C_2H_5NO_2 + AgBr$$



Побічний продукт цієї реакції – алкілнітрит $CH_3-CH_2-O-N=O$ утворюється внаслідок амбідентності нітрит-іона $NO_2^-$ при його приєднанні до алкілу атомом кисню за механізмом $S_N1$. Застосовуючи такі сильнополярні розчинники, як диметилформамід $HCO-N(CH_3)_2$ або диметилсульфоксид $(CH_3)_2S\rightarrow O$, можна реалізувати алкілювання нітритів лужних металів $NaNO_2$ або $KNO_2$. Утворенню нітроалканів сприяє використання первинних алкілгалогенідів R–Br або R–I, а естерів нітритної кислоти R–O–NO – вторинних і третинних алкілгалогенідів.

**3. Окиснення амінів.** Деякі третинні нітросполуки отримують окисненням відповідних амінів окисниками на зразок $H_2SO_5$, $H_2O_2$, $CH_3CO_3H$ тощо:

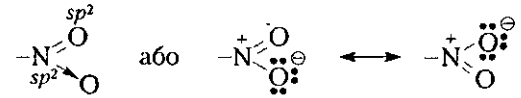
$$(CH_3)_3C-NH_2 \xrightarrow{[O]} (CH_3)_3C-NO_2 + H_2O$$

*трет*-Бутиламін 2-Метил-2-нітропропан

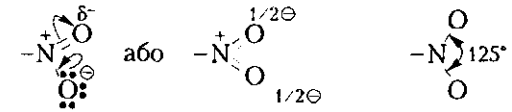
Необхідно відмітити, що найчастіше при окисненні здебільшого первинних і вторинних алкіламінів на відміну від нітроаренів (гл. 30.1(2)) утворюються не нітросполуки, а оксиди амінів або відповідні гідроксиламіни, іміни, здатні до подальших перетворень.

## 18.2. Фізичні властивості

Нітросполуки аліфатичного ряду – висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини ($\mu$ = 3,5–3,9 D) або кристалічні речовини. Причина значної полярності нітрогрупи полягає в її електронній будові. Так, $NO_2$-група містить семіполярний зв'язок (гл. 2.1.2):



Завдяки неподіленій парі електронів "семіполярного" кисню і двох π-електронів N=O-зв'язку утворюється чотири-π-електронна спряжена система зв'язків $O=\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$, в якій обидва N–O-зв'язки вирівнюються:



Завдяки існуванню двох сильноелектронегативних атомів кисню та азоту нітрогрупа в цілому проявляє значні електроноакцепторні властивості (*–I*, *–M*-ефекти).

В УФ-спектрах нітрогрупа поглинає в ділянці 270–285 нм ($n\rightarrow\pi^*$-перехід) і 200 нм ($\pi$-$\pi^*$-перехід) (табл. 7.2).

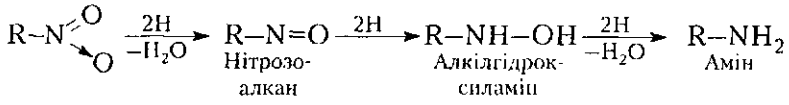
В ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання -зв'язків у діапазоні 1370–1390 $см^{-1}$ ($\nu^{s}_{NO_2}$) і 1550–1580 $см^{-1}$ ($\nu^{as}_{NO_2}$).

У спектрах ПМР характерні сигнали протонів, які містяться в α-положенні щодо нітрогрупи при 4,2–4,5 м.ч. (табл. 7.4).

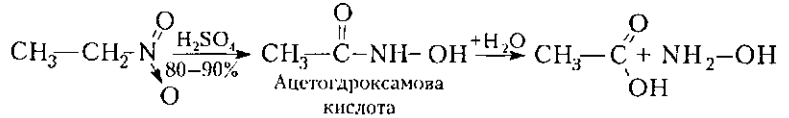
## 18.3. Хімічні властивості

Хімічні властивості нітросполук визначаються реакційною здатністю $NO_2$-групи (відновлення, гідроліз) і підвищеною активністю атомів, особливо водню, розташованих в α-положенні до цієї групи.

**1. Відновлення нітросполук.** У присутності різноманітних відновників ($H_2$/Pt, Zn + HCl тощо) нітросполуки відновлюються до амінів з проміжним утворенням гідроксиламінів і нітрозоалканів:

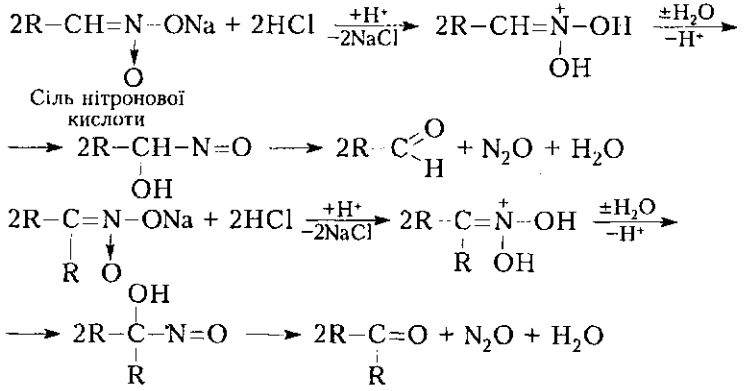



**2. Гідроліз нітрогрупи.** Первинні нітроалкани при взаємодії з концентрованою сульфатною кислотою перетворюються в карбонові кислоти і гідроксиламін (В. Мейєр, 1873 р.):



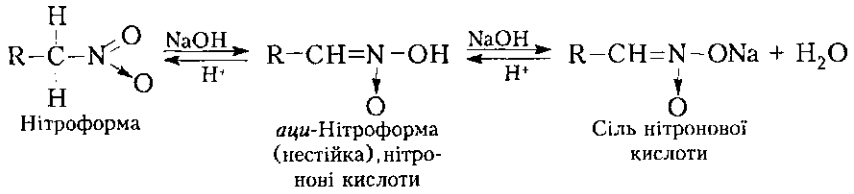

Таким методом у промисловості добувають гідроксиламін з нітрометану або 1,2-динітроетану.

Але при дії розведених мінеральних кислот солі *аци*-форм первинних і вторинних нітросполук (див. п. 3) гідролізуються відповідно до альдегідів і до кетонів (*реакція Дж. У. Нефа*, 1894 р.):

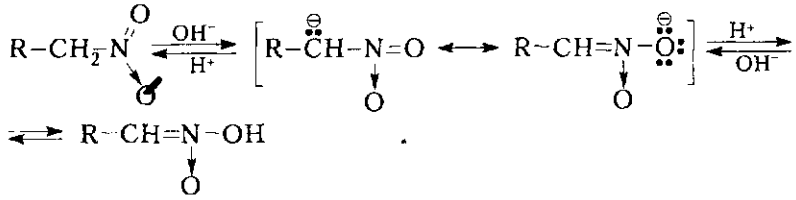





**3. *аци*-Нітротаутомерія нітросполук.** Підвищена активність атомів водню в α-положенні до нітрогрупи (С–Н-кислотність) зумовлена σ-π-спряженням С–Н-зв'язків з подвійним зв'язком і дозволяє первинним і вторинним нітросполукам існувати у двох таутомерних формах:




Така таутомерія відбувається тільки в лужному середовищі і називається *аци*-нітротаутомерією. Її ймовірний механізм такий:

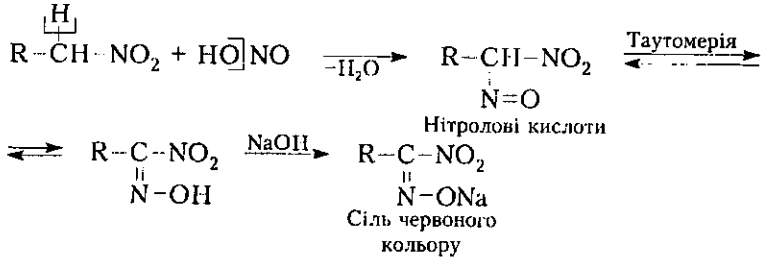



Одержаний аніон за своєю природою амбідентний аналогічно енолят-аніону і стабілізується *p*-π-спряженням з групою N=O або C=N-зв'язком. *аци*-Форма нітрогрупи виявляє сильні кислотні властивості (О–Н-кислота), утворює солі з лугами. Наприклад, нітрометан завдяки цьому розчиняється в розчині гідроксиду натрію. Процес утворення солей проходить повільно, на відміну від реакції нейтралізації типових кислот. Первинні і вторинні нітросполуки називаються *псевдокислотами*, оскільки під дією лугу одержують солі ізомерних до них кислот. Назву псевдокислоти вони отримали тому, що у водних розчинах дисоціація зв'язку NO–H з появою протона, як для типової кислоти, не спостерігається, незважаючи на здатність *аци*-форми до солеутворення.

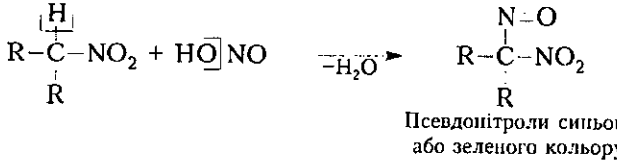
При збільшенні кількості нітрогруп біля одного атома вуглецю кислотність відповідно зростає. Наприклад, $pK_a$ для нітрометану $CH_3NO_2$ і динітрометану $CH_2(NO_2)_2$ становить 10,2 і 4,0 відповідно.

Третинні нітросполуки до таутомерії не здатні.

**4. Реакції з нітритною кислотою.** Первинні і вторинні нітропохідні алканів реагують з $HNO_2$ по-різному. Так, первинні нітроалкани утворюють нітролові кислоти, здатні до таутомерії:

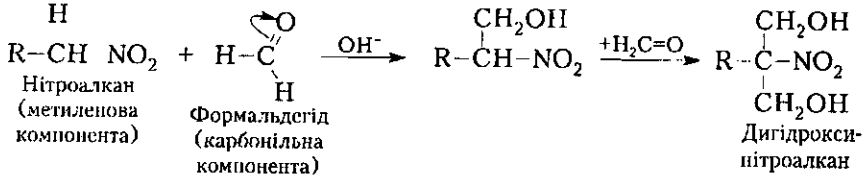



Вторинні нітроалкани утворюють псевдонітроли, які не здатні до таутомерії та характеризуються іншим кольором, ніж солі нітролових кислот:

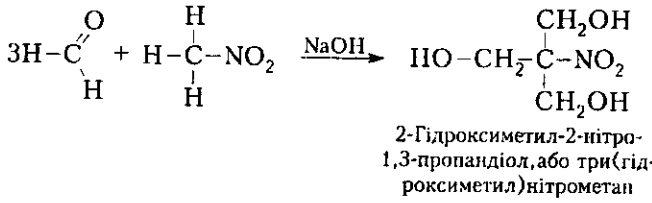



Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують, оскільки в α-положенні нітроалкану відсутні атоми водню. Наведені реакції використовують для визначення нітросполук у відповідній суміші.

**5. Конденсація з альдегідами і кетонами.** Взаємодія нітросполук з карбонільними в лужному або кислому середовищі є по суті альдольною і кротоновою конденсаціями, механізм яких розглянуто у гл. 16.3.2:



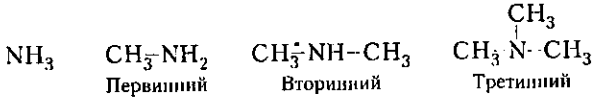

У випадку нітрометану можна послідовно використовувати для конденсації всі три атоми водню:




Третинні нітроалкани з альдегідами і кетонами не взаємодіють.

# Глава 19. Аліфатичні аміни

Аліфатичними амінами називаються похідні алканів, у молекулах яких атоми водню заміщені аміногрупою $-NH_2$. Їх також розглядають як похідні аміаку $NH_3$, в якому атоми водню заміщені алкільними або іншими вуглеводневими залишками. З насичених сполук розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:




За номенклатурою IUPAC назви амінів утворюють приєднанням закінчення *-амін* до назви алкану з цифрою, яка показує положення аміногрупи (табл. 19.1). За раціональною номенклатурою їх розглядають як похідні аміаку. Положення алкільних груп в амінах позначають через букву N, що показує зв'язок алкілу з атомом азоту.

Кількість структурних ізомерів для амінів зростає внаслідок появи варіантів заміщення біля атома азоту. Так, для вуглеводнів брутто-формули $C_4H_{10}$ існує два ізомери, для спиртів брутто-формули $C_4H_9OH$ – чотири, а для амінів $C_4H_{11}N$ – вже вісім.

## 19.1. Методи одержання

**1. Відновлення азотовмісних сполук.** Реакція відновлення нітросполук (гл. 18.3.1) у загальному вигляді така:

$$R{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} R{-}NH_2 + 2H_2O$$

Відновлюються також нітрозосполуки R–NO, алкілгідроксиламіни R–NH–OH, азосполуки R–N=N–R, нітрили R–C≡N та ізонітрили R–N⁺≡C⁻, оксими R–HC=N–OH тощо:



Таблиця 19.1. **Аліфатичні аміни**

| Формула | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | IUPAC | Раціональна |
| $CH_3-NH_2$ | Метанамін | Метиламін |
| $CH_3-CH_2-NH_2$ | Етанамін | Етиламін |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ | 1-Бутанамін | Бутиламін |
| $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{\overset{2}{|}}{CH}}-CH_2-NH_2$ | 2-Метил-1-пропанамін | Ізобутиламін |
| $CH_3-NH-CH_3$ | N-Метиламінометан | Диметиламін |
| $CH_3-NH-CH_2-CH_2-CH_3$ | 1-(N-Метиламіно)пропан | Метилпропіламін |
| $CH_3-NH-\underset{CH_3}{\overset{\overset{|}{}}{CH}}-CH_3$ | 2-(N-Метиламіно)пропан | Метилізопропіламін |
| $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{\overset{|}{}}{N}}-CH_3$ | 1-(N,N-Диметиламіно)-пропан | Диметилпропіламін |
| $CH_3-\underset{C_2H_5}{\overset{\overset{|}{}}{N}}-\underset{CH_3}{\overset{\overset{|}{}}{CH}}-CH_2-CH_3$ | 2-(N-етил,N-метиламіно)-бутан | Метилетил-*втор*-бутиламін |

**2. Алкілювання аміаку (амоноліз алкілгалогенідів або спиртів).** Одним з перших методів алкілювання аміаку за допомогою галогеналканів був *метод А. Гофмана* (1849 р.) – реакція вичерпного метилювання:

$$\ddot{N}H_3 + \overset{\delta+}{C}H_3-\overset{\delta-}{I} \longrightarrow [CH_3-\overset{+}{N}H_3]I^- \overset{+NH_3}{\rightleftharpoons} CH_3-NH_2 + NH_4I$$

$$CH_3-\ddot{N}H_2 + \overset{\delta+}{C}H_3-I \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2]I^- \overset{+NH_3}{\rightleftharpoons} (CH_3)_2NH + NH_4I$$

$$(CH_3)_2\ddot{N}H + \overset{\delta+}{C}H_3-I \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}H]I^- \overset{+NH_3}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3N + NH_4I$$

$$(CH_3)_3\ddot{N} + CH_3-I \longrightarrow \underset{\text{Тетраметил-амоній йодид}}{[(CH_3)_4\overset{+}{N}]I^-}$$

Для одержання первинних амінів за Гофманом необхідно застосовувати надлишок аміаку, інакше переважатимуть у реакційній суміші вторинні та третинні аміни. Реакція алкілювання аміаку, або амоноліз алкілгалогенідів, відбувається за $S_N2$-механізмом (гл. 13.1.3.1).

У промисловості аміак або аміни алкілюють спиртами при 450°C у присутності $Al_2O_3$. При цьому утворюються первинні, вторинні або третинні аміни залежно від умов процесу:



$$NH_3 + CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{450^\circ C} CH_3-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH} (CH_3)_3N$$

**3. Відновлювальне амінування.** Аміни одержують з альдегідів і кетонів під дією аміаку та водню в присутності каталізатора:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{H}{C}} + NH_3 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Етаніміи}}{CH_3-CH=NH} \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3-CH_2-NH_2$$

При використанні аміаку завжди утворюються первинні аміни. Для синтезу вторинних амінів замість аміаку необхідно застосовувати моноалкіламіни $R-NH_2$, а для синтезу третинних – діалкіламіни $R_2NH$:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + C_2H_5-NH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\overset{\overset{N-C_2H_5}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} \underset{\text{Етилізопропіламін}}{CH_3-\overset{\overset{NH-C_2H_5}{|}}{CH}-CH_3}$$

**4. Одержання з амідів кислот (перегрупування амідів за А. Гофманом, 1881 р.).** При дії гіпобромітів або гіпохлоритів калію або натрію (розчини брому або хлору в лугах) на аміди кислот утворюються первинні аміни:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{NH_2}{C}} \xrightarrow{KBrO(Br_2 + KOH)} R-NH_2 + CO_2$$

Механізм розщеплення амідів за Гофманом виглядає так:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}-H \xrightarrow[KOH]{Br_2} \underset{\text{N-Бромамід}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}-Br} \xrightarrow[-H_2O]{\overset{+}{K}OH^-} \underset{\text{Сіль}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{\ddot{N}}\cdot K^+} \xrightarrow[T^\circ C]{-KBr}$$

Амід

$$\longrightarrow \underset{\text{Ацилнітрен з електронно-дефіцитним атомом азоту}}{\boxed{R:}\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}:} \longrightarrow \underset{\text{Ізоціанат}}{R-\ddot{N}=C=O} \xrightarrow[\text{Легко}]{+H_2O} R-NH_2 + CO_2$$

Аміди кислот у лужному середовищі легко галогенуються, а N-галогенаміди внаслідок нестабільності перетворюються у відповідні солі калію. При нагріванні останні відщеплюють бромід калію, внаслідок чого виникає активна проміжна частинка ацилнітрен. Реакційноздатний ацилнітрен швидко перегруповується до ізоціанату завдяки алкідному 1,2-переміщенню нуклеофільного алкілу R з парою електронів до електронно-дефіцитного атома азоту, оскільки біля нього розташований лише секстет електронів. При цьому пара електронів від азоту утворює π-зв'язок з атомом вуглецю.

Одержаний ізоціанат за умов реакції легко гідролізується до кінцевого аміну.

## 19.2. Фізичні властивості

Алкіламіни – це гази або рідини. Середні аміни мають неприємний запах, що нагадує запах гнилої риби. Вищі аміни не мають запаху. Температура кипіння або плавлення первинних амінів вища, ніж вторинних і третинних, для сполук з приблизно однаковою молекулярною масою. Це пояснюється існуванням для амінів водневих зв'язків, слабкіших порівняно із спиртами, оскільки O–H-зв'язок полярніший, ніж зв'язок N–H.

Аліфатичні аміни аналогічно аміаку мають пірамідальну будову, й атом азоту розташований у вершині піраміди (рис. 2.28). Кути між зв'язками C–N–C складають приблизно 106–108°. Для третинних амінів можлива поява енантіомерії. При цьому роль четвертого замісника при хіральному атомі азоту виконує його $sp^3$-гібридна орбіталь з *n*-електронами. Спостерігати оптичну активність таких енантіомерів складно внаслідок швидкої інверсії тетраедричної конфігурації одна в одну (приблизно $2 \times 10^{11}$ коливань за секунду) (гл. 4.2), і вона існує тільки при громіздких замісниках R біля атома азоту:




В УФ-спектрах аліфатичних амінів проявляються поглинання при 190–210 нм ($n \rightarrow \sigma^*$-переходи *n*-електронів атома азоту) ( табл. 7.2).

ІЧ-спектроскопія дає більшу інформацію. Так, смуги, що відповідають $\nu_{N-H}$ первинних і вторинних амінів, спостерігаються при 3500–3350 $см^{-1}$, а смуги для $\nu_{C-N}$ вторинних і третинних – при 1250–1180 $см^{-1}$ (табл. 7.3). Крім того, на проявлення $NH_2$-груп впливають міжмолекулярні водневі зв'язки аналогічно спиртам.

У спектрах ПМР хімічний зсув протонів $NH_2$-групи знаходиться в ділянці 1,0–5,0 м.ч. (табл. 7.4).

## 19.3. Хімічні властивості

Хімічні властивості амінів визначаються аміногрупою, азот якої містить пару неподілених електронів. Тому для амінів у першу чергу характерні основні властивості і нуклеофільна реакційна здатність.

**1. Основні властивості.** Аліфатичні аміни вважаються сильними основами. Так, їх водні розчини мають лужну реакцію завдяки утворенню гідроксид-іона при взаємодії з молекулою води:

$$R{-}NH_2 + HOH \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$



Реакцією амінів з мінеральними кислотами одержують відповідні солі амонію:

$$R{-}NH_2 + HCl \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}H_3 \cdot Cl^-$$

Хлористий алкіламоній

Основність аліфатичних амінів вища, ніж аміаку, внаслідок позитивного +*I*-ефекту алкільних груп, що збільшує електронну густину на атомі азоту. Завдяки цьому його електронна пара отримує додаткову енергію і міцніше зв'язує протон кислоти.

Вважають також, що збільшення основності в послідовності від аміаку до третинних амінів відбувається внаслідок згаданого донорного впливу алкільних груп на делокалізацію позитивного заряду на атомі азоту в алкілкатіонах. Це стабілізує алкілкатіони амонію аналогічно стабілізації карбокатіона (гл. 5.1.1).

У неводних розчинниках сила основності амінів зростає від первинних до третинних:

$$H{-}\ddot{N}{-}H < CH_3{\rightarrow}\ddot{N}{-}H < CH_3{\rightarrow}\ddot{N}{\leftarrow}CH_3 < CH_3{\rightarrow}\ddot{N}{\leftarrow}CH_3$$

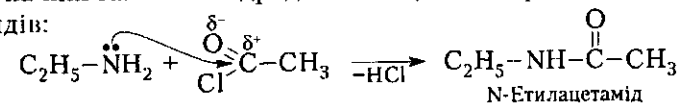
(H; H; H; $CH_3$)

Але у водних розчинах основність третинних амінів знижується порівняно з вторинними. Таке зниження основності пов'язують з просторовими утрудненнями, що виникають при сольватаційній взаємодії амінів з полярними молекулами води. Утворення сольватної оболонки відбувається завдяки водневим зв'язкам між атомами водню аміну і кисню води. Наявність такої сольватної оболонки сприяє стабільності алкілкатіонів (зниження їх вільної ентальпії). Тому стійкість триалкілкатіона $R_3NH^+$ менша, ніж алкіл- та діалкілкатіонів.

Загалом на основність амінів впливають як електронні, так і сольватаційні (дія розчинника) ефекти.

**2. Реакції алкілювання.** Як сильні нуклеофіли аміни легко взаємодіють з електрофільними реагентами в реакціях алкілювання (див. реакцію вичерпного метилювання Гофмана). Крім алкілгалогенідів і спиртів як алкілюючі агенти застосовують діалкілсульфати $(RO)_2SO_2$, алкілсульфати $RO{-}SO_2OH$, стери R–O–R, епоксиди  .

**3. Реакції ацилювання.** Первинні і вторинні аміни ацилюються при дії на них галогенангідридів кислот, безпосередньо кислот або їх ангідридів:




N-Етилацетамід

або $CH_3-NH-CH_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{-CH_3COOH} CH_3-N(CH_3)-C(=O)-CH_3$

N,N-Диметилацетамід

Третинні аміни карбоновими кислотами та їх ангідридами не ацилюються.

**4. Взаємодія з нітритною кислотою.** За взаємодією з нітритною кислотою розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни.

*Первинні аміни* в основному утворюють спирти (метил- і етиламіни тільки спирти):

$$R-NH_2 + HNO_2 \rightarrow R-OH + N_2 + H_2O$$

Механізм реакції (гл. 33.1) такий. Нітритна кислота, як нестійка сполука, добувається з нітритів *in status nascendi* при дії на них сильніших мінеральних кислот (HCl, $H_2SO_4$). При цьому суттєво збільшується електрофільна властивість нітритної кислоти:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

У результаті взаємодії $HNO_2$ з протоном виникає протонована кислота, яка розкладається на нітрозоній-катіон і воду. Нітрозоній-катіон реагує з іншою молекулою $HNO_2$ й утворює триоксид діазоту $N_2O_3$, який вважається діазотуючим агентом реакції діазотування, внаслідок більшої електронної густини на атомах азоту:

> ***Діазотування — утворення діазосполук при дії нітрозуючих (діазотуючих) агентів на первинні аміни.***

$H^+ + H-O-N=O \rightleftharpoons H-\overset{+}{O}(H)-N=O \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{N}=O$

Протонована кислота; Нітрозоній-катіон

$\overset{+}{N}=O + H-O-NO \rightleftharpoons H^+ + O=N-O-\overset{\delta+}{N}=O$

З первинним аміном цей діазотуючий агент реагує з появою нітрозоаміну, який у кислому середовищі ізомеризується в діазогідрат (діазогідроксид):

$CH_3-CH_2-NH_2 + O=N-O-N=O \rightleftharpoons CH_3-CH_2-NH-N=O + H-O-N=O$

N-Нітрозоетиламін

$CH_3-CH_2-NH-N=O \overset{\text{Таутомерія}}{\rightleftharpoons} CH_3-CH_2-N=N-OH$

Етилдіазогідрат

У результаті послідовних перетворень останнього виникає нестабільний діазоній-катіон, що під дією електронодонорного алкілу легко розкладається на карбокатіон і молекулярний азот:



$CH_3-CH_2-N=N-O-H \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-CH_2-N=N-\overset{+}{O}H_2 \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3-CH_2-\overset{+}{N}=N$

Етилнітрен

$\rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2 + N_2$

Етилдіазоній-катіон

$CH_3-\overset{+}{C}H_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{+}{O}(H)-H \xrightarrow{-H^+} CH_3-CH_2-OH$

Оксонієвий катіон; Спирт

Починаючи з пропіламіну в реакціях діазотування первинних амінів крім спирту одержують алкени, стери, діазоалкани тощо. Так, при дії нітритної кислоти на бутиламін $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ спостерігається суміш бутилового спирту $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (25%), *втор*-бутилового спирту $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ (13%), 1-бутену $CH_2=CHCH_2CH_3$ і 2-бутену $CH_3CH=CHCH_3$ (37%), бутилхлориду $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (5%) і *втор*-бутилхлориду $CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$ (3%). Це пояснюється можливими маршрутами перетворення бутил-катіона, який виникає, з відповідного бутилдіазоній-катіона в процесі його ізомеризації, взаємодії з молекулами води або інших реагентів.

*Вторинні аміни* в наведених умовах утворюють нітрозоаміни за аналогічним механізмом:

$CH_3-\ddot{N}H-CH_3 + HO-\overset{\delta+}{N}O \rightleftharpoons CH_3-N(CH_3)-N=O + H_2O$

N-Нітрозодиметиламін

Реакція зупиняється на стадії одержання нітрозопохідної, оскільки біля амінного атома азоту не існує водню, здатного до таутомерної ізомеризації в діазогідрат.

*Третинні аміни* при кімнатній температурі з нітритною кислотою не взаємодіють.

**5. Реакції відщеплення для четвертинних солей амонію** (*відщеплення за А. Гофманом*, 1881 р.)

Четвертинні солі амонію є продуктами максимального алкілювання амінів. При дії слабких лугів (вологого оксиду срібла або гідроксиду барію) вони перетворюються у відповідні гідроксиди амонію, які є сильними основами, на рівні основності гідроксидів калію або натрію:

$2R_4\overset{+}{N}\cdot Cl^- \xrightarrow[+H_2O]{+Ag_2O} 2R_4\overset{+}{N}\cdot OH^- + 2AgCl$

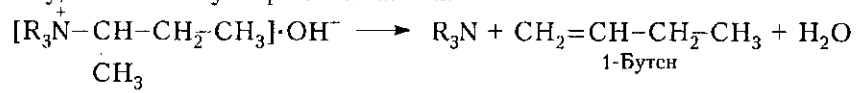
Гідроксид тетралкіламонію

При кип'ятінні такі гідроксиди амонію поступово розкладаються на третинні аміни і спирти або алкени (А. Гофман, 1881 р.):

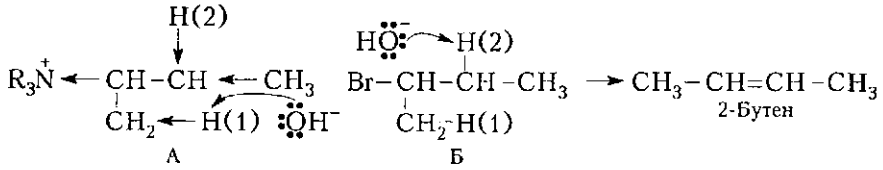
$(C_2H_5)_4\overset{+}{N}\cdot OH^- \longrightarrow (C_2H_5)_3N + CH_3CH_2OH$ або $CH_2=CH_2 + H_2O$

Тетраетил-амонійгідроксид

Чим довший і розгалуженіший алкіл, розміщений біля атома азоту, тим легше утворюється алкен:



На відміну від реакції відщеплення (елімінування) за правилом Зайцева (гл. 13.1.3.4), відщеплення за Гофманом відбувається з утворенням алкену з мінімальною кількістю алкільних груп при >C=C< (найменш розгалуженого алкену). Це пояснюється різним електронним впливом замісників (галогену у випадку правила Зайцева і триалкіламонієвого катіона у випадку правила Гофмана) на природу перехідного стану та кислотність елімінуючих атомів водню. Так, для сполуки А під впливом групи $-R_3\overset{+}{N}$ з сильним $-I$-ефектом спостерігається більша кислотність атома водню H(1), ніж атома H(2), для якого існує часткова донорна компенсація цієї кислотності $CH_3$-групою:

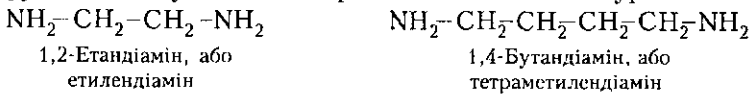


Тому кисліший водень H(1) легше відщеплюється під дією основи з утворенням 1-бутену.

Для сполуки Б кислотність атомів водню H(1) і H(2) приблизно однакова, оскільки атом брому не проявляє значного $-I$-ефекту. Тому енергетично вигідніше атакувати основою $OH^-$ атом водню H(2), ніж H(1), з утворенням у перехідному стані часткової алкенової будови, на яку стабілізуюче впливають алкільні замісники. Кінцевим продуктом реакції при цьому є 2-бутен.

## 19.4. Аліфатичні діаміни

Аміни, що містять у молекулі дві аміногрупи, називаються діамінами. Назва їх за номенклатурою IUPAC складається з назви вуглеводню (найчастіше алкану) і закінчення – *діамін*. Локанти показують положення $NH_2$-груп. Застосовується також раціональна номенклатура:

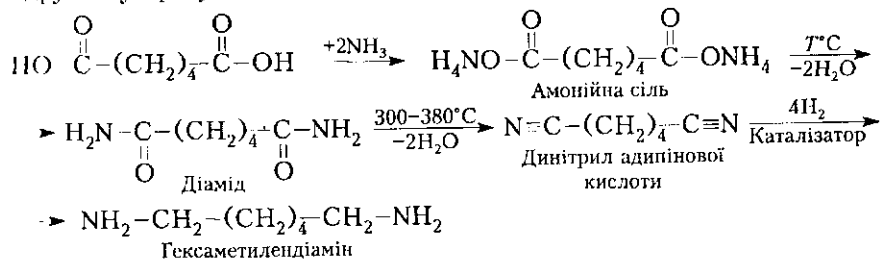


Діаміни одержують у принципі тими самими методами, що і моноаміни. Діаміни з малою молекулярною масою розчинні у воді, і їх основні властивості сильніші, ніж моноамінів.

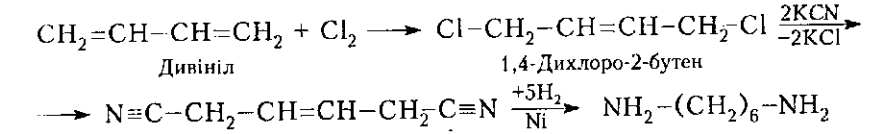


У хімічному відношенні аліфатичні діаміни подібні до первинних амінів.

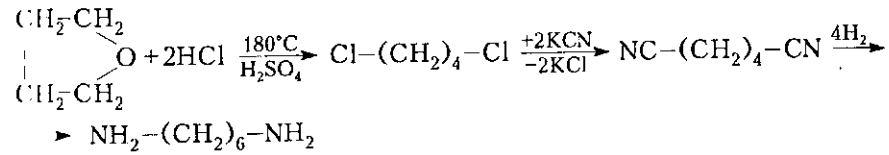
Широке застосування отримав гексаметилендіамін (ГМДА), який у промисловості добувають з адипінової кислоти. Спочатку з останньої дією аміаку одержують амонійну сіль, яку за допомогою сухої перегонки (без доступу повітря) переводять у діамід. Збільшуючи температуру процесу, з діаміду при дегідратації одержують динітрил адипінової кислоти, який гідрують у присутності каталізатора до гексаметилендіаміну:



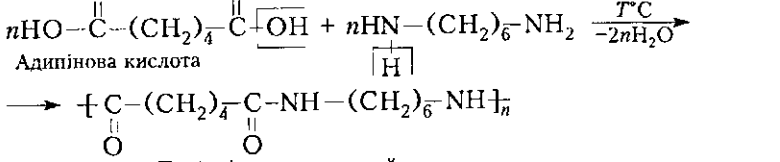
Існує старіший метод добування гексаметилендіаміну з дивінілу. Спочатку хлорують дивініл в 1,4-положення. Продукт хлорування 1,4-дихлоро-2-бутен взаємодіє з ціанідом калію з утворенням ненасиченого динітрилу, якого далі каталітичним гідруванням переводять у відповідний діамін:



Гексаметилендіамін синтезують ще з тетрагідрофурану:



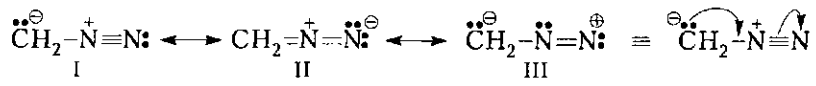
На основі ГМДА одержують поліаміди і синтетичне волокно найлон за допомогою реакції поліконденсації (гл. 39.2.5):



## 19.5. Аліфатичні діазосполуки

Діазосполуками називають такі, молекули яких містять діазо- $=N_2(=\overset{+}{N}=\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{N}}:)$ або діазонієву групу $-\overset{+}{N}_2(-\overset{+}{N}\equiv N\ )$.

Аліфатичні діазосполуки нестійкі (гл. 19.3(4)) на відміну від ароматичних (гл. 33) і здебільшого розкладаються з виділенням молекулярного азоту. Найпростіший представник діазоалканів – діазометан $CH_2N_2$. На підставі електронографії встановлено, що будова діазометану (рис. 19.1) відповідає спряженій системі зв'язків:



або $\overset{\delta^-}{CH_2}\cdots\overset{\delta^+}{N}\equiv\overset{\delta'^-}{N}$ (0,134 нм; 0,113 нм) $\delta^- > \delta'^-$

Вважають, що негативний заряд розосереджений по двох крайніх атомах вуглецю та азоту. Зв'язок між атомами азоту проміжний між подвійним і потрійним. Зв'язок між атомами азоту і вуглецю проміжний між одинарним і подвійним. Внесок резонансної структури I переважаючий, а структури III мінімальний. Часто для зручності користуються структурою II, хоча слід було б користуватися структурою I: $\overset{\ominus}{CH_2}-\overset{+}{N}\equiv N$.

Діазометан (газ з температурою кипіння –23°С) характеризується значною реакційною здатністю і широко використовується в органічному синтезі як метилюючий агент.

Діазометан уперше був відкритий Г. Пехманом (1894 р.) при дії гідразину на хлороформ у лужному середовищі:

$$NH_2-NH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \longrightarrow \overset{\ominus}{CH_2}-\overset{+}{N}\equiv N + 3NaCl + 3H_2O$$

Найкраще одержувати діазометан з похідних алкіламінів, що містять в α-положенні до аміногрупи акцепторні замісники з негативним

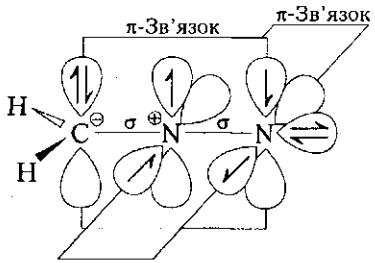
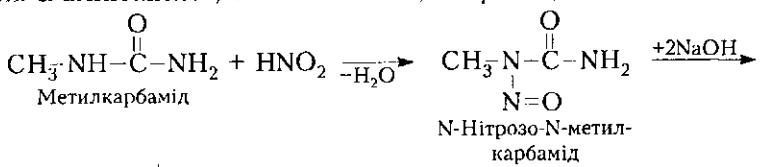
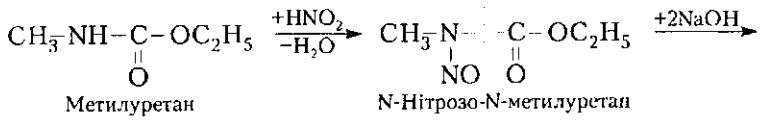



Рис. 19.1. Електронна структура діазометану.

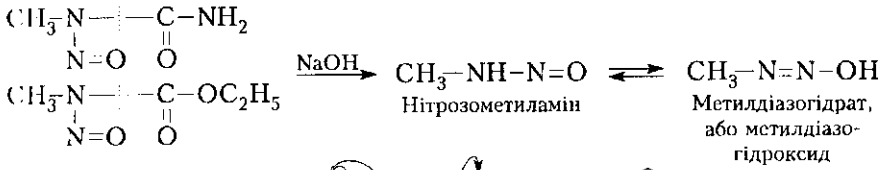


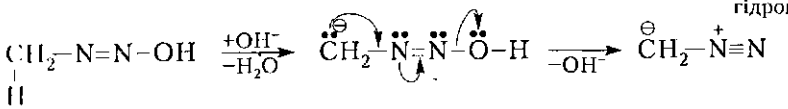
*I*-ефектом на зразок алкілкарбаміду (алкілсечовини), алкілуретанів, естерів α-амінокислот, α-амінокетонів, наприклад:



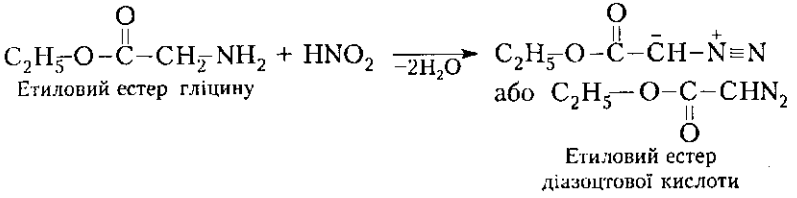

Наведені реакції відбуваються за однаковим механізмом, який полягає в тому, що в лужному середовищі обидві нітрозопохідні розкладаються на один нітрозометиламін, здатний до таутомерії з утворенням нестійкого метилдіазогідрату. Останній під дією акцепторної азогрупи –N=N– у присутності основи ($OH^-$) дає діазометан:



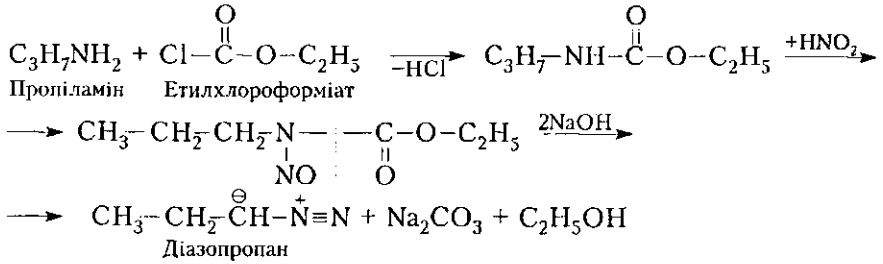
Механізм діазотування докладно розглянутий у гл. 19.3(4) і 33.1.

На відміну від амінокислот (гл. 23.2), естери α-амінокислот під дією нітритної кислоти утворюють відносно стійкі діазосполуки:

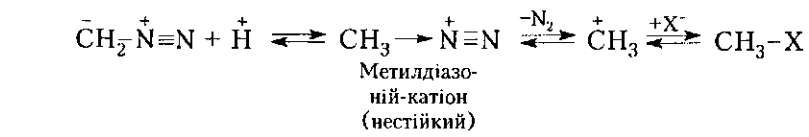



Часто для одержання діазоалканів з алкіламінів їх попередньо ацилюють, потім діазотують і наприкінці відщеплюють ацильну складову. Наприклад, пропіламін легко ацилюється за допомогою алкілхлороформіатів. При взаємодії з нітритною кислотою ацильований

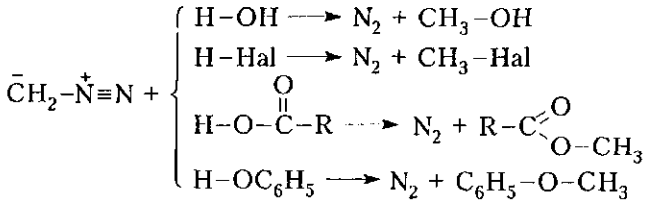
пропіламін дає нітрозопохідну. Остання в лужному середовищі при відщепленні ацильної групи у вигляді спирту та вуглекислого газу утворює діазопропан:



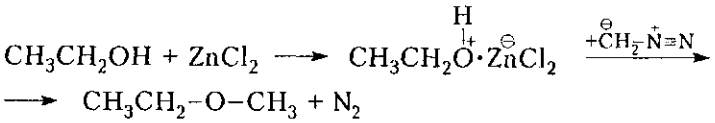

**Хімічні властивості.** Діазоалкани є сильними основами і С-нуклеофілами. Як основи вони легко взаємодіють з протоповмісними сполуками H–X з рухливим атомом водню за схемою:




Реакції такого типу називаються метилюванням органічних сполук діазометаном і легко проходять для води, галогеноводнів, карбонових кислот, фенолів, деяких енолів та амінів:

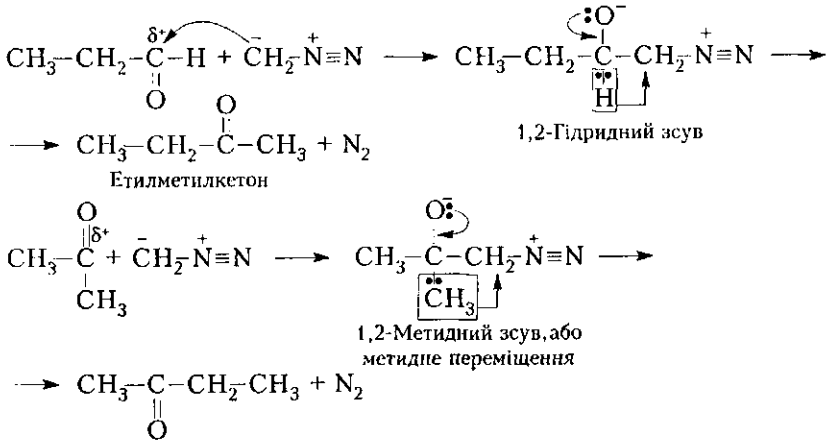


Аліфатичні спирти алкілюються тільки після попередньої каталітичної активації кислотами Льюїса. Збільшення кислотності спирту при цьому відбувається внаслідок акцепторної дії атомів цинку або бору при добудові свого октету:



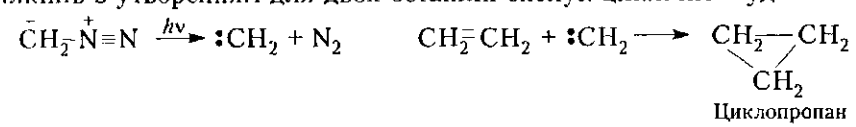
Як нуклеофіли, діазоалкани реагують з такими карбонільними сполуками, як альдегіди, кетони, галогенангідриди тощо:





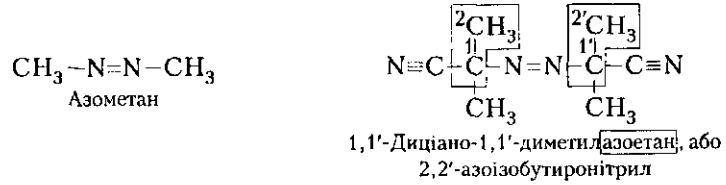

З альдегідами діазометан реагує з гідридним переміщенням, у результаті чого одержують кетони. У свою чергу, з кетонами відбувається метидне переміщення з утворенням іншого кетону, часто суміші кетонів.

Крім того, діазометан при нагріванні або опромінюванні здатний розкладатися до карбену $:CH_2$ (гл. 5.1.3), який може легко проникати по зв'язках C–H, O–H або C=C, C≡C для неполяризованих алкенів і алкінів з утворенням для двох останніх сполук циклічної будови:

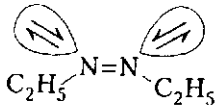



## 19.6. Аліфатичні азосполуки

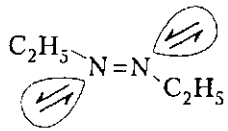
Азосполуками називаються сполуки загальної формули R–N=N–R, що містять азогрупу –N=N–, сполучену з двома вуглеводневими залишками. Назва азосполук утворюється від назви відповідного алкану і префікса *азо-*:




Для азосполук характерна геометрична ізомерія з використанням префіксів *син-* (аналог *цис-*) і *анти-* (аналог *транс-*) (гл. 4.3):

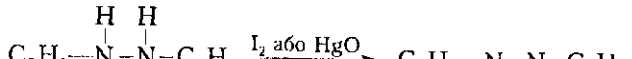


*син*-Азоетан



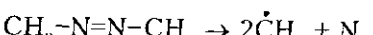
*анти*-Азоетан

Азоалкани отримують м'яким окисненням алкільних похідних гідразину:




Азоетан

На відміну від ароматичних (гл. 33) аліфатичні азосполуки нестабільні і при зберіганні або нагріванні розкладаються за радикальним механізмом:



Виходячи з цього, сполуки на зразок азоізобутиронітрилу використовують як радикальні ініціатори полімеризації та *порофори* (пороутворювачі) для одержання газонаповнених пластмас.

# Глава 20. Сірковмісні сполуки

Сірка (сульфур) є аналогом кисню й утворює з вуглецем подібні сполуки. Відомо, що сірка відрізняється від кисню меншою електронегативністю і здатністю до зміни валентності внаслідок участі 3*d*-атомних орбіталей в утворенні хімічного зв'язку. До органічних сірковмісних (сульфуровмісних) сполук, що мають зв'язок C–S, відносять тіоли R–SH, сульфіди R–S–R, сульфокислоти R–$SO_2$–OH та їх похідні. Відомі також сіркоорганічні сполуки із подвійним зв'язком C=S (тіокарбонільні сполуки, тіокислоти). Але тіокарбонільні сполуки з π-зв'язком C=S здебільшого нестійкі, характеризуються високою реакційною здатністю внаслідок недостатньо ефективної взаємодії (перекривання) 2*p*-атомних орбіталей вуглецю і 3*p*-атомних орбіталей сірки.

## 20.1. Тіоли

Тіолами (тіоспиртами, меркаптанами) називаються сполуки загальної формули R–SH (аналоги спиртів). Їх розглядають як похідні сірководню $H_2S$, в якому один атом водню заміщений вуглеводневим залишком.

За номенклатурою IUPAC назву тіолів утворюють при додаванні закінчення *-тіол* до назви алкану у випадку, якщо –SH – головна група. Якщо –SH-група не головна, застосовують префікс *меркапто-*. Наприклад, $CH_3$–$CH_2$–SH – етантіол, а HS–$CH_2$–COOH – меркаптооцтова, або меркаптоетанова, кислота. За раціональною номенклатурою тіоли називаються меркаптанами, але такі назви не рекомендовані правилами IUPAC, незважаючи на їх практичне поширення:



Метантіол (метилмеркаптан)



Етантіол (етилмеркаптан)



2-Метилбутантіол



1,2-Етандитіол

### 20.1.1. Методи одержання

Тіоли синтезують реакцією алкілювання сірководню та його кислих солей (гідросульфідів) за допомогою галогеналканів або спиртів. Реакція проходить за механізмом $S_N2$ (гл. 13.1.3.1):

$$\overset{\delta+}{C_2H_5I} + \underset{\text{Гідросульфід калію}}{K\ddot{S}H} \longrightarrow C_2H_5SH + KI$$

$$C_2H_5OH + H_2S \xrightarrow[ThO_2]{400^\circ C} C_2H_5SH + H_2O$$

Для синтезу тіолів, особливо третинних, які добути за допомогою галогеналканів неможливо, застосовують реактиви Гріньяра:

$$(CH_3)_3CMgBr + S(S_8) \longrightarrow (CH_3)_3CSMgBr \xrightarrow[H^+]{+H_2O} \underset{\text{2-Метил-2-пропантіол}}{(CH_3)_3C-SH} + Mg(OH)Br$$

Крім того, аналогічно спиртам (гл. 10.3.1(4)) третинні тіоли одержують за допомогою приєднання сірководню до відповідних алкенів у присутності кислот для рідкої фази або $Al_2O_3$ для газової:

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H_2S \xrightarrow[H^+]{200^\circ C} (CH_3)_3C-SH$$

### 20.1.2. Фізичні і хімічні властивості

Тіоли – це, як правило, рідини з неприємним запахом. Зв'язок S–H менш полярний, ніж O–H, тому водневі зв'язки для них слабкіші порівняно із спиртами.

Електронна система атома сірки рухливіша, ніж кисню. Крім того, *електронодонорні (нуклеофільні) властивості* сірки вищі, ніж кисню, внаслідок зростання атомного радіуса і віддалення електронів від ядра. Тому реакційна здатність тіолів визначається іонізацією S–H-зв'язку та нуклеофільними властивостями атома сірки.

**1. Кислотність тіолів.** Кислотність тіолів (S–H-кислот) на 4–5 порядків вища, ніж алканолів. Так, $pK_a$ для стантіолу $C_2H_5SH$ складає 10,6, а для $C_2H_5OH$ – 15,8. Підвищення кислотності тіолів, незважаючи на зменшення полярності зв'язку S–H, найімовірніше пов'язано зі зростаючою стійкістю тіолят-іона $RS^-$, в якому делокалізація заряду відбувається за допомогою вакантних *d*-АО сірки.

З лугами тіоли на відміну від спиртів утворюють солі – тіоляти (меркаптиди):

$$C_2H_5SH + NaOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{Етантіолят натрію}\\ \text{(етилмеркаптид}\\ \text{натрію)}}}{C_2H_5SNa} + H_2O$$



**2. Окиснення тіолів.** На відміну від спиртів тіоли легко окиснюються до діалкілдисульфідів або сульфокислот залежно від природи окисника:

$$C_2H_5SH \xrightarrow[\text{Слабкий окисник}]{[O] \text{ або } I_2} \underset{\text{Діетилдисульфід}}{C_2H_5-S-S-C_2H_5} + H_2O \text{ або } HI$$

$$C_2H_5SH \xrightarrow[\text{Сильний окисник}]{[O]-KMnO_4 \text{ або } HNO_3} \underset{\text{Етансульфокислота}}{C_2H_5-SO_2OH}$$

**3. Естерифікація тіолів.** Аналогічно спиртам тіоли ацилюються відповідними реагентами (ацилгалогенідами і карбоновими кислотами):

$$C_2H_5SH + \underset{Cl}{\overset{O}{\gtrless}}C-CH_3 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Етилтіоацетат}}{C_2H_5-S-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

**4. Алкілювання тіолів** (гл. 20.2.1). Слід відзначити, що тіоли здатні легко відщеплювати атом водню під дією активного радикала (передача ланцюга) з утворенням малоактивного алкілсульфенільного (тіїльного) радикала:

$$C_2H_5SH + \underset{\substack{\text{Активний}\\ \text{радикал}}}{\dot{R}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Неактивний}\\ \text{радикал}}}{C_2H_5S^\bullet} + R-H$$

На цьому принципі засноване застосування тіолів (додецилмеркаптану $C_{12}H_{25}SH$) для регулювання молекулярних мас синтетичних каучуків та інших полімерів. При передачі ланцюга утворюється малоактивний тіїльний радикал $RS^\bullet$, і процес зростання полімерного ланцюга (полімеризації) припиняється.

Крім того, тіоли додаються до природного газу як одоранти (від лат. *odoratio* – запах) з метою виявлення витоку газу в газопровідних мережах. Відомо, що людина здатна виявити запах тіолів у повітрі вже при кількостях однієї частини метантіолу на $5 \cdot 10^{10}$ частин повітря.

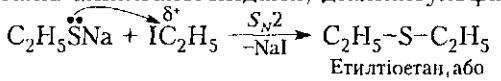
## 20.2. Сульфіди

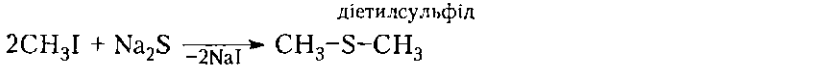
Сульфідами (тіоетерами) називаються похідні $H_2S$, в яких обидва атоми водню заміщені вуглеводневими залишками (аналоги кисневмісних етерів). За номенклатурою IUPAC їх розглядають як алкани з префіксом *алкілтіо-* (RS–). За раціональною номенклатурою до назви алкілів додається закінчення *-сульфід*:

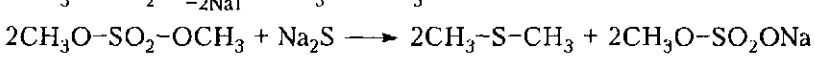
| | |
|---|---|
| $CH_3-S-CH_3$ | Метилтіометан, або диметилсульфід |
| $CH_3-S-C_2H_5$ | Метилтіоетан, або метилетилсульфід |
| $CH_3-S-CH_2-CH_2-CH_3$ | 1-Метилтіопропан, або метилпропілсульфід |
| $CH_3-S-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | 2-Метилтіопропан, або метилізопропілсульфід |

### 20.2.1. Методи одержання

Сульфіди синтезують при алкілюванні тіолятів і сульфідів лужних металів алкілгалогенідами, діалкілсульфатами (гл. 13.1.3.1):



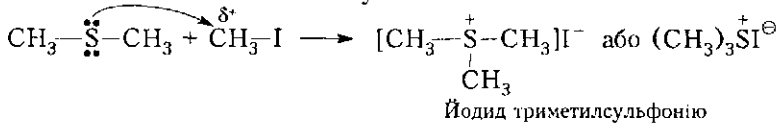



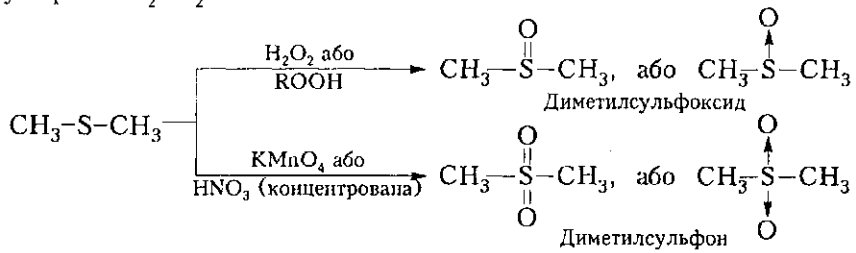

### 20.2.2. Фізичні і хімічні властивості

Температура кипіння сульфідів вища, ніж етерів. Вони нерозчинні у воді і проявляють сильні електронодонорні (нуклеофільні) властивості, але слабкі основні і з кислотами практично не реагують, тобто сили основності і нуклеофільності не збігаються. При цьому атом сірки виявляє малу спорідненість до протона, але значну – до атомів з високою поляризовністю. Дану відмінність пов'язують з різним впливом поляризовності зовнішніх електронних оболонок на характер їх взаємодії з протоном або електрофілом, частинками, які суттєво відрізняються розмірами.

**1. Утворення сульфонієвих (тіонієвих) солей.** Сульфонієві солі легко добути при взаємодії сульфіду з алкілгалогенідом і на відміну від аналогічних оксонієвих сполук стабільніші:




**2. Окиснення сульфідів.** Залежно від природи окисника та умов процесу окиснення сульфідів відбувається до сульфоксидів $R_2SO$ або сульфонів $R_2SO_2$:




Сульфони стабільніші, ніж сульфоксиди. Останні відносно легко окиснюються до сульфонів і відновлюються до сульфідів.

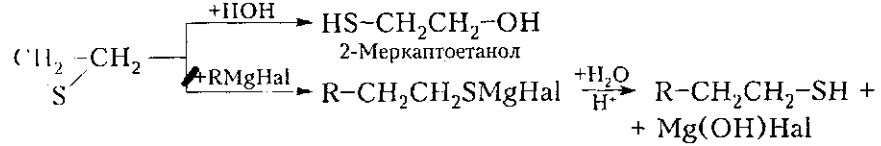


Диметилсульфоксид застосовується як сильний біполярний апротонний розчинник, що розчиняє навіть деякі неорганічні сполуки завдяки сольватації іонів.

*Епісульфіди.* Епісульфіди, або циклічні сульфіди (аналоги органічних оксидів), проявляють високу реакційну здатність, що дозволяє розширити можливості синтезу сірковмісних сполук. Найпростіший представник таких сполук епісульфід етилену одержують з оксиду етилену і тіоціанату калію:




При розщепленні епісульфідного циклу в реакціях заміщення за нуклеофільним механізмом утворюються різноманітні похідні тіолів, наприклад:




### 20.3. Сульфокислоти

Сульфокислотами називають похідні алканів, в яких атом водню заміщений залишком сульфатної кислоти – сульфогрупою $-SO_3H$ ($-SO_2OH$). За номенклатурою IUPAC їх називають за алканом із закінченням *-сульфонова кислота*, або *-сульфокислота*:

| | |
|---|---|
| $CH_3-SO_2OH$ | Метансульфонова (метансульфокислота) |
| $CH_3-CH_2-SO_2OH$ | Етансульфонова (етансульфокислота) |
| $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-SO_2OH$ | 2-Бутансульфонова (2-бутансульфокислота) |

Сульфокислоти, подібно до карбонових, утворюють такі основні похідні:

| | |
|---|---|
| $CH_3-SO_2-Cl$ | Хлорангідрид метансульфокислоти (метансульфонілхлорид) |
| $CH_3-SO_2ONa$ | Натрієва сіль метансульфокислоти (метансульфат натрію) |
| $CH_3-SO_2-OC_2H_5$ | Етиловий естер метансульфокислоти (етилметансульфонат) |
| $CH_3-SO_2-NH_2$ | Амід метансульфокислоти (метансульфонамід) |

Не слід плутати названі сульфокислоти, для яких атом вуглецю сполучений безпосередньо з сіркою, з естерами сульфатної кислоти (гл. 15.1.1), для яких сірка сполучена з атомом кисню:

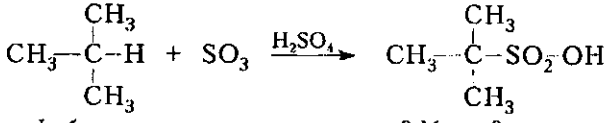
| | |
|---|---|
| $R-O-SO_2-OH$ | Моноалкіловий естер сульфатної кислоти (алкілсульфатна кислота, або моноалкілсульфат) |
| $RO-SO_2-OR$ | Діалкіловий естер сульфатної кислоти (діалкілсульфат) |

### 20.3.1. Методи одержання

**1. Сульфохлорування, сульфоокиснення алканів** описано в гл. 9.4.1.3.

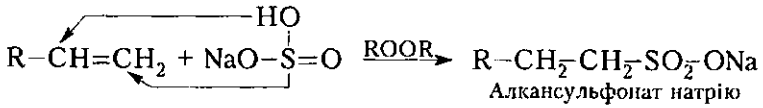
**2. Окиснення тіолів** наведено в гл. 20.1.2.

**3. Сульфування сульфатною кислотою (олеумом).** Пряма дія сульфатної кислоти або олеуму на алкани лінійної будови (гл. 9.4.1.3) при нагріванні супроводжується, поряд із сульфуванням, окисненням вуглеводневого ланцюга. Тільки алкани з розгалуженою будовою здатні деякою мірою сульфуватись прямою дією олеуму при нагріванні:




Ізобутан — 2-Метил-2-пропансульфокислота

**4. Приєднання гідросульфітів до алкенів.** У присутності пероксидних сполук приєднання гідросульфітів до алкенів відбувається всупереч правилу Марковникова:



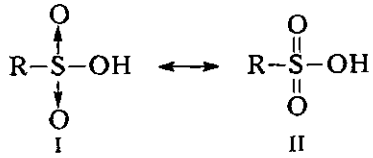

Алкансульфонат натрію

### 20.3.2. Фізичні і хімічні властивості

Алкансульфокислоти – це головним чином гігроскопічні кристалічні речовини, які розчиняються у воді. Як кислоти за силою вони наближаються до сульфатної і значно переважають карбонові кислоти. У водних розчинах вони повністю іонізовані.

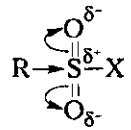
Сульфогрупа згідно з октетною теорією містить два ковалентних і два семіполярних зв'язки і позначається структурою I:






I II

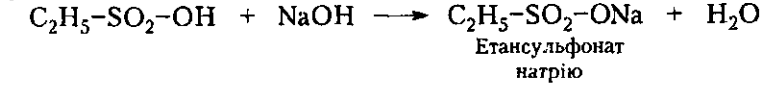
Застосовується також структура II, оскільки для атома сірки існують вільні 3*d*-орбіталі, на яких можуть розміщуватися додаткові електрони інших атомів, наприклад кисню. При цьому утворюються зв'язки на зразок р-зв'язку з відповідною полярністю $^{\delta+}S=O^{\delta-}$:




Вважають, що реальна будова сульфогрупи відповідає проміжному стану між двома граничними структурами I, II.

Крім того, групі $SO_2$ властивий сильний електроноакцепторний характер (*–I* і *–M*-ефекти).

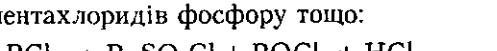
**1. Утворення солей сульфокислот (сульфонатів).** Сульфокислоти з лужними і лужноземельними металами, їх оксидами і гідроксидами утворюють солі:




Етансульфонат натрію

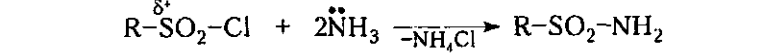
Сульфонати вуглеводневих фракцій $C_{14}-C_{18}$ застосовуються як поверхнево-активні речовини: мило, емульгатори, миючі засоби.

**2. Утворення сульфонілхлоридів.** Сульфонілхлориди можна одержати шляхом сульфохлорування алканів (гл. 9.4.1.3) або дією на сульфокислоту три- або пентахлоридів фосфору тощо:



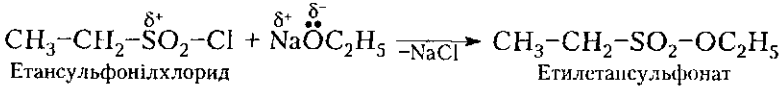

Сульфонілхлориди проявляють високу реакційну здатність аналогічно хлорангідридам карбонових кислот. Тому їх широко використовують в органічному синтезі для одержання сульфонамідів, естерів сульфокислот (сульфонатів) тощо. При цьому сульфонілхлориди проявляють електрофільні властивості.

**3. Утворення сульфонамідів.** При взаємодії сульфонілхлоридів з амінаком або амінами одержують сульфонаміди або їх похідні:




Аміди алкансульфокислот $C_{14}-C_{18}$ застосовуються як високоякісні миючі засоби.

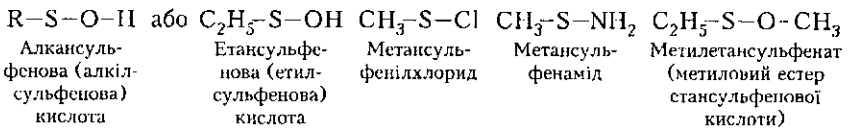
**4. Утворення естерів сульфокислот.** *При дії на сульфонілхлориди* спиртами або алкоголятами одержують алкільні естери сульфокислот (сульфонати):



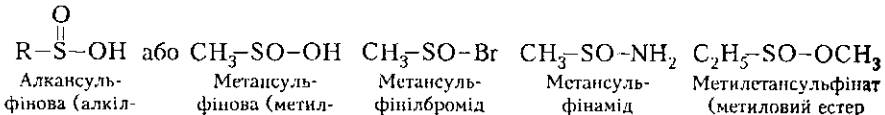
Етансульфонілхлорид — Етилетансульфонат

Такі сульфонати використовуються в органічному синтезі як сильні електрофільні реагенти.

Крім алкансульфонових кислот відомі також інші сіркоорганічні кисневмісні кислоти та їх похідні, які можна розглядати як продукти неповного окиснення тіолів:



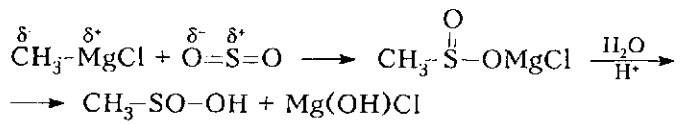
Алкансульфенова (алкілсульфенова) кислота — Етансульфенова (етилсульфенова) кислота — Метансульфенілхлорид — Метансульфенамід — Метилетансульфенат (метиловий естер етансульфенової кислоти)



Алкансульфінова (алкілсульфінова) кислота — Метансульфінова (метилсульфінова) кислота — Метансульфінілбромід — Метансульфінамід — Метилетансульфінат (метиловий естер етансульфінової кислоти)

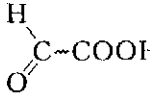
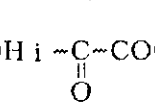
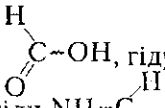
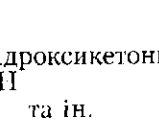
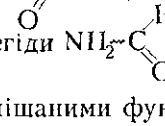
Алкансульфенові кислоти не стійкі. В органічному синтезі застосовують їх сульфенілхлориди як стійкіші та реакційноздатніші сполуки. У природі відома пропен-1-сульфенова кислота $CH_3-CH=CH-S-OH$, що міститься в цибулі і викликає сльози.

Алкансульфінові кислоти середньої сили ($pK_a$ = 2,5÷3), легко окиснюються, як і сульфенові, до сульфонових, утворюють стійкі солі. Отримують сульфінові кислоти за допомогою реактивів Гріньяра і діоксиду сірки або при відновленні сульфінілхлоридів пилеподібним цинком:



Заслуговують на увагу сульфінілхлориди, що використовуються в органічному синтезі.

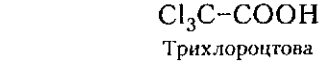
# РОЗДІЛ В. Аліфатичні сполуки зі змішаними функціями

Сполуками зі змішаними функціями називаються сполуки, в молекулах яких містяться одночасно дві або більше різних функціональних груп. Крім заміщених карбонових кислот (галогенозаміщені Hal~COOH, гідроксикислоти HO~COOH, амінокислоти $NH_2$~COOH, альдегідо- і кетокислоти  і  ) до сполук даного типу відносяться гідроксиальдегіди  , гідроксикетони  , аміноспирти $NH_2$~OH, аміноальдегіди  та ін.

З названих груп сполук зі змішаними функціями найважливіше значення мають заміщені карбонові кислоти і вуглеводи (гідроксиальдегіди та гідроксикетони).

## Глава 21. Галогенозаміщені кислоти

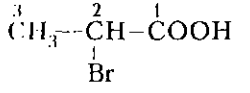
Галогенозаміщені кислоти – карбонові кислоти, які містять в ацильному залишку атом (атоми) галогену. Вони бувають моно-, ди- і полігалогенозаміщеними кислотами, наприклад:



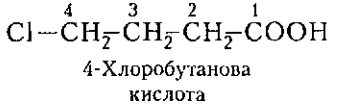
Монохлороцтова — Трихлороцтова

Основи складання назв кислот за різними номенклатурами розглянуті в гл. 17 (табл.17.1–17.3).

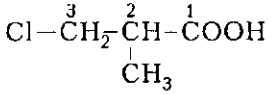
За *правилами номенклатури IUPAC положення* атома галогену вказується локантом:



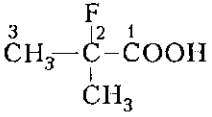
2-Бромопропанова кислота



4-Хлоробутанова кислота

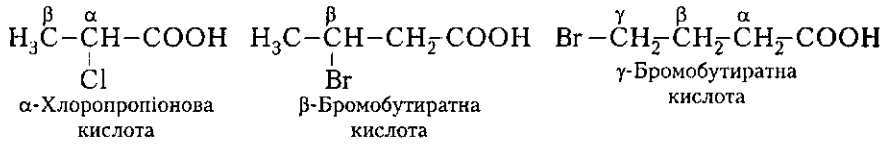


2-Метил-3-хлоропропанова кислота



2-Метил-2-флуоропропанова кислота

За тривіальними назвами положення галогену або будь-якого замісника відносно карбоксильної групи позначають грецькими літерами α, β, γ, δ та інколи ε:




Якщо замісник знаходиться на найбільшій відстані відносно основної функціональної групи, використовують останню літеру грецького алфавіту ω.

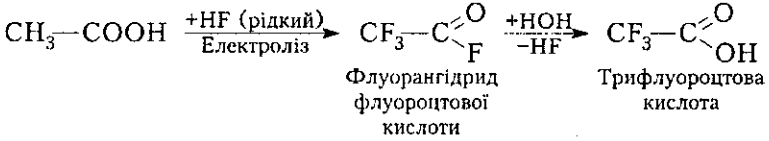
Ізомерія галогенозаміщених кислот визначається положенням галогену та ізомерією вуглеводневого ланцюга.

## 21.1. Методи одержання

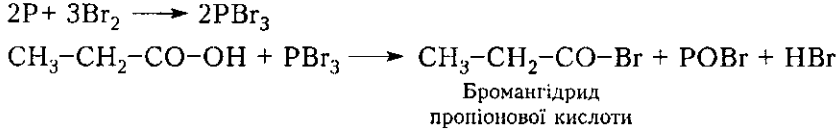
До найпоширеніших методів синтезу даних кислот належать реакції галогенування відповідних кислот та їх похідних, приєднання галогеноводнів, нуклеофільного заміщення, теломеризації.

**1. Галогенування насичених карбонових кислот і їх похідних.** Пряме галогенування кислот відбувається важко, у разі дії хлору при освітленні або нагріванні утворюється суміш всіх можливих ізомерів (α-, β-, γ- тощо). Застосовуючи сильніші галогенуючі реагенти ($PCl_5$, $PBr_3$, $SOCl_2$), одержують галогенозаміщені галогенангідриди кислот.

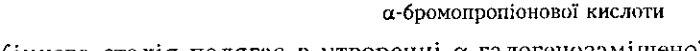
При флуоруванні оцтової кислоти або оцтового ангідриду за умов електролізу утворюються перфлуорокарбонові кислоти (*пер-* означає повністю флуоровані):



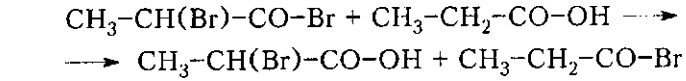

При бромуванні і хлоруванні в присутності червоного фосфору або невеликої кількості $PBr_3$ ($PCl_3$ при хлоруванні відповідно) одержують в основному α-похідні (*метод К. Хелля – Я. Фольгарда – М. Зелінського*, 1881–1887 рр.). Вважають, що реакція починається з утворення галогенангідриду, з яким галогени взаємодіють швидше, ніж з карбоновою кислотою:





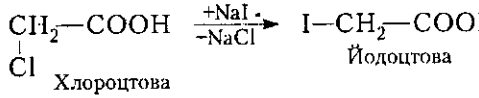

Кінцева стадія полягає в утворенні α-галогенозаміщеної кислоти реакцією обміну між α-галогенацилгалогенідом і вихідною кислотою:



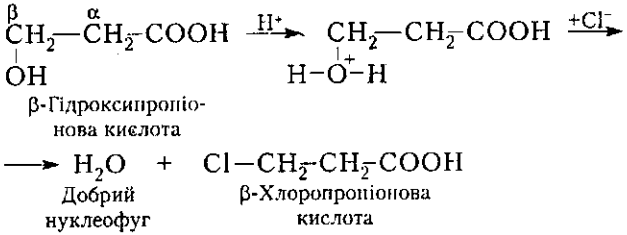

**2. Приєднання галогеноводнів до ненасичених кислот (отримання β-похідних).** Приєднання галогеноводнів до ненасичених кислот відбувається всупереч правилу Марковникова (гл. 17.2.2):



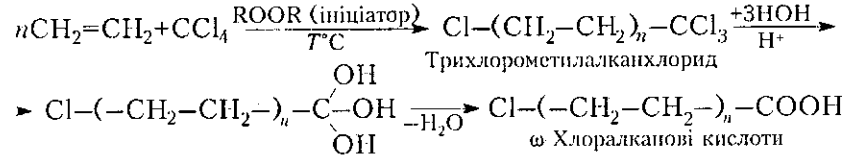
**3. Реакції нуклеофільного заміщення.** За допомогою реакції $S_N$ з хлоро- або бромопохідних отримують відповідні флуоро- або йодопохідні кислот реакцією обміну галогенів Фінкельштайна (гл. 13.1.3.1):




Галогенозаміщені кислоти також добувають з гідроксикислот (гл. 13.1.3.1) у кислому середовищі під дією галогеноводнів:




**4. Реакція теломеризації.** Реакція полімеризації, яка відбувається в присутності передавача ланцюга (телогена) на зразок $CCl_4$ або $CBr_4$ та пероксидних ініціаторів, називається теломеризацією (гл. 39.2.2):




де $n = 2 \div 5$.

Отриманий трихлорометилалканхлорид гідролізується в кислому середовищі ($H_2SO_4$) до відповідної ω-хлорозаміщеної кислоти. Синтезовані ω-галогенозаміщені кислоти такої будови використовують для одержання ω-гідрокси- або ω-амінокислоти.

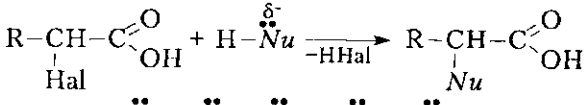
Деякі методи одержання кислот цього різновиду наведені також в гл. 17.1.3(6).

## 21.2. Фізичні і хімічні властивості

Галогенокислоти – це рідкі або тверді речовини. Вони виявляють властивості як кислот (утворюють солі, галогенангідриди, естери, аміди, ангідриди тощо) (гл. 17.1.3), так і галогенопохідних (гл. 13.1.3).

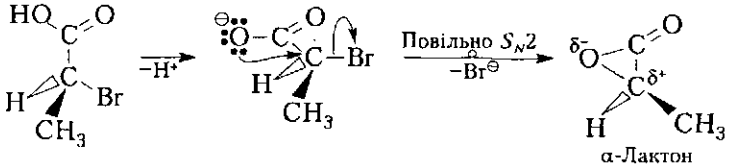
За кислотністю вони сильніші, ніж відповідні карбонові кислоти, завдяки впливу негативного *I*-ефекту галогенів (гл. 3.1.1, табл. 3.1), причому найсильніша кислота даного типу трифлуороцтова. З другого боку, вплив карбонільної C=O-групи, особливо в α-положенні, проявляється в підвищеній реакційній здатності атома галогену в реакціях нуклеофільного заміщення.

**1. Реакції нуклеофільного заміщення галогенів.** Галогенозаміщені кислоти, особливо α-заміщені, легко вступають у реакції заміщення з різними нуклеофільними реагентами за схемою:



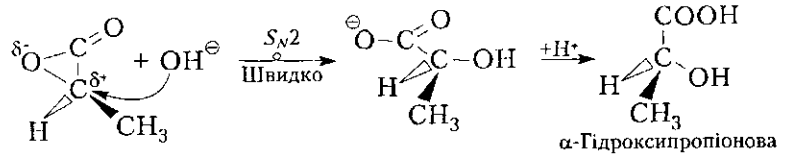
де *Nu* = $-\ddot{O}H, -\ddot{O}R, -\ddot{N}H_2, -\ddot{N}R_2, -\ddot{S}H$ тощо.

Часто такі реакції відбуваються за механізмом $S_N2$, але із збереженням конфігурації (гл. 13.1.3.1(3) і 22.5). Так, при гідролізі α-бромопропіонової кислоти в слаболужному середовищі утворюється α-гідроксипропіонова кислота. Вважається, що механізм цієї реакції такий. Одержаний спочатку карбоксилатний аніон взаємодіє (атакує) внутрішньомолекулярно з хіральним центром заміщення – атомом вуглецю. При цьому відщеплюється бромід-аніон і спостерігається обернення (інверсія) конфігурації хірального атома вуглецю. Потім нестійкий α-лактон під дією гідроксильного нуклеофілу $OH^-$ також швидко розщеплюється з оберненням конфігурації. У результаті перебігу процесу утворюється α-гідроксикислота:




α-Лактон

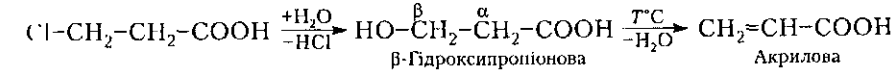





α-Гідроксипропіонова кислота

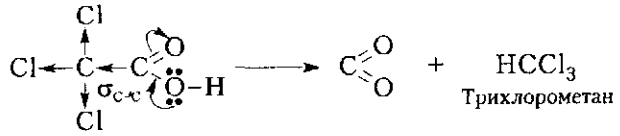
Загалом при розташуванні в β-положенні до центра заміщення суміжних функціональних груп з вільною парою електронів на одному із своїх атомів ($-COO^-$, $-COOR$, $-OH$, $-SR$, $-Hal$, $-OR$, $-NR_2$) існує певний вплив даних груп або атомів на просторовий перебіг реакції нуклеофільного заміщення. Перелічені функціональні групи здатні взаємодіяти з центром реакції заміщення звичайно "з тилу". Внаслідок цього нуклеофіл може атакувати лише "спереду", і в результаті двох послідовних змін конфігурацій спостерігаємо кінцеве збереження вихідної конфігурації.

**2. Дегідрогалогенування β-заміщених кислот.** β-Галогенозаміщені кислоти здатні до реакції елімінювання, як правило, завдяки перебігу проміжного нуклеофільного заміщення. Отже, в реакції відщеплення бере участь не сама галогенокислота, а її заміщений аналог – гідроксикислота:



β-Гідроксипропіонова кислота — Акрилова кислота

**3. Реакції декарбоксилювання.** У разі розміщення галогену в α положенні до карбоксильної групи збільшується здатність останньої до декарбоксилювання при нагріванні. Особливо це стосується ди- і тригалогенозаміщених кислот:



Трихлорометан

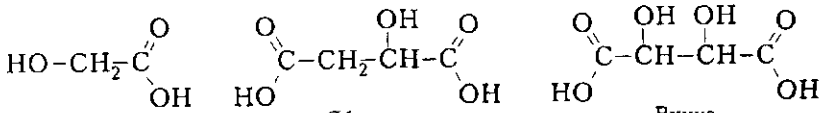
Легкість декарбоксилювання пояснюється взаємним впливом сильної електроноакцепторної групи $-CCl_3$ і COOH-групи, оскільки при цьому відбувається ослаблення σ-зв'язку C–C, що сполучає карбоксильну групу із залишком молекули.

Аналогічно проходить розщеплення зв'язку $\sigma_{C-C}$ між карбонільним вуглецем і атомом вуглецю трихлорометильної групи, наприклад для хлоралю $CCl_3\overset{\sigma_{C-C}}{-}\underset{\|}{\overset{O}{C}}-H$ і трихлорацетону $CH_3-\underset{\|}{\overset{O}{C}}\overset{\sigma_{C-C}}{-}CCl_3$ з утворенням хлороформу (гл. 13.2.3).

Промислове застосування з галогенозаміщених кислот мають хлороцтова, трихлороцтова, трифлуороцтова. Першу з них одержують хлоруванням оцтової кислоти в присутності галогенідів фосфору або гідратацією та гідролізом розчином сульфатної кислоти (90%-ної) при 190°С трихлоретилену $CHCl=CCl_2$. Трихлороцтову кислоту отримують окисненням хлоралю нітратною кислотою або дією молекулярного кисню і води на тетрахлоретилен $CCl_2=CCl_2$ на світлі. Нарешті, трифлуороцтову кислоту добувають електрохімічним флуоруванням оцтової кислоти чи її ангідриду на аноді. Крім того, існує метод окиснення фреонів на зразок $CF_3-CCl=CCl_2$ або $CF_3-CCl=CCl-CF_3$, що в кінцевому підсумку приводить до утворення трифлуороцтової кислоти. Загалом їх можна розглядати як проміжні сполуки для синтезу інших заміщених кислот – аміно- і гідроксикислот.

# Глава 22. Гідрокислоти

Гідроксикислоти містять у молекулі одночасно гідроксильну і карбоксильну групи. Їх класифікують за основністю (кількість COOH-груп) та атомністю (кількість OH-груп, включаючи OH-групи з карбоксильної):



Гліколева (одноосновна, двоатомна)

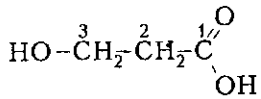


Яблучна (двоосновна, триатомна)

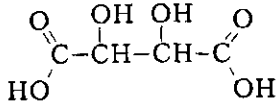


Винна (двоосновна, чотириатомна)

За правилами номенклатури IUPAC їх називають за відповідною карбоновою кислотою з додаванням префікса *гідрокси-*. Нумерація починається з атома вуглецю карбоксильної групи:

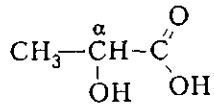


3-Гідроксипропанова

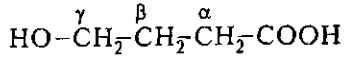


2,3-Дигідроксибутандіова

За тривіальними назвами положення гідроксильної групи позначають α, β, γ тощо:



α-Гідроксипропіонова



γ-Гідроксибутиратна

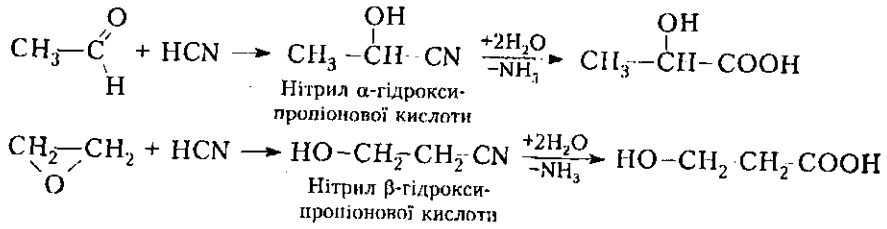
Крім того, для гідроксикислот характерне збереження історичних (емпіричних) назв – гліколева, молочна, винна, яблучна, цитринова (лимонна) тощо.

## 22.1. Методи одержання

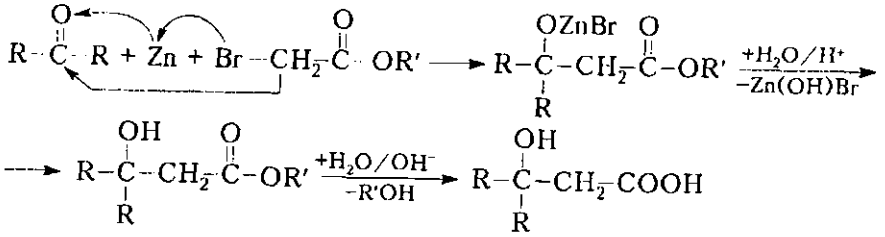
З численних методів синтезу гідроксикислот заслуговують на увагу такі.

**1. Гідроліз галогенозаміщених кислот** (гл. 21.2(2)).

**2. Одержання з альдегідів, кетонів і органічних оксидів через гідроксинітрили (ціаногідрини).** При взаємодії альдегідів і кетонів або органічних оксидів з ціанідною кислотою утворюються гідроксинітрили (ціаногідрини), які далі гідролізують в лужному або кислотному середовищі (гл. 17.2.1):




**3. Синтез β-гідроксикислот за реакцією С. Реформатського (1887 р.).** Даний метод полягає у взаємодії естерів α-бромокарбонових або α-хлорокарбонових кислот з альдегідами і кетонами в присутності цинку:




Припускають, що проміжною сполукою є цинкорганічна похідна. Часто в умовах гідролізу спостерігається утворення естерів α-, β-ненасичених кислот, які можна далі гідрувати в присутності каталізатора до насичених естерів. Замість цинку застосовують магній, а замість естерів α-галогенокислот – α-галогенонітрили.

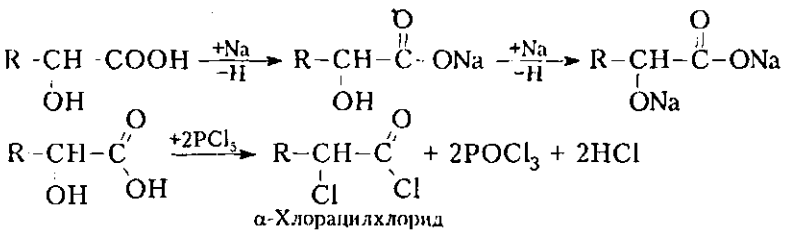
З інших методів одержання гідрокислот слід нагадати гідратацію ненасичених кислот (гл. 17.2.2), м'яке окиснення розчином $KMnO_4$ ненасичених кислот (гл. 17.2.2), гідрування оксокислот, гідроліз лактидів та лактонів, окиснення гідроксиальдегідів або гліколів (гл. 14.3.2(4)), молочнокисле бродіння вуглеводів (гл. 25.1.3(8)).



## 22.2. Фізичні і хімічні властивості

Гідроксикислоти – не рідкі або кристалічні речовини, які добре розчиняються у воді. Вони мають вищі температури кипіння і топлення, ніж відповідні незаміщені карбонові кислоти внаслідок додаткового утворення водневих зв'язків гідроксильними групами. Для всіх α-похідних, крім гліколевої кислоти, характерна енантіомерія (проявлення оптичної активності) завдяки наявності хірального атома вуглецю (гл. 4.2). Гідроксикислоти, особливо α-похідні, сильніші, ніж карбонові незаміщені аналоги, що пояснюється впливом на кислотність *I* ефекту ОН-групи.

Для гідроксикислот характерні властивості як кислот, так і спиртів. Як кислоти вони утворюють солі, аміди, естери, а як спирти – алкоголяти, етери та естери, галогенопохідні тощо. У ряді випадків гідроксильна і карбоксильна групи реагують практично одночасно. Так, при дії металічного натрію, спочатку утворюється сіль за карбоксильною групою, а потім алкоголят за гідроксильною. Дія сполук на зразок $PCl_5$ приводить до одночасного синтезу α-галогенацилогалогенідів:




Також майже одночасно відбувається взаємодія гідроксикислот зі спиртами з утворенням етероестерів.

З другого боку, при дії галогеноводнів заміщується галогеном лише спиртова гідроксильна група, а карбоксильна ОН-група залишається без зміни. Аналогічно при дії водного розчину лугу натрієву сіль утворює лише СООН-група.

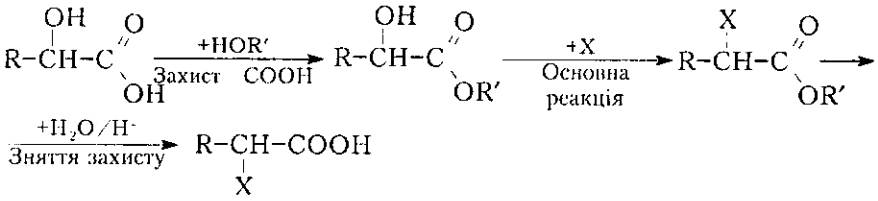
Для запобігання одночасній взаємодії гідроксильної і карбоксильної груп з реагентами застосовують так званий *метод захисту функціональних груп*. Наприклад, при реакції спиртового ОН (1) карбоксильну групу перетворюють в естерну, а при реакції СООН-групи (2) спиртовий гідроксил переводять в етерну або естерну групу. Після закінчення основної реакції захищена група,

> ***Захист функціональної групи – тимчасове утворення таких її похідних, які не вступають у певні типи реакцій.***

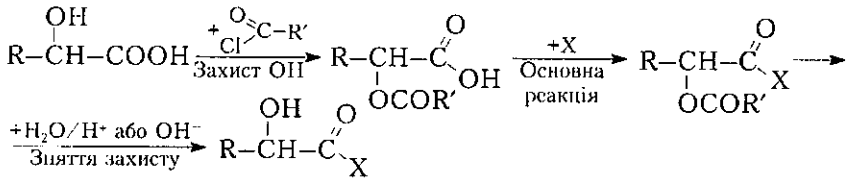
> ***Зняття захисту – перетворення захищеної групи під дією реагентів у вихідну.***

часто гідролізом, перетворюється (регенерується) у вихідну. Така операція називається *зняттям захисту.*

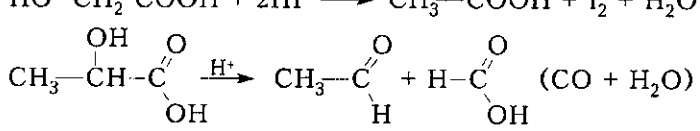
Реакція за ОН-групою (1):




Реакція за COOH-групою (2):

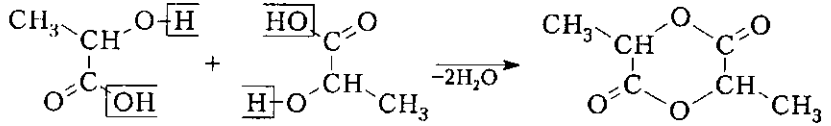



**1. Особливості взаємного впливу функціональних груп.** Для незахищених гідроксикислот спостерігається взаємний вплив гідроксильної і карбоксильної груп, що особливо проявляється при їх суміжному розташуванні. Так, α-гідроксикислоти легко відновлюються до карбонових кислот під дією йодидної кислоти, а при кип'ятінні з розведеною $H_2SO_4$ виділяється обов'язково мурашина кислота, яка здатна розкладатися далі до CO і $H_2O$:



По відщепленнях води можна прослідкувати за відмінністю між α-, β- і γ-гідроксикислотами.

**2. Реакції дегідратації гідроксикислот.** *α-Гідроксикислоти* в присутності каталітичної кількості мінеральних кислот утворюють міжмолекулярні циклічні естери – *лактиди*:

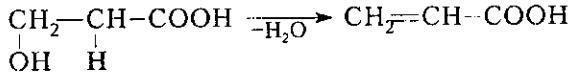


Лактид α-гідроксипропіонової кислоти

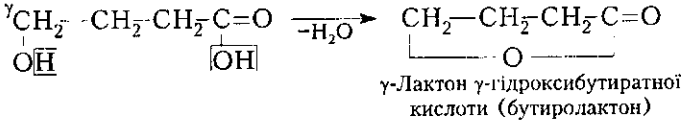
У кислому середовищі при кип'ятінні реакція проходить у зворотному напрямку (гідроліз лактидів).



*β-Гідроксикислоти* при нагріванні легко відщеплюють воду з появою α-,β-ненасичених кислот:



*γ-, δ-Гідроксикислоти* за аналогічних умов утворюють внутрішні циклічні естери – *лактони*:

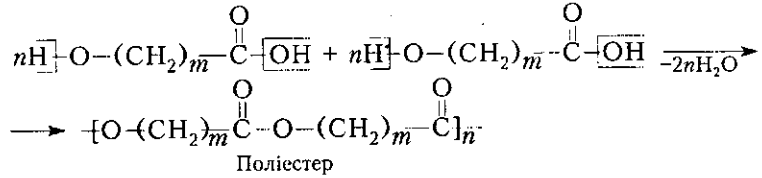


γ-Лактон γ-гідроксибутиратної кислоти (бутиролактон)

Лактони під дією розчинів лугів гідролізуються до вихідних кислот.

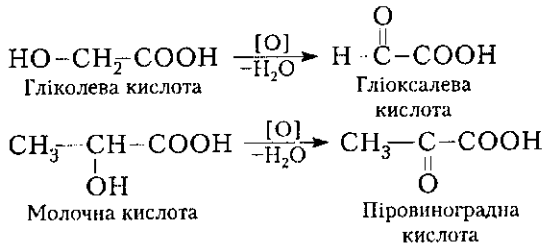
Загалом за природою одержаних сполук при дегідратації можливо розрізняти α-, β-, γ-гідроксикислоти.

*ω-Гідроксикислоти* при нагріванні вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліестеру:



Поліестер

**3. Окиснення гідроксикислот.** Гідроксикислоти окиснюються значно легше порівняно з їх насиченими карбоновими аналогами. При цьому сполуки з первинною гідроксильною групою окиснюються до альдегіду, а з вторинною – до кетону з утворенням відповідно альдегідо- і кетокислот:




## 22.3. Стереоізомерія гідроксикислот

Для гідроксикислот спостерігається проявлення оптичної активності, що пов'язано з існуванням енантіомерії (гл. 4.2). Не викликає сумніву, що енантіомерія має величезне значення для сполук природного походження,

які відіграють суттєву, інколи вирішальну роль у біохімічних процесах життєдіяльності живих організмів (гідроксикислоти, амінокислоти, білки, вуглеводи, ферменти, нуклеїнові кислоти тощо).

Важко переоцінити значення енантіомерії також для цілеспрямованого синтезу нових сполук, що не існують у природі, з унікальними властивостями (ліки, полімери, каталізатори, амінокислоти, білки, полісахариди тощо).

Нагадаємо, що молочна кислота існує у вигляді двох енантіомерів *R*- і *S*-конфігурацій (рис. 4.6). Позначення *D*-, *L*- збережені лише для гідроксикислот, амінокислот і вуглеводів, причому при наявності декількох хіральних атомів у цих сполуках їх відносять за емпіричним правилом до *D*- або *L*-ряду за верхнім хіральним атомом вуглецю для гідроксикислот, амінокислот і за нижнім – для вуглеводів:




*D*-Молочна, або *R*-, лівообертаюча (–) — *L*-Молочна, або *S*-, правообертаюча (+)

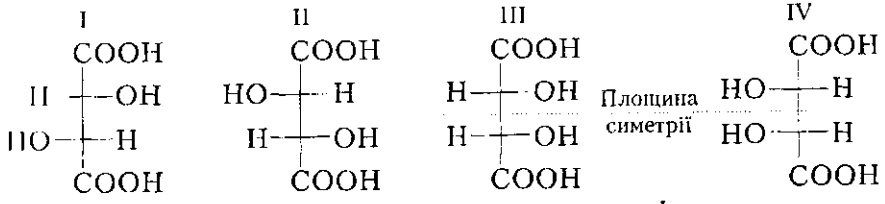
*S*-Молочна кислота була вперше виділена Ю. Лібіхом (1847 р.) з м'язової тканини тварин і названа м'ясо-молочною, а *R*-молочна одержана із продуктів бродіння деяких вуглеводів (лактози) під дією молочнокислих бактерій (гл. 4.2.4). Рацемат (*r*) молочної кислоти 1780 р. дослідив К. Шеєле в продуктах бродіння лактози. З'ясувалося, що він оптично неділяльний, оскільки в ньому відбувається взаємна компенсація обертання площин поляризованого світла (гл. 4.2), і за фізичними властивостями відрізняється від *R*-, *S*-ізомерів. Так, температура топлення рацемату молочної кислоти становить 18°C, а *R*- і *S*-енантіомерів 53°C

У промисловості молочну кислоту *r* добувають у процесі молочнокислого бродіння дисахаридів мальтози або лактози:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{Бактерії}} 4CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}COOH$$

Між кількістю хіральних атомів вуглецю ($n$) у молекулі і кількістю стереоізомерів ($N$) існує залежність $N = 2^n$ (гл. 4.2.3). При однаковому наборі замісників на зразок H і OH біля кожного хірального атома, наприклад біля двох, загальна кількість структурно однакових, але конфігураційно різних ізомерів зменшується до трьох, що характерно, наприклад, для винної кислоти:






*трео*-Ізомери — *еритро*-Ізомери

*D*-Винна, або 2*R*,3*R*-винна — *L*-Винна, або 2*S*,3*S*-винна — *мезо*-Винна, або 2*R*,3*S*-винна

Ізомери I і II енантіомерні один до одного, є дзеркальними антиподами, або *трео*-ізомерами, і проявляють оптичну активність. Ізомери III і IV однієї конфігурації, оптичної активності не проявляють (*еритро*-ізомери), оскільки в молекулі існує площина симетрії (гл. 4.2.3). Тому *мезо*-винна кислота III ахіральна і по відношенню до енантіомерів I і II є діастереоізомером. Пари I і III, II і III називаються парами діастереоізомерів, а не енантіомерів. Діастереоізомери відрізняються між собою в першу чергу фізичними властивостями. Так, *трео*-ізомери мають температуру топлення 170°C, а *мезо*-винна кислота – 140°C. Крім того, їх солі помітно відрізняються розчинністю у воді, що використовують для їх розділення.

***трео*-Ізомери — це ізомери, в яких біля хіральних атомів з одного боку розміщені різні замісники на зразок H і OH.**

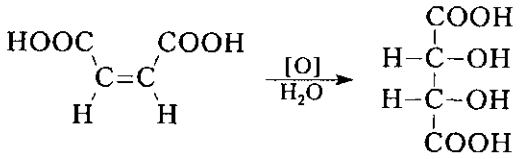
***еритро*-Ізомери — це ізомери, в яких біля хіральних атомів з одного боку розміщені однакові замісники на зразок H або OH.**

Рацемат *D*- і *L*-винних кислот називається виноградною кислотою (температура топлення 205±2°C) і оптичної активності не проявляє, у кристалічному стані є молекулярною сполукою, а у водних розчинах існує у вигляді еквімолярної суміші.

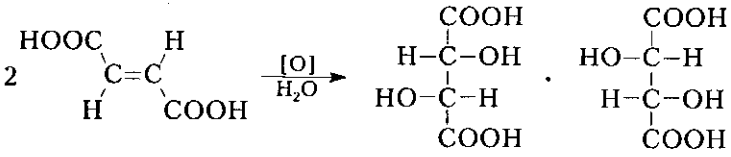
Таким чином, 2,3-дигідроксибутандіова кислота існує у формі *D*-винної, *L*-винної, *мезо*-винної і виноградної кислот. Найбільше значення має *D*-винна кислота, солі якої називаються *тартратами* і містяться у винограді, горобині та інших плодах. Її подвійна натрій-калієва (сегнетова) сіль використовується для приготування реактиву Фелінга.

*L*-Винна кислота в природі не зустрічається, і її добувають методом розділення рацемату виноградної кислоти або синтетично.

*мезо*-Винна кислота утворюється при окисненні водним розчином $KMnO_4$ малеїнової кислоти:



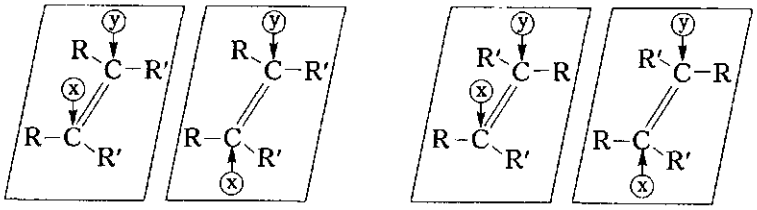
Виноградну кислоту добувають аналогічно при окисненні фумарової кислоти:



## 22.4. Стереохімія реакцій приєднання

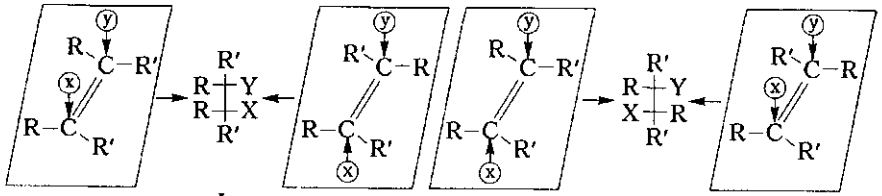
Стереохімічне приєднання реагентів до алкенів та їх похідних, що приводить до появи в отриманих сполуках двох хіральних атомів, – зручний метод дослідження механізму реакції приєднання і прогнозування властивостей її продуктів.

Відомо, що гідроксилювання алкенів за реакцією Вагнера завжди проходить стереоселективно з утворенням *цис*-продуктів (гл. 10.3.2), а бромування – з утворенням *транс*-продуктів (гл. 10.3.1(2)). Отже, залежно від природи алкену та атакуючого реагенту (XY) при *цис*- або *транс*-приєднанні утворюються *трео*- або *еритро*-ізомери:



*цис*-Сполука:
*цис*-приєднання *транс*-приєднання

*транс*-Сполука:
*цис*-приєднання *транс*-приєднання

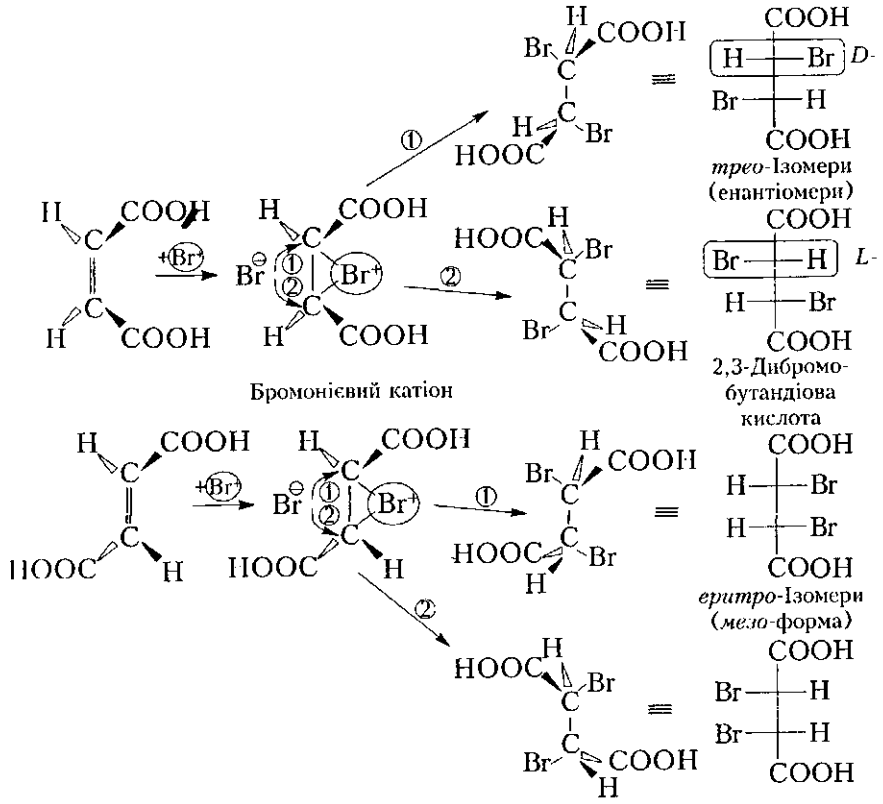


*еритро*-Ізомер *трео*-Ізомер

До *цис*-приєднання належать реакції гідроксилювання, каталітичного гідрування і гідроборування під дією $(BH_3)_2$.



Поширенішим випадком приєднання є *транс*-приєднання в реакціях галогенування, гідрогалогенування, кислотної гідратації, гіпогалогенування тощо, які проходять за електрофільним механізмом. Так, у процесах бромування малеїнової (*цис*-ізомер) і фумарової (*транс*-ізомер) кислот при трансоїдному приєднанні реагентів утворюються *трео*-ізомери 2,3-дибромобутандіової кислоти з малеїнової кислоти та *еритро*-ізомери – з фумарової:



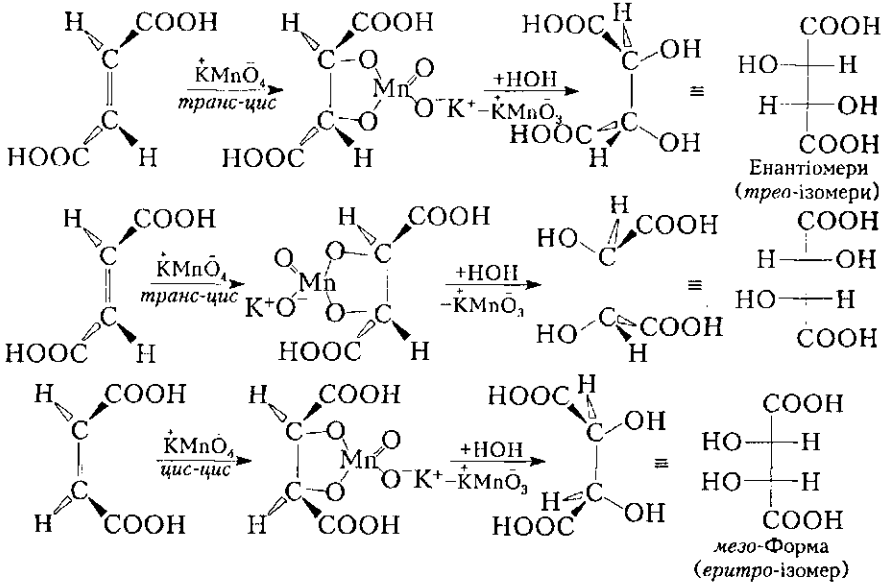
Бромонієвий катіон

*трео*-Ізомери (енантіомери)

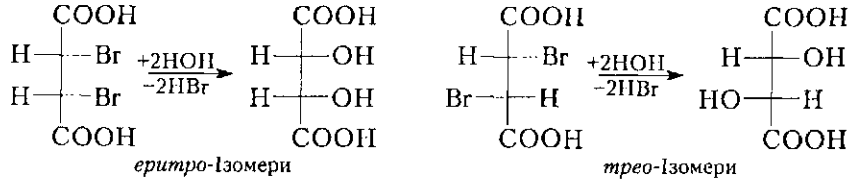
2,3-Дибромобутандіова кислота

*еритро*-Ізомери (*мезо*-форма)

При гідроксилюванні даних кислот 1–2%-ним водним розчином $KMnO_4$ утворюються *мезо*-винна кислота при *цис-цис*-приєднанні до малеїнової кислоти та *трео*-ізомери при обох варіантах приєднання до фумарової аналогічно процесам гідроксилювання алкенів (гл. 10.3.2):




При гідролізі *еритро*-ізомерів 2,3-дибромобутандіової кислоти завжди утворюються *еритро*-ізомери *мезо*-винної кислоти, а при гідролізі відповідних *трео*-ізомерів (рацемату) – виноградна кислота у вигляді *трео*-ізомерів, або рацематів *D*- і *L*-винних кислот:



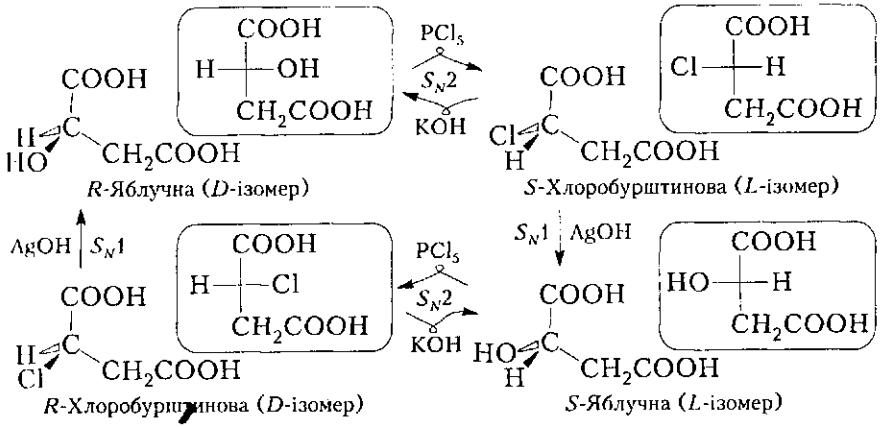

Таким чином, можна сформулювати правила стереохімічного напрямку перебігу реакцій приєднання до ненасичених сполук: при *цис*-приєднанні до *цис*-алкену або *транс*-приєднанні до *транс*-алкену утворюються *еритро*-ізомери, а при *цис*-приєднанні до *транс*-алкену або *транс*-приєднанні до *цис*-алкену – *трео*-ізомери.

## 22.5. Реакції заміщення біля хірального атома вуглецю

Реакція заміщення біля хірального атома вуглецю може відбуватися з частковою або повною зміною конфігурації молекул тоді, коли відбувається розрив ковалентного зв'язку біля цього атома вуглецю. За ім'ям учсного, який відкрив дану конверсію (зміну конфігурації) (П. Вальден, 1895 р.), її називають *вальденівським оберненням*, на



схемі реакції вона позначається у вигляді петлі —○→. Обернення конфігурації нагадує вивертання парасолі під дією вітру:




Так, при дії $PCl_5$ або $PCl_3$ на *R*-яблучну кислоту утворюється *S*-хлоробурштинова і відбувається зміна конфігурації з *R*- на *S*-. Якщо на *S*-хлоробурштинову кислоту подіяти вологим оксидом срібла ($Ag_2O + H_2O = 2AgOH$ у незначній, але достатній для реакції кількості), атом хлору знову заміщується ОН-групою. При цьому утворюється *S*-яблучна кислота, але конфігурація залишається без зміни. Нарешті, діючи знову $PCl_5$, з *S*-яблучної кислоти одержуємо *R*-яблучну. Цей так званий вальденівський стереохімічний цикл перетворень характерний також для молочної, мигдальної $C_6H_5–CH(OH)–COOH$ кислот тощо.

Реакції зі зміною конфігурації були найдетальніше досліджені для нуклеофільного заміщення, що дало змогу К. Інгольду сформулювати такі правила:

1. Заміщення за механізмом $S_N2$ завжди супроводжується практично повною зміною конфігурації.

2. Заміщення за механізмом $S_N1$ супроводжується частковою зміною конфігурації (рацемізацією) з утворенням, як правило, рацемічної суміші.

Загалом на присутність або відсутність вальденівського обернення в реакціях нуклеофільного заміщення впливають у першу чергу чинники, які визначають механізм самої реакції – $S_N1$ або $S_N2$, будова реагуючих молекул і реагенту, природа розчинника, наявність каталізатора тощо (гл. 13.1.3.1).

Існують випадки перебігу внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення за механізмом $S_Ni$ із збереженням вихідної конфігурації (гл. 13.1.3.1).

Реакції за $S_N2$-механізмом детально розглянуті в гл. 13.1.3.1 і схематично виглядають так:




Нуклеофіл атакує молекулу з боку, протилежного замісникові X. В активованому комплексі всі три реакційні центри (*Nu*, центр реакції атом вуглецю і нуклеофуг X) розміщені на одній прямій. Замісники a, b, d при цьому розташовані практично в одній площині, перпендикулярній до цієї прямої.

Реакція за $S_N1$-механізмом (гл. 13.1.3.1) аналогічно виглядає таким чином:




На першій стадії утворення карбокатіона плоскої будови реакція відбувається повільно. На другій стадії нуклеофіл атакує карбокатіон з однієї з двох сторін його площини з однаковою ймовірністю, що сприяє отриманню рацемічної суміші.

Таким чином, регулювання перебігу реакцій нуклеофільного заміщення дозволяє направляти синтез нової сполуки в бік утворення необхідної конфігурації.

## 22.6. Методи розділення рацемічних сумішей на енантіомери

Розділення рацематів на енантіомери має велике значення, особливо для одержання лікарських засобів, оскільки деякі біологічні об'єкти по-різному реагують на оптичні антиподи однієї і тієї самої речовини. Воно також служить важливим методом визначення будови і конфігурації органічних сполук.

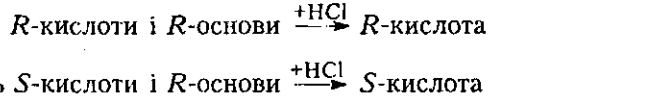
Відомо чотири основних методи розділення рацематів на енантіомери.

*1. Механічний відбір.* При кристалізації деяких рацематів енантіомери кристалізуються окремо, утворюючи кристали лівої та правої форм. Такі кристали хіральні (дзеркальні відбитки один одного) або енантіоморфні. Їх можна механічно розділити за допомогою пінцета та лупи (Л. Пастер).



*2. Біохімічний відбір.* Деякі мікроорганізми здатні споживати в процесі своєї життєдіяльності лише якусь певну конфігураційну форму речовини, як правило, найпоширенішу в природі. Інша форма залишається в чистому вигляді і може бути виділена з відповідного середовища.

*3. Хімічний метод* грунтується на тому, що з суміші енантіомерів одержують суміш діастереоізомерів різної розчинності і розділяють її кристалізацією. Так, якщо взяти суміш *R*- і *S*-кислот і подіяти на неї хіральною основою, наприклад *R*-основою, то утворяться дві солі – діастереоізомери між собою. Після їх розділення дією сильнішої кислоти виділяють відповідні енантіомери:



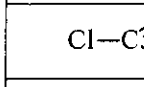
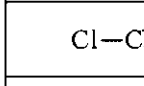
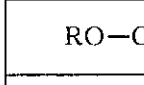
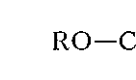
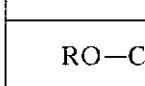
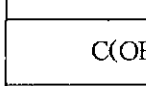
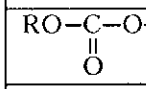
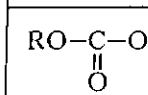
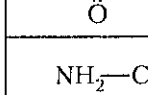
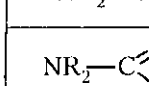
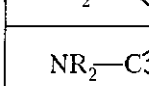
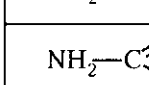
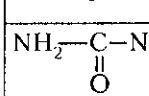
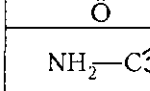

*4. Хроматографічний метод.* Рацемат за даним методом розділяють за допомогою рідинної, газорідинної або тонкошарової хроматографії завдяки взаємодії молекул енантіомерів з адсорбентом, часто хіральним, синтетичного або природного походження. При цьому одні енантіомери зв'язуються з адсорбентом міцніше, а інші – слабше. Останні вилучають дією розчинника.

## 22.7. Похідні карбонатної кислоти

Карбонатна (вугільна) кислота HO–C(=O)–OH, з одного боку, належить до гідроксикислот (гідроксимурашина), для якої спиртова ОН-група безпосередньо сполучена з карбонільним атомом вуглецю карбоксильної групи, а з другого – до двоосновних кислот (обидва гідроксили карбоксильні). Наявність двох ОН-груп біля карбонільного атома вуглецю викликає нестійкість карбонатної кислоти, але її похідні – ангідриди, естери, аміди тощо стійкі і значно поширені в природі, особливо в рослинному і тваринному світі.

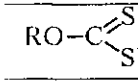
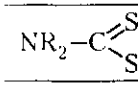
Для похідних карбонатної кислоти застосовується як замісникова, так і радикально-функціональна номенклатура IUPAC. Крім того, в практичному користуванні залишилося багато емпіричних назв (табл. 22.1). Для полегшення позначення похідних карбонатної кислоти часто вживають скорочені назви.

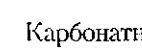
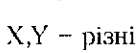
Таблиця 22.1. **Похідні карбонатної кислоти (R = алкіл, арил)**

| Формула | Назва | |
|---|---|---|
| | Повна | Скорочена |
|  | Монохлорангідрид карбонатної кислоти, хлоровугільна кислота | Карбонілмонохлорид |
|  | Дихлорангідрид карбонатної кислоти | Карбонілдихлорид, фосген |
|  | Естер хлорокарбонатної кислоти | R-оксикарбонілхлорид, R-хлороформіат |
|  | Моно-R-й естер карбонатної кислоти, моноестер карбонатної кислоти | Моно-R-карбонат |
|  | Ди-R-й естер карбонатної кислоти, естер карбонатної кислоти | Ди-R-карбонат |
|  | R-й естер ортокарбонатної кислоти | Тетра-R-ортокарбонат |
|  | Ангідрид моно-R-вих естерів карбонатної кислоти | Ди-R-пірокарбонат |
|  | Ангідрид моно-R-го естеру карбонатної кислоти і R′—C(=O)—OH | Змішаний ангідрид |
|  | Амід карбонатної кислоти | Карбамінова кислота |
|  | Сіль карбамінової кислоти | Карбамат M |
|  | R′-й естер карбамінової кислоти | R′-Карбамат, уретан |
|  | Амід карбамінової кислоти | Карбамід, сечовина |
|  | Ацилкарбамід, ацилсечовина | Уреїд |
|  | Імін аміду карбамінової кислоти | Гуанідин |
| HO–C≡N | Нітрил карбонатної кислоти | Ціанова кислота |
| RO–C≡N | R-й естер ціанової кислоти | Ціанат |

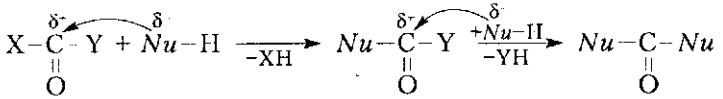


Закінчення таблиці 22.1

| Формула | Назва | |
|---|---|---|
| | Повна | Скорочена |
| O=C=NH | Ізоціанова кислота | – |
| O=C=N–R | R-й естер ізоціанової кислоти | Ізоціанат |
| $NH_2$–C≡N | Амід ціанової кислоти | Ціанамід |
| HN=C=NH | Імід ізоціанової кислоти | Карбодіімід |
| R–N=C=N–R | Ди-R-карбодіімід | – |
|  | O,S-Діестер дитіокарбонатної кислоти | Ксантогенат |
|  | Амід S-естеру дитіокарбонатної кислоти | Дитіокарбамат |

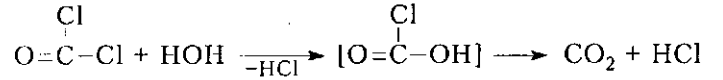
Карбонатна кислота утворює два ряди похідних  і  , де X,Y – різні або однакові замісники, найчастіше –OH, –Cl, –OR, $-NR_2$, OCOR, =NR.

Наявність полярної C=O-групи надає похідним карбонатної кислоти здатність до взаємодії з нуклеофільними реагентами (основами):

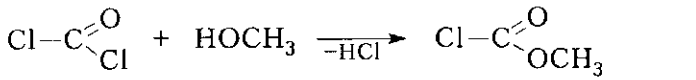


де *Nu*–H сполуки HO–H, RO–H, $R_2N$–H, RCOO–H тощо.

**1. Галогенангідриди карбонатної кислоти.** Монохлорангідрид карбонатної кислоти та її солі – сполуки нестійкі і при утворенні, наприклад з фосгену, розкладаються:

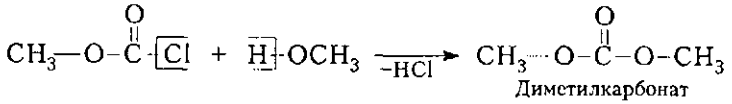


На відміну від карбонатної кислоти її естери за нормальних умов стійкіші, добуваються з фосгену і спиртів у присутності основ:



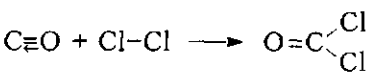
Метиловий естер
хлорокарбонатної кислоти
(метилхлороформіат)

Атом хлору в таких сполуках реакційноздатний, завдяки чому їх широко застосовують в органічному синтезі:

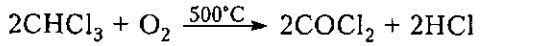



Диметилкарбонат

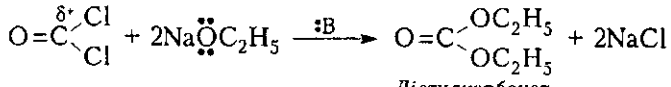
Дихлорангідрид карбонатної кислоти (фосген) та подібні сполуки, наприклад карбонілдифлуорид ($COF_2$), також широко використовуються для синтезу. Фосген (сильна отрута) одержують при взаємодії оксиду вуглецю (II) і хлору на світлі або при нагріванні над активованим вугіллям:



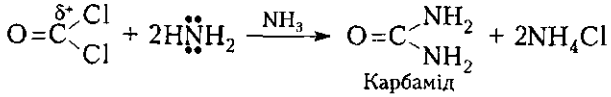

Крім того, фосген може утворюватися при нагріванні хлороформу або інших хлорометанів на повітрі, що є небезпечним при пожежі:




Завдяки високій реакційній здатності фосгену за його допомогою синтезують барвники, ліки, добрива, поліуретанові полімери тощо, наприклад:




Діетилкарбонат

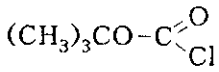



Карбамід

Фосген легко гідролізується водою:

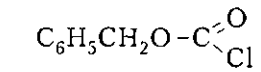



Для захисту функціональних груп часто застосовують похідні фосгену алкілхлороформіати на зразок:




*трет*-Бутоксикарбонілхлорид (*трет*-бутилхлороформіат)

або




Бензилоксикарбонілхлорид (бензилхлороформіат)

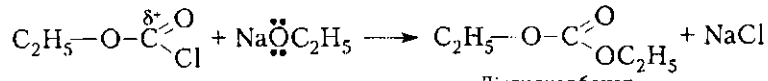
**2. Естери карбонатної кислоти.** Естери карбонатної кислоти бувають неповні і повні. Перші з них одержують з вуглекислого газу та алкоголяту у вигляді солей, які за нормальних умов стійкі сполуки, на відміну від моноестерів:






Натрієва сіль моноетилкарбонату

Повні естери (діалкілкарбонати) добувають з фосгену або з алкілхлороформіатів:




Діетилкарбонат

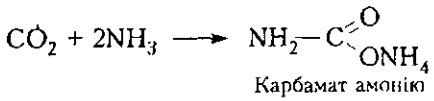
Естери карбонатної кислоти, які використовуються в органічній хімії як ацетальутворюючі речовини, одержують таким чином:




Нітротрихлорометан (хлоропікрин)

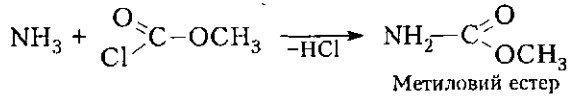
Тетраетилортокарбонат

**3. Аміди карбонатної кислоти.** Карбамінова кислота $NH_2-COOH$ – неповний амід карбонатної кислоти, у вільному стані не зустрічається, а існує лише у вигляді солей – *карбаматів* і естерів – *уретанів*. Так, при взаємодії оксиду вуглецю (IV) з аміаком утворюється:



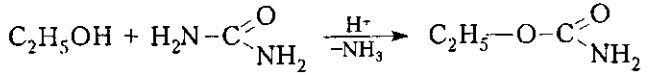

Карбамат амонію

При взаємодії аміаку з алкілхлороформіатами одержують алкілкарбамати, або уретани, що знаходять застосування у фармакології як снодійні і болезаспокійливі препарати:

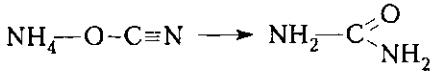



Метиловий естер карбамінової кислоти (уретан)

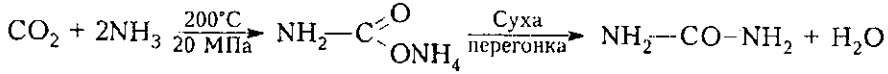
Уретани синтезують також за допомогою алкілювання карбаміду:




Карбамід (сечовина) є повним амідом карбонатної кислоти. Вперше був добутий Ф. Велером 1828 р. ізомеризацією ціанату амонію при нагріванні:

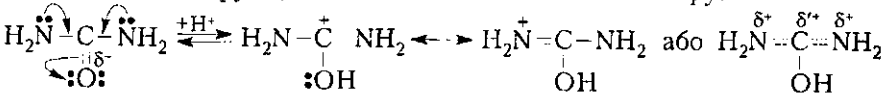



У промисловості карбамід одержують з вуглекислого газу та аміаку через стадію утворення карбамату амонію:



Утворення карбаміду з фосгену наведене раніше.

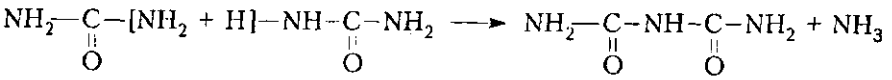
Карбамід проявляє властивості аміду (гідролізується, утворює солі) і аміну (алкілюється, ацилюється). Для карбаміду характерні слабкі основні властивості, незважаючи на наявність двох аміногруп. Це пояснюється спряженням неподілених *n*-електронів атомів азоту з π-зв'язком C=O-групи, що ослаблює основність аміногрупи:



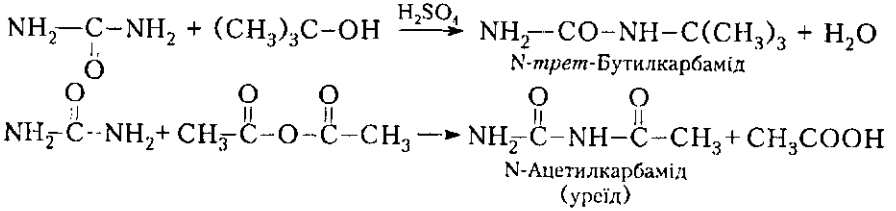
Унаслідок такого *p*-π-спряження карбамід дає солі тільки з сильними кислотами:



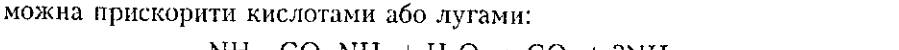
При нагріванні до 150–170°C з карбаміду добувають біурет, який з солями міді (II) в лужному середовищі утворює комплексні сполуки фіолетового кольору (*біуретова реакція* на білок, на пептидну групу –NH–CO–):



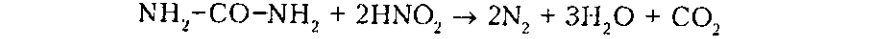
Алкілювання та ацилювання карбаміду проходить найчастіше за атомом азоту:



При нагріванні з водою карбамід повільно гідролізується, що можна прискорити кислотами або лугами:

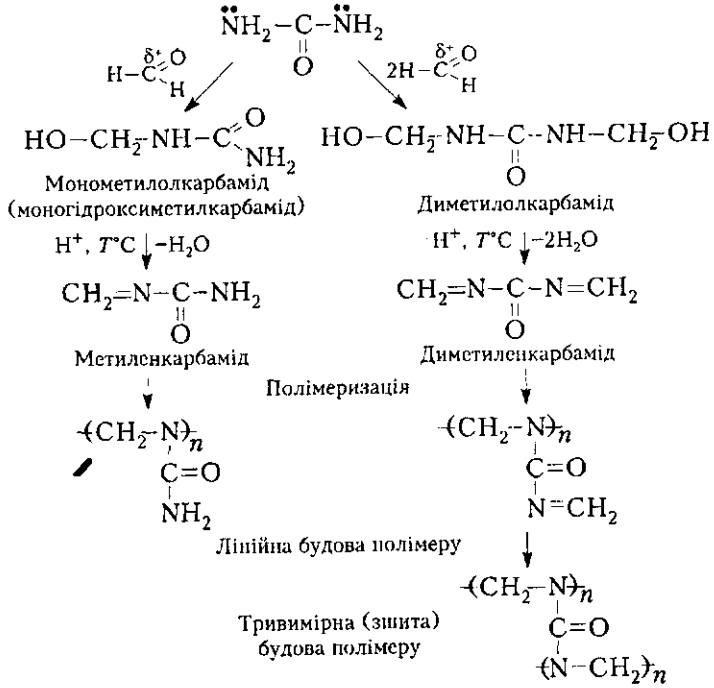


Як амін карбамід при дії нітритної кислоти розкладається на прості речовини:



Карбамід широко використовується для отримання пластмас – карбамідних або сечовино-формальдегідних смол. Наведемо синтез карбамідних смол:

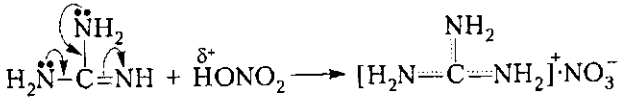




До похідних карбаміду належить *гуанідин* $NH{=}C(NH_2)_2$, який є його іміном. Гуанідин отримують взаємодією ціанаміду з аміаком:



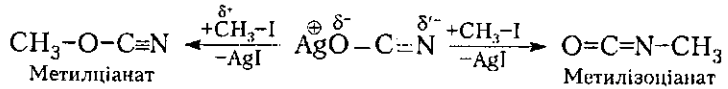
Гуанідин – одна з найсильніших органічних основ, утворює стабільні солі. У катіоні гуанідину позитивний заряд розосереджений між трьома атомами азоту й атомом вуглецю:



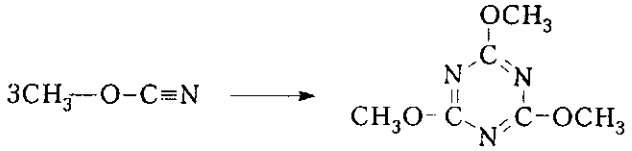
**4. Інші похідні карбонатної кислоти.** *Нітрили (ціаніди) карбонатної кислоти.* До нітрилів карбонатної кислоти та їх похідних відносяться азотовмісні сполуки: ціанова та ізоціанова кислоти, ціанамід і карбодііміди.

*Ціанати та ізоціанати.* Ціанова кислота HOCN – сполука нестійка, тому з метою синтезу її похідних застосовують відповідні солі. Так, алкілові естери ціанової кислоти одержують при алкілюванні

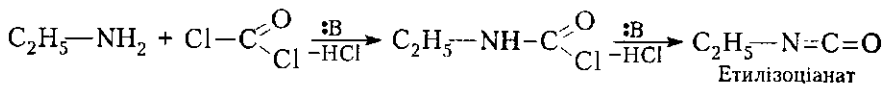
її солей. Унаслідок амбідентності ціанат-аніона в умовах реакції більше утворюється ізоціанатів:




Алкілціанати – нестабільні сполуки, які за умов зберігання або нагрівання легко тримеризуються в ціанурову кислоту:



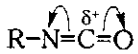

Ізоціанати частіше синтезують при ацилюванні первинних амінів фосгеном:




У присутності води ізоціанати гідролізуються до амінів і оксиду вуглецю (IV), що дозволило Вюрцу вперше отримати аліфатичний амін:

$$C_2H_5–N=C=O + HOH \rightarrow C_2H_5NH_2 + CO_2$$

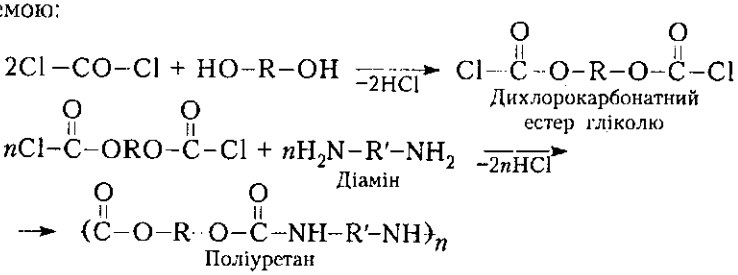
Ізоціанати мають велике значення для промислового синтезу. За структурою вони подібні до кетенів з кумульованими зв'язками і проявляють високі електрофільні властивості за карбонільним атомом вуглецю:




На основі діізоціанатів одержують поліуретани.

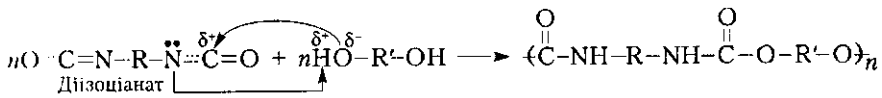
*Поліуретани* – високомолекулярні сполуки, які містять уретанову групу –O–CO–NH– (гл. 39.2.6).

Поліуретани вперше були одержані з фосгену, гліколів і діамінів за схемою:




Перспективнішою є технологія синтезу поліуретану з гліколів та діізоціанатів за реакцією ступінчастої полімеризації:

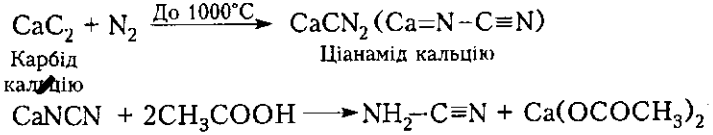





Як діізоціанати використовують, наприклад, 1,6-гексаметиленді-ізоціанат $O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$, а як гліколь – 1,4-бутандіол і подібні сполуки.

Поліуретани широко застосовуються як гуми, клеї, каучуки, плівкоутворювачі.

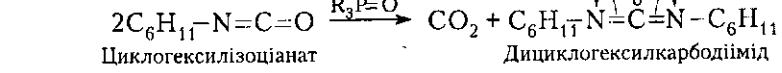
Заслуговує на увагу *ціанамід* $NH_2-C\equiv N$, який використовується для синтезу інших азотовмісних сполук і як добриво. Його добувають з ціанаміду кальцію за схемою:




Ціанамід також синтезують з хлороціану та аміаку або аміну:

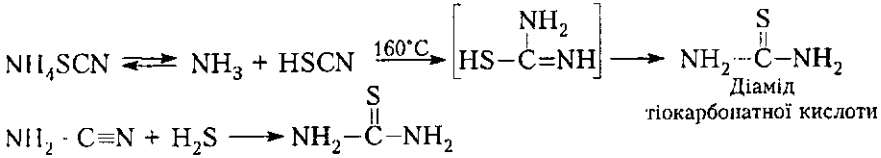
$$N\equiv C–Cl + NH_3 \rightarrow N\equiv C–NH_2 + HCl$$

Широко використовуються в органічному синтезі алкільні похідні *карбодііміду* $NH=C=NH$. Їх одержують з ізоціанатів у присутності фосфіноксидів:



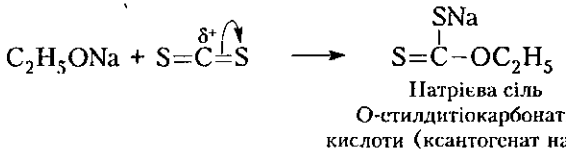

З *тіокарбонатів* (сірковмісних похідних карбонатної кислоти) заслуговують на увагу тіокарбамід, ксантогенати і дитіокарбамати.

*Тіокарбамід* отримують з роданіду амонію при нагріванні або при дії сірководню на ціанамід:




Тіокарбамід застосовується для одержання полімерів, ліків, барвників.

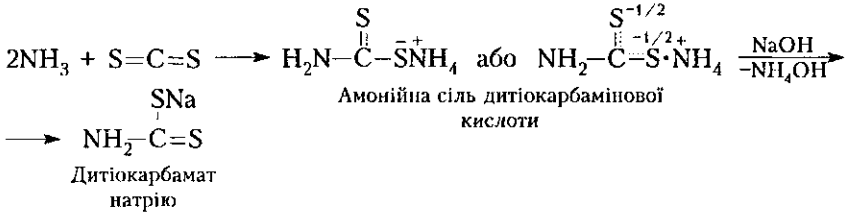
*Ксантогенати* добувають взаємодією сірковуглецю $CS_2$ з алкоголятами:




Натрієва сіль
О-етилдитіокарбонатної
кислоти (ксантогенат натрію)

Ксантогенати використовуються як флотаційні засоби при збагачуванні руд, у виробництві віскози.

*Дитіокарбамати* отримують в результаті амінування сірковуглецю:




Амонійна сіль дитіокарбамінової
кислоти

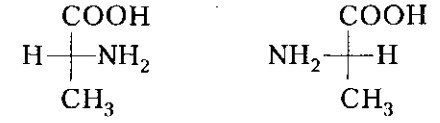
Дитіокарбамат
натрію

N,N-Діетилкарбамат натрію утворює міцні комплекси з іонами важких металів.

# Глава 23. Амінокислоти. Білки

Амінокислотами називаються сполуки, які містять одночасно аміно- та карбоксильну групи. За правилами систематичної номенклатури IUPAC назви амінокислот складаються з назви карбонової кислоти з додаванням префікса *аміно-*. Положення $NH_2$-групи позначається цифрою (табл. 23.1). Тривіальні назви застосовуються аналогічно назвам гідроксикислот. Через значну роль амінокислоти при утворенні білків для них збережені історичні назви. У свою чергу, серед найпоширеніших амінокислот існують також двоосновні, з двома аміногрупами, з іншими функціональними групами (–OH, –SH, $C_6H_5$–), з гетероциклами тощо.

Усі α-амінокислоти, крім амінооцтової, містять хіральний (асиметричний) атом вуглецю та існують у вигляді енантіомерів. Усі природні α-амінокислоти, з яких побудовані білки, відносяться до (*L*)-ряду, більшість з яких має *S*-конфігурацію, наприклад:




*D*(α)-Аланін
(*R*-конфігурація)

*L*(α)-Аланін
(*S*-конфігурація)

## 23.1. Методи одержання

**1. Гідроліз білкових речовин.** Гідролізом білків у присутності кислот утворюють складні суміші, які містять до 20 різних амінокислот і які потім розділяють на індивідуальні. Так, ще 1820 р. А. Браконно вперше з желатини виділив гліцин, або глікокол (від грецьк. *glycys* – солодкий і лат. *colla* – клей). У промисловості, як правило, гідролізу піддають кров, роги, копита, пір'я. Однак обмеженість вихідної білкової сировини стримує поширення даного методу.

Таблиця 23.1. **Амінокислоти**

| Формула | Номенклатура IUPAC | Тривіальні назви | Історичні назви |
|---|---|---|---|
| $NH_2-CH_2-COOH$ | Аміноетанова | Амінооцтова | Гліцин |
| $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ | 2-Амінопропанова | α-Амінопропіонова | α-Аланін |
| $NH_2-CH_2-CH_2-COOH$ | 3-Амінопропанова | β-Амінопропіонова | β-Аланін |
| $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ | 4-Амінобутанова | γ-Амінобутиратна | – |
| $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{C}}(CH_3)-COOH$ | 2-Аміно-2-метилпропанова | α-Аміноізобутиратна | – |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ | 2-Аміно-4-метилпентанова | α-Аміноізокапронова | Лейцин |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ | 2-Аміно-3-метилбутанова | α-Аміноізовалеріанова | Валін |
| $HO-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ | 2-Аміно-3-гідроксипропанова | α-Аміно-β-гідроксипропіонова | Серин |

**2. Мікробіологічний синтез.** *Усе більшого значення набуває* мікробіологічний синтез, заснований на здатності деяких мікроорганізмів (Micrococcus або Brevibacterium) виробляти певні амінокислоти. У такий спосіб у промисловості з поживного середовища (меляси, білкових гідролізатів) добувають кормовий концентрат лізину (2,6-діаміногексанової кислоти).

Важливим є те, що мікробіологічний синтез дозволяє отримувати тільки необхідну *L*-форму амінокислот, у той час як при застосуванні синтетичних методів завжди утворюється рацемічна суміш *D*- і *L*-конфігурацій.

Нижче розглянуті синтетичні методи.

**3. Одержання з галогенозаміщених кислот** (Е. Фішер). Даний метод застосовується в першу чергу для синтезу α-амінокислот при дії аміаку на відповідні солі кислот:

$$NH_2-H + Cl-CH_2-C(=O)-ONH_4 \xrightarrow{-HCl} NH_2-CH_2-C(=O)-ONH_4$$



**4. Одержання з ціангідринів (α-гідроксинітрилів).** При дії аміаку на ціангідрини утворюються α-амінонітрили, які далі гідролізуються до α-амінокислот (метод А. Штреккера):

$$CH_3-C(=O)-H + HCN \longrightarrow \underset{\text{Ціангідрин}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-C\equiv N} \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} \underset{\text{α-Амінонітрил}}{CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CN} \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$$

Нуклеофільному заміщенню гідроксильної групи сприяє вплив сильноакцепторної нітрильної групи в α-положенні.

**5. Одержання за методом М. Зелінського.** М. Зелінський (1906 р.) модифікував метод Штреккера шляхом заміни ціанідної кислоти та аміаку на суміш KCN та $NH_4Cl$, що дозволяє отримувати необхідні компоненти HCN і $NH_3$ в реакційному середовищі (*in statu nascendi*):

$$KCN + NH_4Cl \rightleftharpoons KCl + NH_4CN$$

$$NH_4CN \xrightarrow{T^\circ C} NH_3 + HCN$$

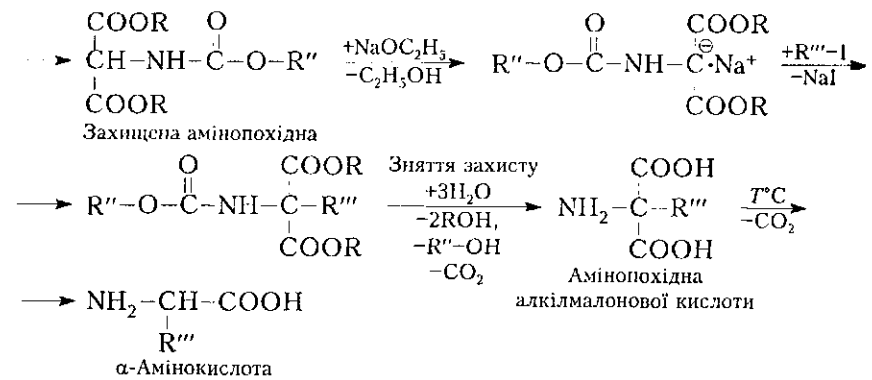
При взаємодії альдегіду з аміаком утворюється альдімін, який реагує з ціанід-аніоном електрофільним атомом вуглецю. Одержаний амінонітрил гідролізується до відповідної амінокислоти аналогічно нітрильним сполукам:

$$CH_3-C(=O)-H + H_2NH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Альдімін}}{CH_3-\overset{\delta^+}{C}H=\overset{\delta^-}{N}H} \xrightarrow{+HCN} CH_3-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{\vert}{CH}}-NH_2 \xrightarrow[\text{Гідроліз}]{+2H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH + NH_3$$

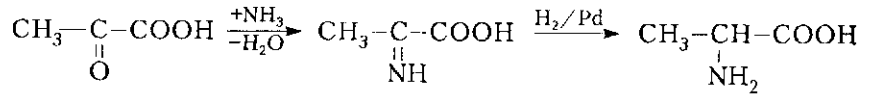
**6. Одержання з малонового естеру (для α-амінокислот).** За допомогою послідовних перетворень з малонового естеру отримують необхідні α-амінокислоти:

$$\underset{\displaystyle COOR}{\underset{\vert}{HCH}}\underset{\displaystyle COOR}{\underset{\vert}{}} + R'-O-N=O \xrightarrow{-R'OH} \underset{\text{Нітрозопохідна}}{\underset{\displaystyle COOR}{\underset{\vert}{CH}}-N=O} \xrightarrow[-H_2O]{H_2/Ni} \underset{\text{Амінопохідна}}{\underset{\displaystyle COOR}{\underset{\vert}{CH}}-NH_2} \xrightarrow[\text{Захист } NH_2]{Cl-C(=O)-O-R''} \xrightarrow[-HCl]{\text{Алкілхлороформіат}}$$

Алкілнітрит

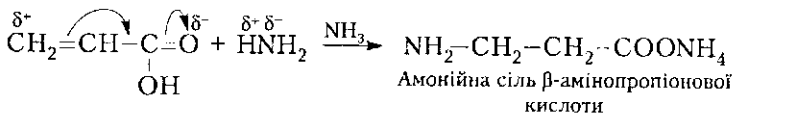



**7. Амінування α-кетокислот у присутності паладію.** Для одержання α-амінокислот у промисловості набуває все більшого значення амінування кетокислот у присутності Pd або Pt, використовуючи для цього здатність кетокислоти утворювати відповідний кетімін:

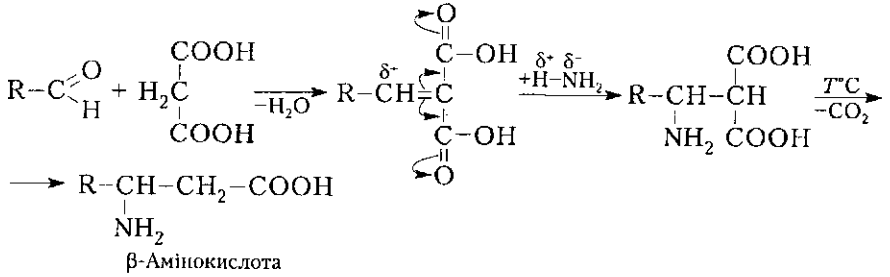



Розглянуті методи застосовуються для одержання α-амінокислот. Для синтезу β-амінокислот використовують нижченаведені.

**8. Приєднання аміаку до ненасичених α,β-кислот.** Приєднання аміаку до спряжених α,β-ненасичених кислот відбувається всупереч правилу Марковникова аналогічно їх гідрогалогенуванню (гл. 17.2.2):



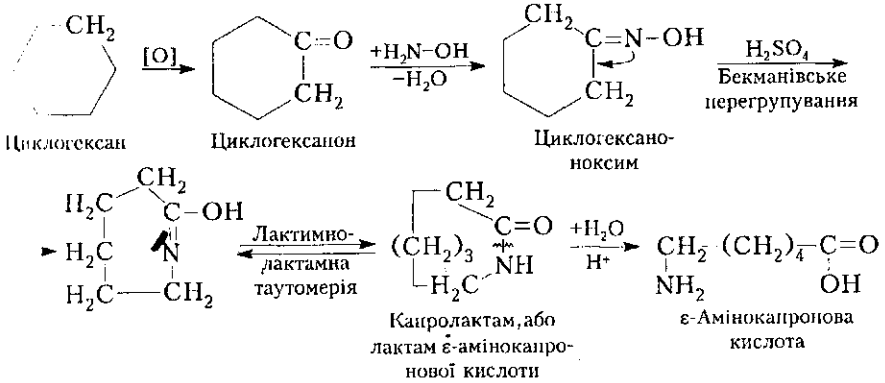

**9. Одержання з малонової кислоти** (метод В. Родіонова, 1926 р.). За даним методом з альдегіду і малонової кислоти отримують спочатку за Кневенагелем (гл. 17.3.2(4)) ненасичену кислоту, до якої потім приєднують аміак в одну стадію:






Для інших амінокислот (γ, δ тощо) існують специфічні методи синтезу. Так, у промисловості добувають важливу речовину ε (або ω)-амінокапронову кислоту з капролактаму.

**10. Одержання капролактаму та ε-амінокапронової кислоти.** При окисненні циклогексану або циклогексанолу утворюється циклогексанон, який потім амінують гідроксиламіном. У кислому середовищі відбувається Бекманівське перегрупування, внаслідок якого утворюється капролактам. При його гідролізі отримуємо ε-амінокапронову кислоту:

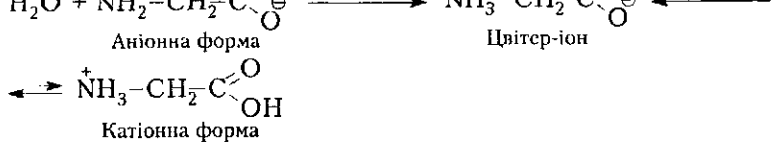



## 23.2. Фізичні і хімічні властивості

Амінокислоти – це безколірні кристалічні речовини, які здебільшого розчиняються у воді, важче – в органічних розчинниках. *L*-Амінокислоти гіркі на смак, а *D*-ізомери – солодкі. Вони містять одночасно дві протилежні за властивостями групи – основну ($NH_2$) і кислотну (COOH). Тому в кристалічному стані амінокислоти існують у вигляді внутрішніх солей (цвітер-іонів), або біполярних іонів, $\overset{+}{N}H_3\sim\sim COO^-$, що підтверджується їх високими температурами топлення, відсутністю в ІЧ-спектрах характерних смуг для $NH_2$- і COOH-груп.

*Цвітер-іон – це іон, в якому одночасно існують два протилежних заряди.*

У водних розчинах форма існування амінокислот залежить від pH середовища у вигляді рівноважних форм:

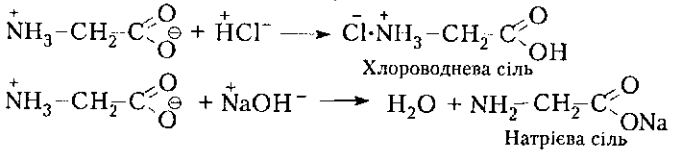


Якщо при вимірюванні електропровідності розчину амінокислот при різних значеннях pH концентрації катіонної та аніонної форм однакові, то їх переміщення до анода і катода не відбувається. Електропровідність при цьому мінімальна, а концентрація цвітер-іонів максимальна.

Таке значення pH називається *ізоелектричною точкою*, яку позначають відповідно $pH_i$ і яка є фізичною константою амінокислот.

> ***Ізоелектрична точка ($pH_i$) — значення pH розчину, при якому концентрація цвітер-іонів максимальна.***

Загалом у кислому середовищі амінокислоти, як типово амфотерні сполуки, проявляють основні властивості (утворюють солі за $NH_2$-групою), а в лужному – кислотні (утворюють солі за COOH-групою):



Хлороводнева сіль

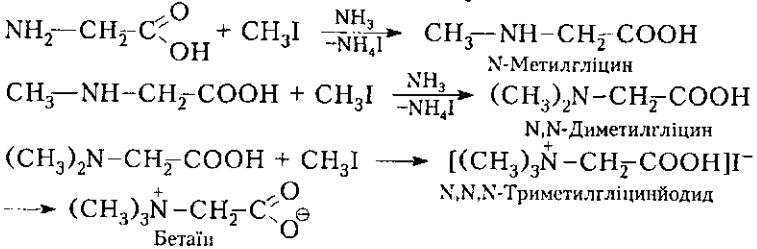


Натрієва сіль

Завдяки біполярній структурі амінокислоти вступають у реакції частіше в іонній, а не молекулярній формі. Проте з метою полегшення засвоєння матеріалу далі хімічні перетворення амінокислот наведені за допомогою молекулярних формул.

У хімічному відношенні амінокислоти проявляють практично всі властивості аміну і карбонової кислоти.

**1. Реакції за аміногрупою.** При *алкілюванні* амінокислот, наприклад гліцину, або глікоколю, галогеналкілами отримують вторинні, третинні алкілпохідні, а також четвертинні амонійні основи, внутрішні солі яких дістали назву *бетаїни* (цвітер-іони):



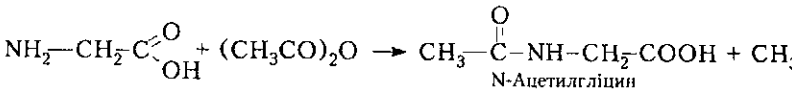
N-Метилгліцин

N,N-Диметилгліцин

N,N,N-Триметилгліцинйодид

Бетаїн

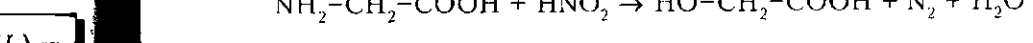
Для *ацилювання* амінокислот часто використовують оцтовий ангідрид або галогенангідриди. З метою захисту аміногрупи застосовують алкілхлороформіати (гл. 22.7(1)):



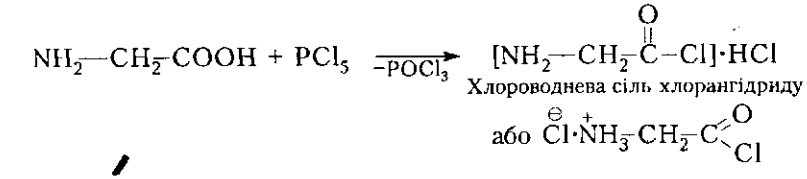
N-Ацетилгліцин



При *дії нітритної кислоти* амінокислоти перетворюються у відповідні гідроксикислоти (гл. 19.3(4)). За об'ємом азоту, що виділяється, визначають вміст амінокислоти (метод Д. Ван Слайка, 1910 р.):



**2. Реакції за карбоксильною групою.** *Утворення галогенангідридів.* При дії галогенуючих сполук на зразок $PCl_5$ одержують нестійкі хлорангідриди, здатні далі ацилювати $NH_2$-групу. Тому для запобігання цьому доводиться попередньо захищати аміногрупу:

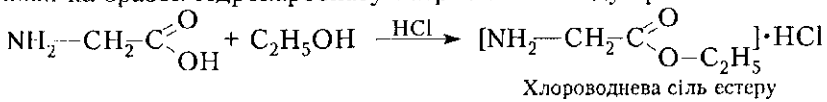


Хлороводнева сіль хлорангідриду

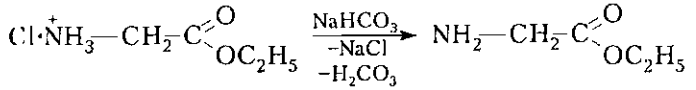
або



*Утворення естерів.* Амінокислоти при взаємодії із спиртами в присутності хлороводню утворюють хлористоводневі солі відповідних естерів. Для добування чистого естеру додають, як правило, слабкі основи на зразок гідрокарбонату натрію або оксиду срібла:

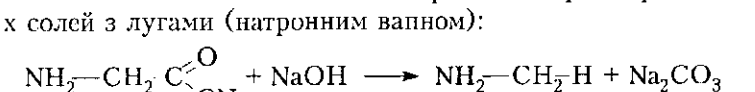


Хлороводнева сіль естеру



Естери амінокислот за нормальних умов нестійкі і швидко конденсуються в дикетопіперазини (див. далі).

*Декарбоксилювання.* Амінокислоти термічностійкіші, ніж їх аналоги – карбонові кислоти внаслідок утворення внутрішніх солей. Декарбоксилювання амінокислот може проходити при нагріванні відповідних солей з лугами (натронним вапном):

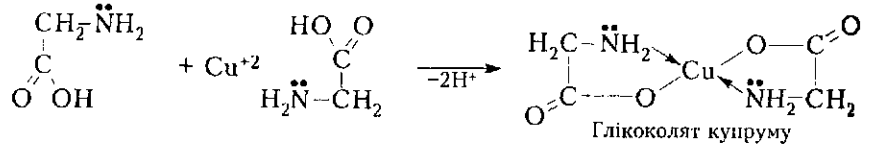


У живих організмах під дією певних ферментів реакція декарбоксилювання проходить при значно менших температурах, що має важливе значення для утворення необхідних біосистемам організму амінів.

Крім того, аналогічно іншим заміщеним кислотам для амінокислот спостерігається вплив карбоксильної та амінної груп одна на одну, що зумовлює ряд їх специфічних властивостей (особливо для α-амінокислот).

**3. Утворення комплексних сполук з важкими металами.** З іонами важких металів амінокислоти дають комплексні (хелатні) сполуки з

донорно-акцепторним зв'язком між *n*-електронами азоту і вільної АО відповідного металу, наприклад купруму:



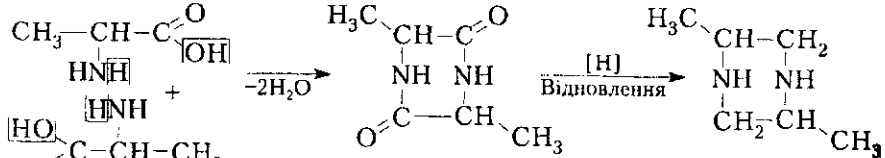
Глікоколят купруму

Комплекси з солями міді фіолетового кольору отримують для виділення амінокислот. Амінокислоти, здатні утворювати комплексні сполуки, називаються *комплексонами*. Найбільш відомий комплексон – етилендіамінтетроцтова кислота, або трилон Б:

$$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2.$$

**4. Реакції, що розрізняють α-, β- і γ-амінокислоти.** По відношенню амінокислот до нагрівання можливо зробити висновок про місце розташування $NH_2$-групи щодо COOH-групи.

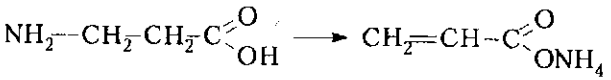
*α-Амінокислоти* утворюють дикетопіперазини, або циклічні діаміди:



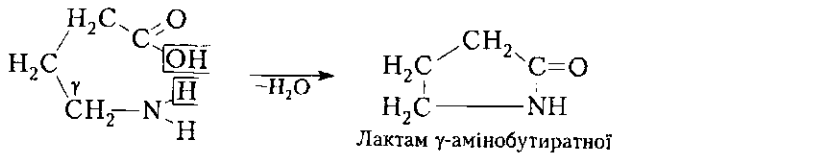
Диметилдикетопіперазин, або 3,6-диметил-2,5-діоксопіперазин

2,5-Диметилпіперазин

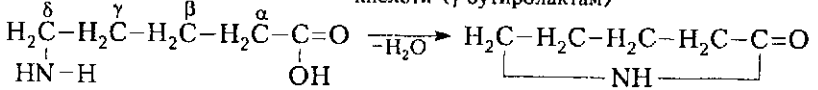
*β-Амінокислоти* дають головним чином ненасичені кислоти:



*γ- і δ-Амінокислоти* перетворюються в *лактами* – внутрішні аміди:



Лактам γ-амінобутиратної кислоти (γ-бутиролактам)

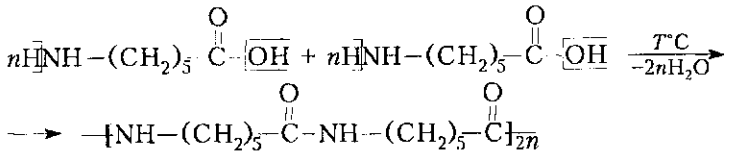


Лактам δ-аміновалеріанової кислоти (δ-валеролактам)

Рівняння реакції утворення капролактаму наведено раніше.

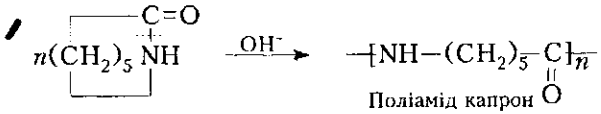


Амінокислоти, для яких аміногрупа віддалена від карбоксильної більше ніж на чотири атоми вуглецю, наприклад ε-амінокапронова кислота, при нагріванні утворюють високомолекулярні сполуки – поліаміди завдяки реакції поліконденсації:



Поліамід

На основі поліамідів виготовляють синтетичні волокна на зразок капрону, що утворюється з ε-амінокапронової кислоти, або енанту, який синтезується з ω-аміноенантової кислоти. Сучаснішим методом одержання капрону є ступінчаста полімеризація капролактаму (гл. 39.2.4):



Поліамід капрон

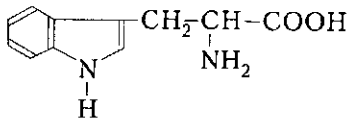
У результаті міжмолекулярної взаємодії карбоксильної та амінної груп в реакціях поліконденсації утворюється фрагмент –NH–CO–, який називається *пептидним зв'язком*. Цей зв'язок сполучає амінокислоти в макромолекулах білка і має надзвичайне значення для виникнення і діяльності біологічних форм життя. До складу білків входить приблизно 20 амінокислот, частина з яких (8) у людському організмі не синтезується. Це так звані незамінні амінокислоти, які людина повинна одержувати з їжею (табл. 23.2).

## 23.3. Поліпептиди і білки

Білки – це складні високомолекулярні сполуки біологічного походження (біополімери), побудовані із залишків амінокислот, сполучених між собою пептидними зв'язками. Умовно речовини, які містять менше 100 ланок амінокислот, називаються *поліпептидами*, а більше 100 – *білками*. Поліпептиди, у свою чергу, бувають дипептидами, які побудовані із залишків двох амінокислот, трипептидами, що складаються із залишків трьох амінокислот, тощо. Ускладнення структури поліамінокислот можна подати простою схемою: амінокислота → дипептид → поліпептид → білок. Для кожного білка послідовність сполучення амінокислот різна, і це має важливе життєве значення.

Білки містяться в ядрі та протоплазмі всіх тваринних і рослинних клітин. З білків побудовані м'язові, опорні та покривні тканини; за їх допомогою доставляються необхідні організму речовини, наприклад

Таблиця 23.2. **Незамінні амінокислоти**

| Сполука | Формула |
|---|---|
| Лізин | $NH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Треонін | $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{CH}–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Метіонін | $CH_3–S–CH_2–CH_2–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Валін | $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{CH}–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Лейцин | $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{CH}–CH_2–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Ізолейцин | $CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{CH}–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Фенілаланін | $C_6H_5–CH_2–\underset{\displaystyle NH_2}{CH}–COOH$ |
| Триптофан |  |

кисень з легенів у тканини; виводяться непотрібні речовини; каталізуються численні біохімічні процеси. Отже, білки в організмах тварин і людей виконують певні біологічні функції. Це функції *структурні* (45–50% сухої маси людини припадає на білки), *гормональні* (більшість гормонів є білками), *каталітичні* (біологічні каталізатори – ферменти мають білкову природу), *захисні* (імунні процеси в організмі проходять завдяки антитілам білкової природи), *транспортні* (поживні речовини переносяться сполуками білкової природи), *механічні* (робота м'язів, легенів, шлунку тощо здійснюється за участю білкових тіл), *енергетичні* (білки є джерелом енергії).

**1. Класифікація білків.** Білки поділяються на *прості* (апопротеїни) і *складні* (голопротеїни). Прості білки складаються із залишків амінокислот, а складні містять у своїй структурі крім амінокислот вуглеводи, нуклеїнові кислоти, фосфатну кислоту, барвники (так звані *простетичні групи*). У свою чергу, апопротеїни поділяються на *альбуміни*, *глобуліни*, *протаміни*, *гістони*, *проламіни*, *глутеліни* і *протеноїди*, а голопротеїни – на *нуклеопротеїни*, для яких простетичними групами є нуклеїнові кислоти, *глікопротеїни* (вуглеводи), *хромопротеїни* (барвники), *металопротеїни* (метали Fe, Cu, Co, Zn), *фосфопротеїни* (фосфатна кислота $H_3PO_4$).



Унікальна послідовність амінокислотних залишків у макромолекулярному ланцюгу поліаміду характерна для кожного білка і називається *первинною структурою білка*. Окремі ділянки білка взаємодіють між собою з утворенням головним чином водневих зв'язків і закручуються в спіралі. Така структура називається *вторинною*. Вона існує в двох конформаціях α і β. Більш характерна для білків α-конформація (α-спіраль), для якої на один виток спіралі припадає 3,6 амінокислотного залишку незалежно від природи амінокислоти (рис. 23.1). При цьому водневий зв'язок утворюється між кожною першою і четвертою –NH–CO– пептидними групами. Спіраль має переважно праве обертання (α-кератин), але буває, навпаки, наприклад для колагену. У спіралі об'ємні замісники R для *L*-амінокислот направлені від центра спіралі до периферії. При розтягуванні α-конформації (α-кератину) утворюється β-конформація (β-кератин) лінійної будови, де поліпептидні ланцюги сполучені між собою також міжмолекулярними водневими зв'язками і розміщуються паралельно один одному (рис. 23.2.). У деяких випадках α- і β-конформації існують одночасно або переходять одна в одну внаслідок перебудови водневих зв'язків.

Певна стерична конформація спіральних або лінійних поліпептидів називається *третинною структурою білка*, яка утворюється завдяки водневим, іонним $-R_3\overset{+}{N}\overset{-}{O}CO-$, дисульфідним –S–S– і гідрофобним зв'язкам між поліпептидами.

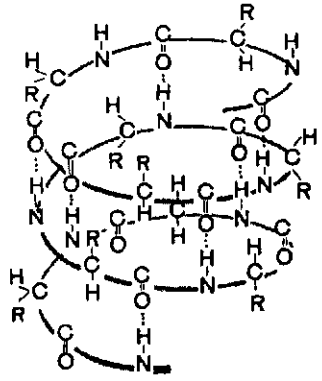


Рис. 23.1. Будова α-спіралі поліпентиду за Л. Полінгом.

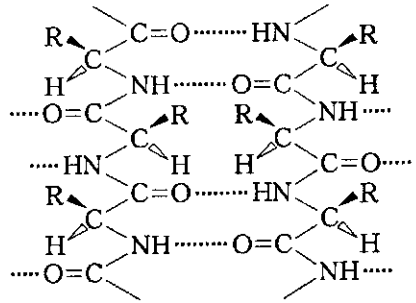


Рис. 23.2. β-Конформація лінійної будови за А. Уайтом.

Гідрофобні (вандерваальсівські) зв'язки виникають між гідрофобними (неполярними) фрагментами молекул амінокислот. Третинна структура здебільшого буває сферичної форми у вигляді глобул (рис. 23.3).

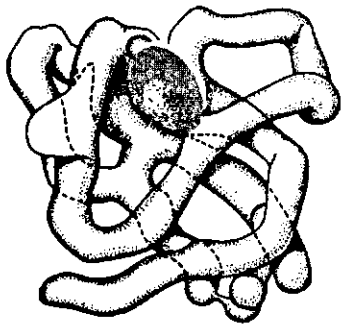
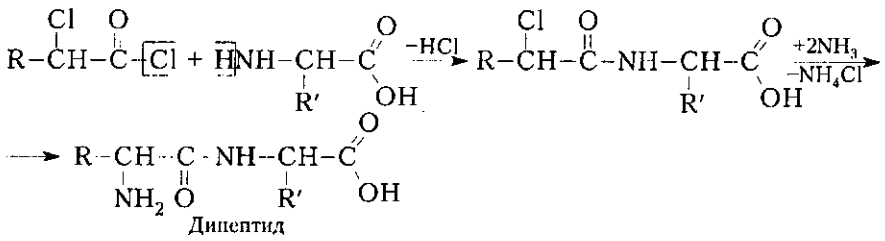


Рис. 23.3. Третинна структура міоглобіну за Дж. Кендрю.

Зустрічається і *четвертинна структура білка* – складні білкові формування різної форми. Вони утворені з декількох третинних структур, кожна з яких побудована з індивідуальних поліпептидів. Формування (з'єднання) четвертинної структури відбувається завдяки нековалентним (водневим, гідрофобним, іонним) зв'язкам між третинними структурами. До білків з четвертинною структурою відносять гемоглобін, віруси тютюнової мозаїки і жовтої мозаїки ріпи, деякі ферменти.

**2. Синтез поліпептидів** з амінокислот є складною проблемою і має велике теоретичне значення. Синтез поліпептиду з гліцину та лейцину вперше був здійснений Е. Фішером (1903 р.) методом ацилювання $NH_2$-групи хлорангідридом α-галогенозаміщеної кислоти з подальшим амінуванням α-галогену:




Таким методом пізніше був отриманий поліпептид з 18 залишків амінокислот.

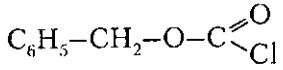
Головні етапи синтезу білків складаються з: 1) зворотного захисту функціональних груп амінокислоти; 2) утворення пептидних зв'язків і 3) вибіркового (селективного) відщеплення груп захисту. Даний метод багатостадійний, трудомісткий і потребує використання чистих енантіомерів *L*-ряду (найчастіше *S*-конфігурації). Тепер уже синтезовано поліпептиди (гормон інсулін, скотофобін, фермент рибонуклеаза, антибіотики актиноміцин, граміцидин, деякі вітаміни тощо), які містять понад 100 амінокислот з точно заданою послідовністю. Наприклад, для синтезу інсуліну (регулює вміст цукру в крові) необхідно було



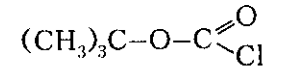
провести 89 реакцій, в результаті яких одержано два ланцюги з 21 і 30 залишками амінокислот, сполучених двома дисульфідними містками.

Для захисту $NH_2$-групи найчастіше застосовують:

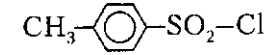
1) бензилоксикарбонілхлорид, або бензилхлороформіат



2) *трет*-бутоксикарбонілхлорид, або *трет*-бутилхлороформіат



3) *п*-толуолсульфонілхлорид

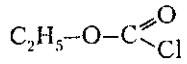


4) трифенілметилхлорид $(C_6H_5)_3C-Cl$.

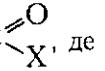
Для захисту COOH-групи здебільшого застосовують:

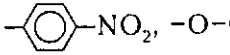
1) спирти для утворення естерів $(CH_3)_3C-OH$, $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$;

2) етилоксикарбонілхлорид, або етилхлороформіат, для утворення змішаного ангідриду



3) дициклогексилкарбодіімід $C_6H_{11}-N=C=N-C_6H_{11}$.

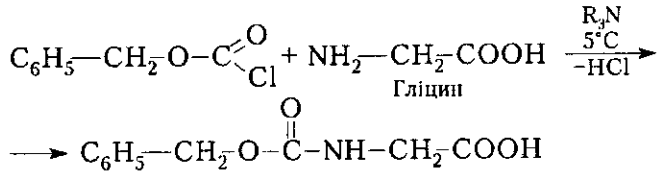
Часто паралельно з захистом карбоксильної групи проводять її активацію шляхом введення до неї електроноакцепторних груп X з утворенням хлорангідридної, естерної, змішаної ангідридної, азидної груп загального вигляду  , де

X -Cl,  , -O-CO-OR, $-N_3$.

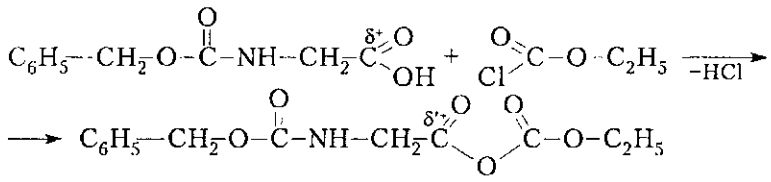
> ***Активація COOH-групи – це збільшення електрофільності карбонільного вуглецю за допомогою введення до карбоксилу електроноакцепторних груп.***

Розглянемо вказані основні етапи на прикладі синтезу дипептиду з гліцину та аланіну.

1. Захист $NH_2$-групи:

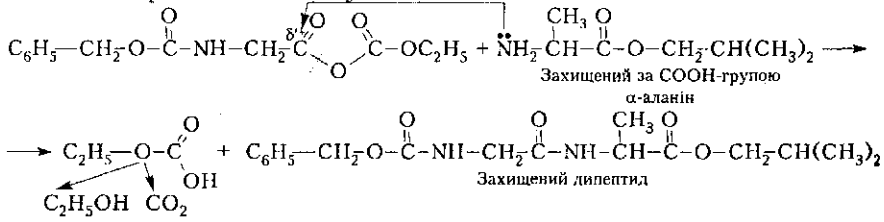


Захист і активація COOH-групи:

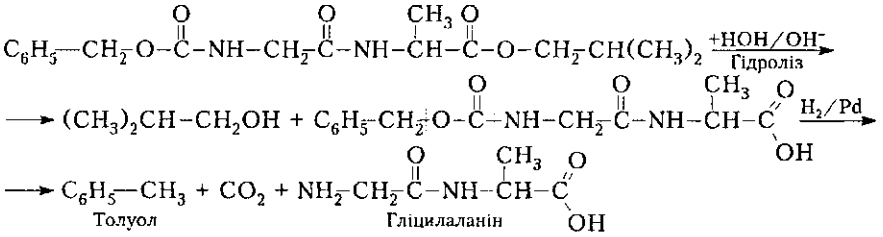


N-Захищений гліцин з активованою COOH-групою у вигляді змішаного ангідриду, $\delta'+ > \delta+$

2. Утворення дипептиду:




3. Відщеплення груп захисту (зняття захисту):

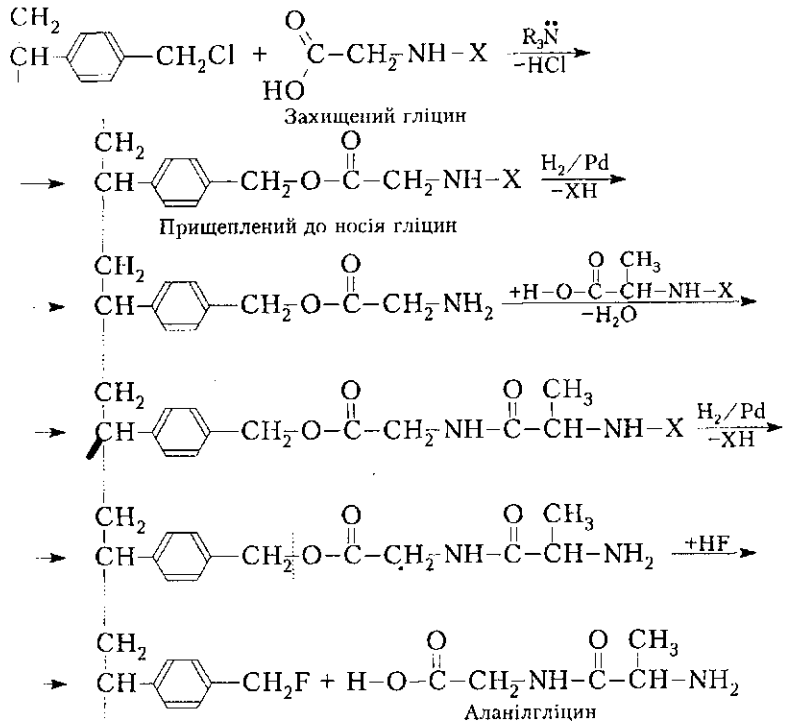



Наведену послідовність реакцій можна повторювати з іншими амінокислотами далі до утворення трипептиду, тетрапептиду тощо. При цьому форму захисту та активації функціональних груп можна комбінувати, застосовуючи вищезгадані сполуки.

Назви поліпептидів будують таким чином: у назвах амінокислот, карбоксильні групи яких прореагували, змінюють закінчення *-н* на *-л*.

Перспективним є твердофазний синтез поліпептидів (Р. Мерріфілд, 1963 р). Утворення пептидних зв'язків при цьому відбувається на поверхні твердого полімерного носія. Як полімер використовують хлорометильований полістирол, що містить активні групи $-CH_2Cl$. Захищена за $NH_2$-групою амінокислота реагує з активними групами носія з утворенням естерового зв'язку. Потім позбавляються захисту $NH_2$-групи і діють на прищеплений до полімерної підкладки (іммобілізований на підкладці) гліцин захищеним попередньо α-аланіном:






При необхідності такий цикл перетворень повторюють до відповідної довжини поліпептиду, який відщеплюють від полістирольного носія дією HF або суміші HBr і $CF_3COOH$.

# Глава 24. Оксокислоти

Сполуки, до складу молекул яких поряд з карбоксильною групою COOH входить карбонільна $\rangle C{=}O$, називаються оксокислотами або альдегідокислотами і кетокислотами.

За номенклатурою IUPAC назви оксокислот складаються з назв карбонових кислот з префіксом *оксо-* (табл. 24.1). За тривіальним варіантом вони походять від назв відповідних кислот з додаванням назви ацилу для альдегідокислот і префікса *кето-* для кетокислот. Крім того, вживаються деякі історичні назви.

## 24.1. Методи одержання

Для синтезу оксокислот застосовують відомі реакції утворення карбоксильної або карбонільної груп. З них заслуговують на увагу такі.

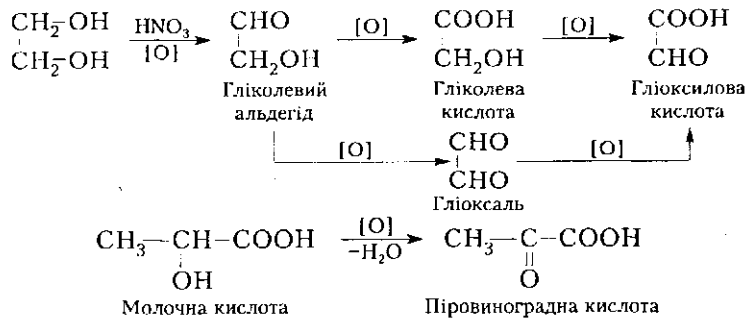
**1. Гідроліз гемінальних галогенокарбонових кислот** відбувається аналогічно гідролізу гемінальних галогеналканів (гл. 13.2.2):

$$\underset{\text{Дихлороцтова}}{Cl_2CH{-}COOH} + 2HOH \xrightarrow[-2HCl]{} \underset{HO}{\overset{HO}{\rangle}}CH{-}COOH \longrightarrow H_2O{\cdot}\underset{H}{\overset{O}{\rangle}}C{-}COOH$$
Гліоксилова

Гліоксилова кислота існує у вигляді гідрату внаслідок впливу COOH-групи на альдегідну.

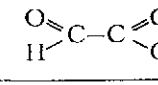
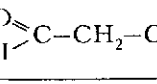
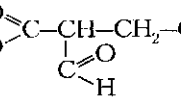
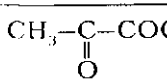
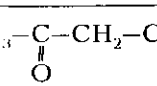
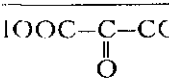
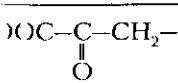
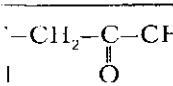
**2. Окиснення спиртів, гліколів, гідроксикислот.** Залежно від умов реакції метод окиснення відкриває широкі можливості для синтезу оксосполук, але процес ускладнюється утворенням численних кисневмісних домішок:



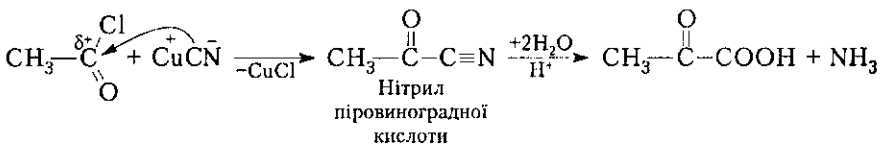



**3. Ацилювання ціанідів з подальшим гідролізом.** При взаємодії галогенангідридів з неорганічними ціанідами спочатку утворюється

Таблиця 24.1. **Оксокислоти**

| Формула | Номенклатура IUPAC | Тривіальні назви | Історичні назви |
|---|---|---|---|
| Альдегідокислоти | | | |
|  | 2-Оксоетанова | Формілмуранцина | Гліоксилова |
|  | 3-Оксопропанова | Формілоцтова | Малональдегідна |
|  | 2-Метаноїлбутандіова | Формілбурштинова | – |
| Кетокислоти | | | |
|  | 2-Оксопропанова | α-Кетопропіонова | Піровиноградна |
|  | 3-Оксобутанова | β-Кетобутиратна | Ацетоцтова |
|  | Оксопропандіова | Кетомалонова | Мезоксалева |
|  | 2-Оксобутандіова | Кетобурштинова | Щавлевооцтова |
|  | 3-Оксопентандіова | β-Кетоглутарова | Ацетондикарбонова |

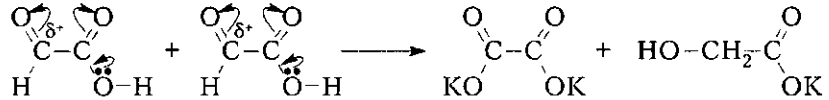
нітрил α-кетокислоти, який потім гідролізують до відповідної кетокислоти:



Нітрил піровиноградної кислоти

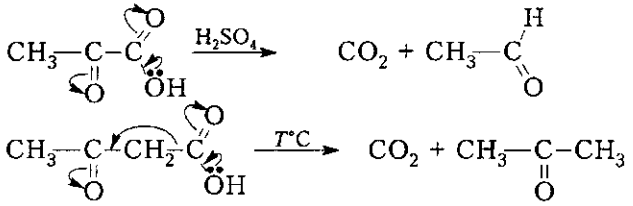
## 24.2. Фізичні і хімічні властивості

Оксокислоти переважно рідини, розчинні у воді. Для α-оксокислот характерні всі реакції, в які вступають карбоксильна та карбонільна групи. Взаємний вплив даних груп одна на одну внаслідок індукційного та мезомерного ефектів підвищує їх реакційну здатність: підсилює електрофільність карбонільного вуглецю альдегідної групи і збільшує кислотність карбоксильної, тобто оксокислоти сильніші, ніж відповідні гідроксикислоти. Крім того, гліоксилова кислота внаслідок зазначеного впливу вступає в реакцію Канніццаро:



Калієва сіль щавлевої кислоти — Калієва сіль гліколевої кислоти

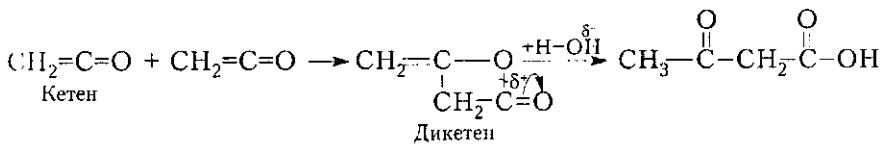
Взаємний вплив функціональних груп для α- і β-кетокислот приводить до їх полегшеного декарбоксилювання в присутності сульфатної кислоти або при нагріванні:



У процесі спиртового бродіння піровиноградна кислота, що утворюється як побічний продукт, здатна відщеплювати $CO_2$ вже при кімнатній температурі під дією ензиму карбоксилази (дріжджів).

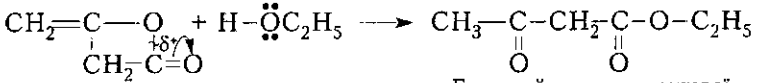
На особливу увагу заслуговує ацетоцтова кислота у зв'язку з широким застосуванням її естерів в органічному синтезі. Ацетоцтову кислоту одержують з кетену методом гідратації дикетену (гл. 16.4):





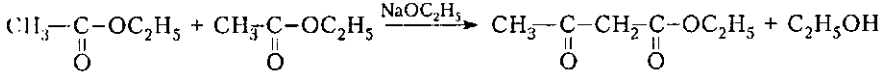
Кетен — Дикетен

Ацетоцтовий естер (АОЕ), головним чином етиловий, отримують в основному двома методами – з дикетену та етилацетату:

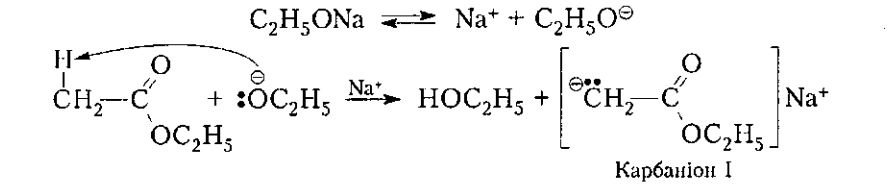


Етиловий естер ацетоцтової кислоти (АОЕ)

Синтез АОЕ з етилацетату, що по суті є реакцією альдольної конденсації (гл. 16.3.2(1)), вперше здійснив А. Гейтнер 1863 р. Пізніше (1887 р.) Л. Кляйзен детально дослідив цю реакцію, за що вона отримала назву естерової (складноефірної) конденсації Кляйзена (гл. 16.5):

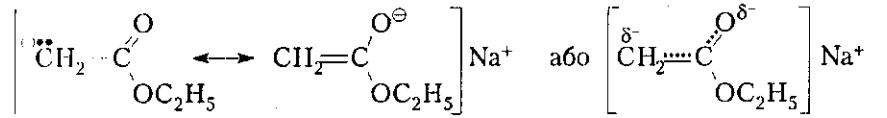


**1. Механізм конденсації Кляйзена.** Під впливом оксогрупи атом водню в молекулі етилацетату (метиленової компоненти) набуває дещо підвищеної рухливості і в присутності сильноосновного каталізатора – етилату натрію $C_2H_5ONa$ відщеплюється за схемою:



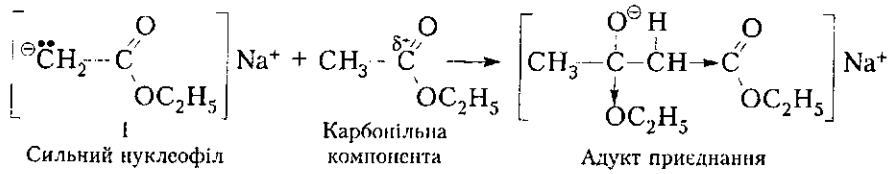
Карбаніон I

Карбаніон I являє собою інтермедіат, який можна за допомогою резонансних структур I і II показати як карбаніон і енолятний аніон відповідно або як аніон з системою вирівнювальних зв'язків III:



I — Енолят-аніон II — Аніон III

Часто для спрощення користуються структурою I. На другій, швидкістьвизначальній, стадії аніон III, як сильний нуклеофіл, атакує іншу молекулу етилацетату (карбонільну компоненту):

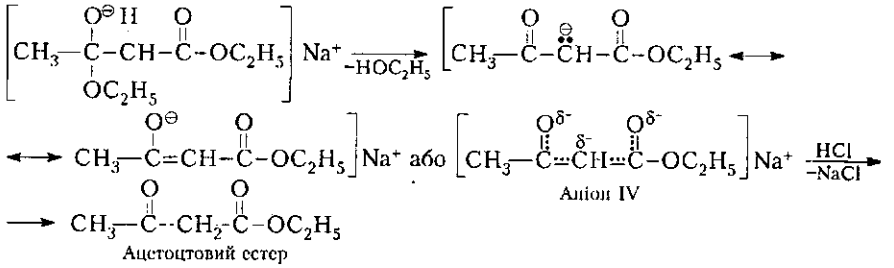



I
Сильний нуклеофіл

Карбонільна компонента

Адукт приєднання

Утворений адукт приєднання у вигляді аніона містить атом водню в α-положенні до аніонного центра, який рухливіший, ніж згаданий у вихідному етилацетаті, внаслідок дії акцепторних етокси- $C_2H_5O-$ і карбонільної C=O груп з $-I$-ефектом. Це сприяє відщепленню молекули стилового спирту з утворенням амбідентного аніона IV, який можна уявити як відповідні резонансні структури:

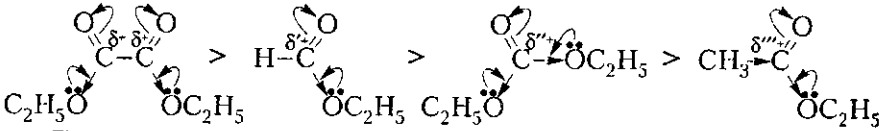



Аніон IV

Ацетоцтовий естер

Сполука аніона IV з катіоном натрію називається натрійацетоцтовим естером (НАОЕ).

Як карбонільну компоненту при естеровій конденсації використовують практично будь-які естери одно- та двоосновних кислот, які за зменшенням карбонільної активності розташовуються в ряд:



Діетилоксалат · Етилформіат · Діетилкарбонат · Етилацетат

При цьому $\delta > \delta' > \delta'' > \delta'''$.

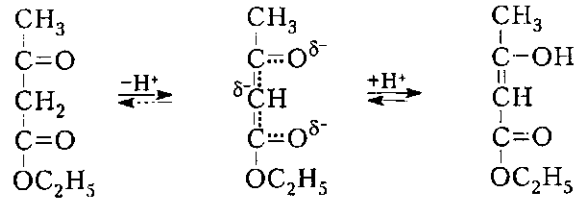
Як метиленову компоненту використовують тільки естери, що містять в α-положенні до естерової (етоксикарбонільної) групи $-CO-OC_2H_5$ метиленову $-CH_2-$ або метильну $CH_3$-групу, але не метинову ≡CH.

Доцільно реакцію естерової конденсації використовувати для синтезу естерів β-оксокислоти з одного якого-небудь естеру. При застосуванні двох різних естерів утворюється відповідна суміш чотирьох різних β-оксокислот (перехресна конденсація аналогічна альдольній) (гл. 16.3.2(1)), яку потім важко розділити на індивідуальні сполуки.



У випадку повних естерів двоосновних кислот можливе утворення естерів циклічних β-оксокислот (внутрішньомолекулярна реакція В. Дікмана, гл. 27.2).

Ацетоцтовий естер завдяки своїй будові виявляє кето-енольну (прототропну, гл. 4.1) таутомерію аналогічно 1,3-дикетонам (гл. 16.5), естерам малонової кислоти (гл. 17.3.2(4)), аліфатичним нітросполукам (гл. 18.3(3)):




Кетонна форма, 92%

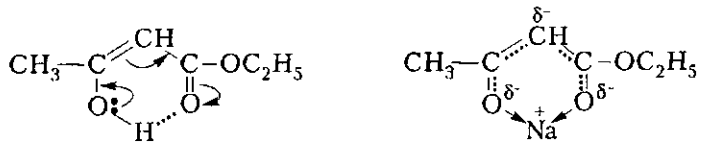
Амбідентний аніон

Енольна форма, 8%

Важливо зіставити між собою здатність дикарбонільних сполук до кето-енольної таутомерії (табл. 24.2). Порівнюючи їх як метиленові компоненти за вмістом енолу, приходимо до висновку, що для естерів β-кетокислот і малонової кислоти присутність у фрагменті $-\overset{|}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{\|}{C}-OC_2H_5$ етоксигрупи $C_2H_5O-$ з $+M$-ефектом зменшує кислотність порівняно з 1,3-дикетонами, у фрагментах $-\overset{|}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{\|}{C}-CH_3$ яких діє незначний $+I$-ефект $CH_3$-групи.

Такий висновок підтверджується також відповідними значеннями $pK_a$. Здатність дикарбонільних сполук до кето-енольної таутомерії викликає необхідність застосування для відносно слабких C–H-кислот сильніших основ (каталізаторів), ніж гідроксид натрію, на зразок алкоголяту натрію $C_2H_5ONa$.

Разом з тим енольна форма енергетично менш вигідна, ніж кетонна. Завдяки виникненню в молекулі ацетоцтового естеру спряженої системи кратних зв'язків і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку енольна форма утворює в значних кількостях циклічну структуру з певним енергетичним виграшем:



Енол ацетоцтового естеру

Натрійацетоцтовий естер

Таблиця 24.2. **Вміст енольної форми дикарбонільних сполук**

| Тип сполук | Таутомерія | Вміст енолу, % | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Альдегіди, кетони | $CH_3-C(=O)-CH_3 \leftrightarrows CH_2=C(OH)-CH_3$ | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | 20 |
| Естери малонової кислоти | $C_2H_5O-C(=O)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \leftrightarrows C_2H_5O-C(OH)=CH-C(=O)-OC_2H_5$ | $0{,}77\cdot10^{-2}$ | 13,3 |
| Естери β-кетокислот | $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \leftrightarrows CH_3-C(OH)=CH-C(=O)-OC_2H_5$ | 8 | 10,7 |
| 1,3-Дикетони | $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3 \leftrightarrows CH_3-C(OH)=CH-C(=O)-CH_3$ | 80,4 | 8,8 |

При цьому для натрійацетоцтового естеру додаткова стійкість виникає внаслідок координаційної взаємодії іона натрію з атомами кисню, на яких зосереджена найбільша електронна густина.

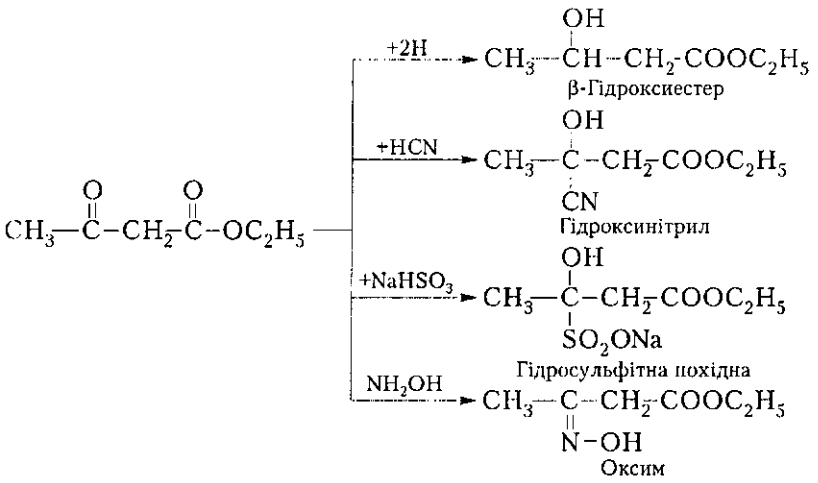
Таким чином, чим сильніша С–Н-кислота для сполук зазначеної природи, тим стійкіший аніон, який утворюється з неї, і тим імовірніше виникнення енольної форми. Така закономірність здебільшого властива чистим 100%-ним сполукам і не враховує дії розчинника. Відомо, що в неполярних розчинниках вміст енолу зростає, а в полярних – зменшується.

Унаслідок кето-енольної таутомерії АОЕ являє собою суміш двох таутомерів і здатний вступати в реакції в кетонній або енольній формі, тобто, ацетоцтовий естер проявляє *двоїсту реакційну здатність* і утворює як С-похідні кетонної форми, так і О-похідні енольної.

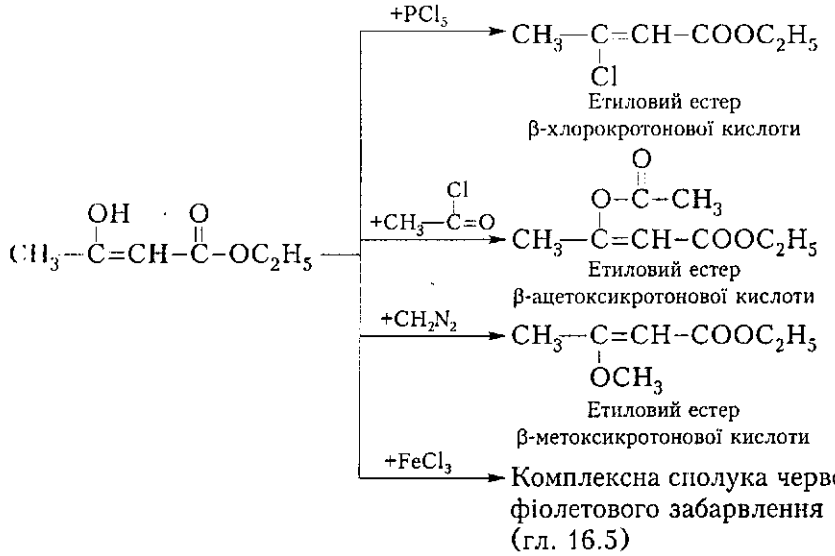
Кожна форма АОЕ може бути виділена як індивідуальна речовина. Так, кетонна форма – це кристалічна сполука ($T_{пл}$ = –39°С), отримана при охолодженні його розчину в петролейному ефірі рідким повітрям при –78°С. Енольна форма як низькокипляча фракція (33°С/2 мм рт. ст.) виділена методом вакуумної перегонки з кварцового посуду, який на відміну від звичайного скла не викликає ізомеризації однієї форми в іншу.

**2. Реакції кетонної форми.** Як кетон, ацетоцтовий естер взаємодіє з HCN, $NaHSO_3$, $NH_3$ та іншими азотистими основами $NH_2OH$, $C_6H_5-NH-NH_2$, $NH_2-CO-NH_2$ з утворенням відповідних похідних:





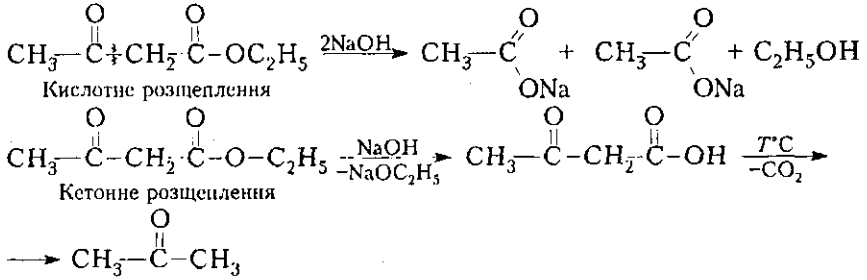

**3. Реакції енольної форми.** Як енол ацетоцтовий естер реагує з ацетилхлоридом у піридині, $PCl_5$, діазометаном $CH_2N_2$, бромом тощо:




Незважаючи на початкову кількість енолу (8%), при тривалому часі реакції весь АОЕ прореагує, як енол. Це пов'язано з тим, що поряд з основною реакцією проходить відновлення рівноважного співвідношення таутомерів (кетон : енол) і поступово вся кетонна форма перетворюється в енольну, причому це характерно тоді, коли реагент вибірково взаємодіє лише з ОН-групою і не взаємодіє з кетонною або навпаки.

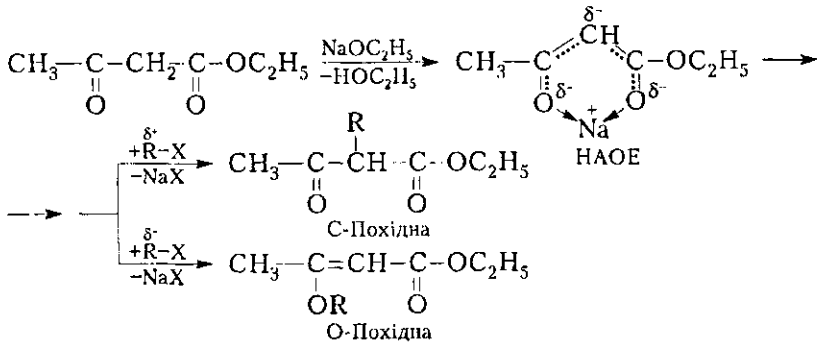
Під дією лугів ацетоцтовий естер та його похідні розщеплюються за різними варіантами, що використовують для синтезу з АОЕ карбонових кислот або кетонів. Характер розщеплення залежить від концентрації лугу. Для концентрованого лугу (приблизно 5 М розчин) спостерігається *кислотне розщеплення*, а при дії розведеного лугу або мінеральних кислот – *кетонне*.

При кислотному розщепленні крім гідролізу естерної групи відбувається відщеплення ацетильної групи з розривом С–С-зв'язку й утворенням солей відповідних карбонових кислот:




При кетонному розщепленні спочатку відбувається гідроліз естеру до ацетоцтової кислоти з розщепленням С–О-зв'язку. Утворена кислота при нагріванні легко декарбоксилюється з розщепленням С–С-зв'язку до кетону.

**4. Синтези за допомогою натрійацетоцтового естеру (НАОЕ).** Найчастіше в органічному синтезі застосовують НАОЕ, а не сам АОЕ. Натрійацетоцтовий естер, як було зазначено, являє собою майже повністю іонізовану циклічну сполуку. У процесі синтезу нових сполук за його допомогою утворюються О-похідні, С-похідні або їх суміші:




Це пов'язують з двоїстою реакційною здатністю НАОЕ, яка існує, на відміну від АОЕ, не завдяки таутомерії, а внаслідок перенесення реакційного центра з атома кисню на атом вуглецю. Так, алкілювання за допомогою R–Hal і ацилювання за допомогою R–COCl в піридині

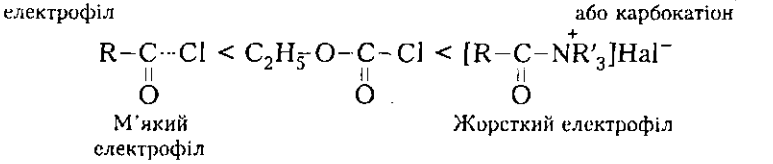


проходить, як вважають, з перенесенням реакційного центра на вуглецевий атом за механізмом $S_N2$ з утворенням С-похідних. О-Похідні утворюються при взаємодії зі сполуками на зразок метилхлорометилового стеру $Cl–CH_2–O–CH_3$ або етилхлороформіту $C_2H_5–O–COCl$ за механізмом $S_N1$. Завдяки своєрідності будови НАОЕ існує достатньо складна кореляція напрямку перебігу реакції залежно від будови реагуючої з ним сполуки, природи розчинника, протиіона (металу) тощо. Досить коректно це пояснюється на підставі застосування *принципу ЖМКО Пірсона* (гл. 6.2): "жорсткі" основи переважно взаємодіють з "жорсткими" кислотами, а "м'які" – відповідно з "м'якими". При цьому амбідентний іон НАОЕ розглядається як основа, що має, з одного боку, жорсткий реакційний центр (атом кисню), з другого – м'який реакційний центр (атом вуглецю).

На жорсткі і м'які кислоти поділяються також діючі реагенти і протиіони (катіони лужних металів). Тоді взаємодія між жорсткою основою ($O^{\delta-}$) і жорсткою кислотою (відповідний карбокатіон реагуючої сполуки – електрофіл) приводить до утворення О-похідних, а між м'якою основою ($C^{\delta-}$) і м'якою кислотою (відповідний електрофіл реагуючої сполуки) – до С-похідних. Для цього існують ряди утворення сильних електрофілів, або жорстких карбокатіонів, для алкілюючих і ацилюючих сполук:

$$RI < R–Br < R–Cl < R–F < (RO)_2SO_2 < RO–SO_2CH_3$$

М'який електрофіл — Жорсткий електрофіл, або карбокатіон




При алкілюванні за допомогою галогеналканів R–Hal будова R також впливає на напрямок реакції (утворення відповідних похідних), наприклад:

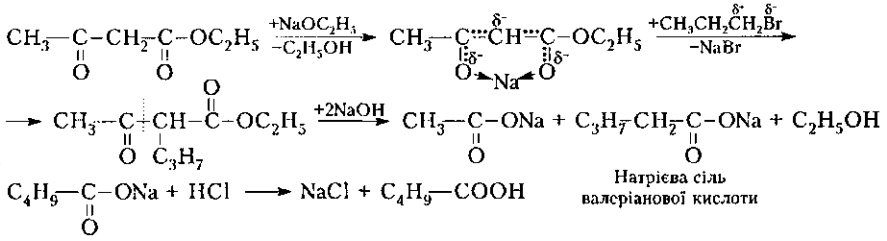
| | $CH_3Br$ | $CH_3CH_2Br$ | $(CH_3)_2CHBr$ | $CH_3CH_2CH(CH_3)Br$ |
|---|---|---|---|---|
| С-похідні, % | 42 | 38 | 31 | 22 |
| О-похідні, % | 14 | 39 | 69 | 78 |

Аналогічно впливає природа розчинника. Неполярний розчинник сприяє одержанню С-похідних унаслідок блокування іоном натрію кисневого реакційного центра. У полярних апротонних розчиниках іонна пара $–\bar{O}\overset{+}{N}a$ або $^{\delta-}O\rightarrow\overset{+}{N}a\leftarrow O^{\delta-}$ роз'єднується молекулами розчинника, і кисневий реакційний центр звільняється для взаємодії з електрофілом.

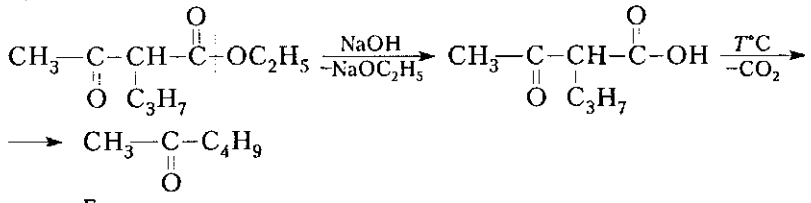
Нарешті, для катіонів металів-протиіонів існує відповідний ряд жорсткості $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, для якого, наприклад, катіон $Li^+$ вважається жорсткішою кислотою, що міцно блокує реакційний кисень і перешкоджає утворенню О-похідних.

Аналогічні пояснення існують для випадку інших амбідентних нуклеофілів (гл. 13.1.3.1 і 16.5).

*Отримання монокарбонових кислот і монокетонів* можна показати на прикладах синтезу валеріанової кислоти та бутилметилкетону:

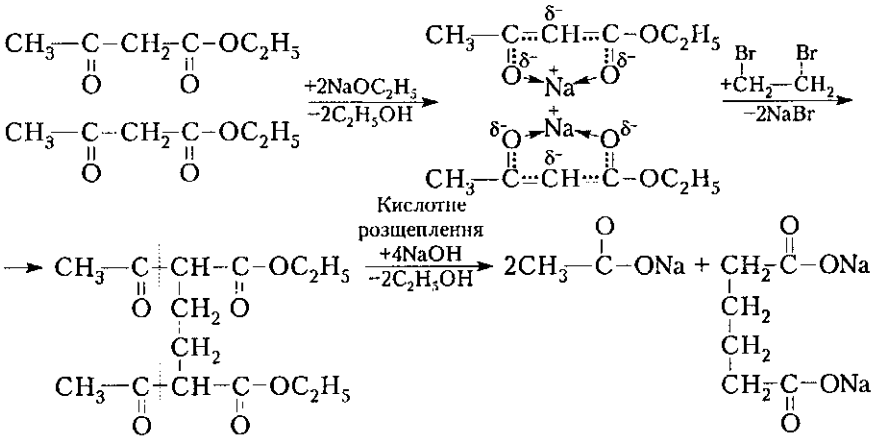



При застосуванні розведеного лугу відбувається кетонне розщеплення:




Бутилметилкетон

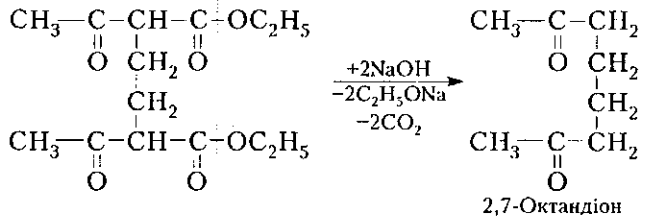
*Отримання дикарбонових кислот і дикетонів* можна прослідкувати на прикладах синтезу адипінової кислоти та 2,7-октандіону:




Натрієва сіль адипінової кислоти

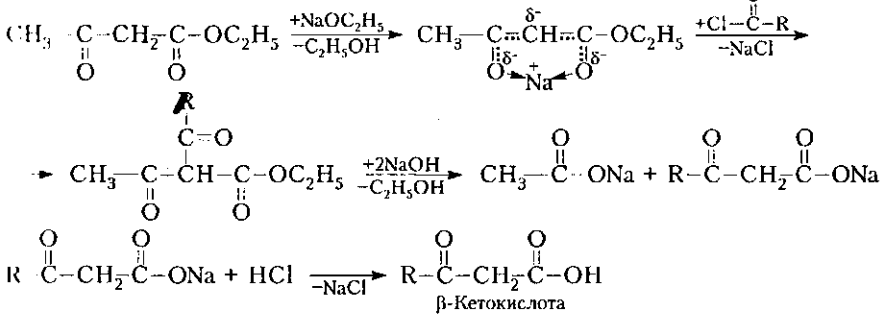


При кетонному розщепленні:




2,7-Октандіон

*Отримання кетокислот* здійснюється при взаємодії АОЕ з відповідним галогенангідридом:

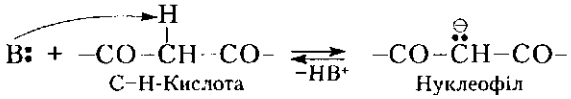



β-Кетокислота

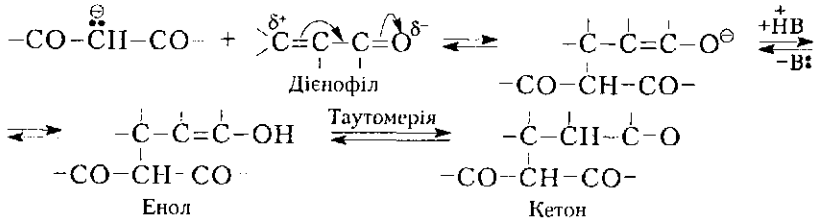
**5. Реакції приєднання за А. Міхаелем (1887 р.).** Відома значна група реакцій, що грунтуються на здатності С–Н-кислот (метиленових компонент, табл. 24.2) у присутності основ взаємодіяти із спряженими ненасиченими сполуками (дієнофілами) (гл. 11.3.2), подвійний зв'язок яких активований електроноакцепторними замісниками –CN, $-NO_2$, C=O. Реакції такого виду називаються приєднанням, чи конденсацією, за Міхаелем.

Крім ацетоцтового естеру до цієї реакції здатні також естери малонової, ціаноцтової кислот, дикетони, нітрили малонової і фенілоцтової кислот тощо. Як дієнофільні компоненти застосовують α,β-ненасичені карбонільні сполуки (альдегіди, кетони, кислоти, естери), спряжені ненасичені нітрили і нітроалкени тощо. Приєднання за Міхаелем ще називають приєднанням нуклеофілу до α,β-спряженої системи зв'язків (спряженим приєднанням).

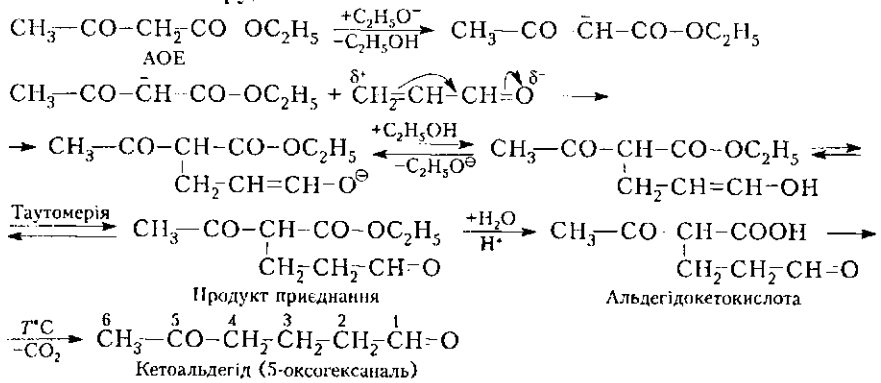
Роль основного каталізатора полягає у відщепленні *α*-метиленового водню, подібно до альдольної конденсації (гл. 16.3.2) або реакції Кневенагеля (гл. 17.3.2(4)):




С–Н-Кислота Нуклеофіл




Роль нуклеофільного реагенту, що утворюється з метиленової компоненти під дією основи, виконує спряжений аніон, про особливості будови якого було повідомлено раніше. Наприклад, приєднання АОЕ до акролеїну відбувається за наведеною схемою і дозволяє одержати альдегідокетокислоту, яку надалі можна використовувати як похідну ацетоцтового естеру:




На відміну від конденсації Кляйзена приєднання за Міхаелем вимагає застосування меншої кількості основного каталізатора (алкоголятів, піперидину), оскільки продукт реакції при цьому проявляє меншу кислотність, ніж вихідні С–Н-кислоти. Для конденсації Кляйзена, навпаки, продукт реакції проявляє більшу кислотність, ніж вихідні сполуки, і це вимагає застосування надлишку основи. Наприклад, С–Н-кислотність АОЕ, синтезованого за Кляйзеном, більша, ніж кислотність вихідного етилацетату.

Загалом реакція приєднання за Міхаелем дозволяє збільшувати за одну стадію вуглецевий ланцюг на декілька вуглецевих атомів, що значно розширює можливості органічного синтезу.

# Глава 25. Вуглеводи

Вуглеводами (цукрами) називаються сполуки з загальною формулою $C_n(H_2O)_n$, з чим і пов'язана їх назва (*вуглець* (С) і *вода* ($H_2O$), К. Шмідт, 1844 р.). За хімічною класифікацією вуглеводи належать до *гідроксиальдегідів* або до *гідроксикетонів*, до сполук, які містять одночасно гідроксильні і карбонільні групи. Вуглеводи називають також *цукрами*, або *сахаридами (карбогідратами)*.

Для української хімічної термінології вуглеводів питання щодо користування родоначальними термінами *цукор* і *сахар* остаточно ще не вирішене. За рекомендаціями УНКоХіТерН пропонується керуватися правилом: слову *сахар* відповідає англійський термін saccharide, наприклад *сахарид* (saccharide), *полісахарид* (polysaccharide), *сахароза* (saccharose) тощо; а слову *цукор* – англійський термін sugar, наприклад, клас *цукри* (sugars), *аміноцукор* (aminosugar) тощо.

Вуглеводи надзвичайно поширені в рослинному і тваринному світі і мають виняткове значення в життєвих процесах, оскільки є джерелом енергії для біологічних систем. Поряд з білками, нуклеїновими кислотами і ліпідами вони є основними компонентами, з яких формуються клітини організмів людей і тварин. У природі приблизно 80% сухої маси рослин і 2% сухої маси тварин припадає на вуглеводи. Синтез вуглеводів з $CO_2$ і $H_2O$ під дією світла і природного каталізатора хлорофілу (фотосинтез) є основою життєдіяльності рослинних організмів. Вуглеводи, один з основних харчових продуктів, містяться в зернах, картоплі, фруктах, овочах. Вони широко використовуються для виробництва спирту, штучного волокна, паперу, вибухівки тощо.

Оскільки вуглеводи відносяться до поширеного класу природних сполук, правилами IUPAC дозволяється використовувати для них тривіальні назви. Такі назви для найпростіших вуглеводів закінчуються на *-оза* (рибоза, глюкоза, фруктоза, сахароза).

Вуглеводи поділяються на дві великі групи: *моносахариди* і *полісахариди*.

Моносахаридами (монозами) називаються прості вуглеводи, не здатні гідролізуватися з утворенням найпростіших вуглеводів. Полісахаридами називаються вуглеводи, здатні гідролізуватися на моносахариди.

Загальна назва моносахаридів складається з назви числівника, що відповідає загальній кількості атомів вуглецю (три-, тетра-, пента-, гекса- тощо), і закінчення *-оза*. Наприклад, вуглеводи з чотирма атомами вуглецю – тетрози, з п'ятьма – пентози тощо.

За функціональною групою моносахариди поділяють на *альдози* (*альдегід* + *оза*, гідроксиальдегіди) і *кетози* (*кетон* + *оза*, гідроксикетони). Повну загальну назву моносахариду утворюють з префікса *альдо-* або *кето-*, до якого додають назву числівника і закінчення (суфікса) *-оза*. Наприклад, моносахариди пентози $C_5H_{10}O_5$ називаються *альдопентозами* з альдегідною групою (рибоза, арабіноза, ксилоза, ліксоза) і *кетопентозами* з карбонільною групою (рибулоза, ксилулоза), а *гексози* $C_6H_{12}O_6$ – *альдогексозами* і *кетогексозами* відповідно. Найбільше значення з природних сахаридів мають пентози та гексози, причому триози (гліцериновий альдегід, дигідроксиацетон) не вважаються сахаридами внаслідок суттєвої відмінності їх хімічних властивостей від властивостей інших моносахаридів, а тетрози в природі не зустрічаються.

Полісахариди поділяють на *цукроподібні*, або *олігосахариди* (дисахариди, трисахариди тощо), і *нецукроподібні* (крохмаль, целюлоза, або клітковина).

## 25.1. Моносахариди

### 25.1.1. Особливості будови

У природі найпоширенішими моносахаридами є пентози і гексози, здебільшого групи альдоз. Родоначальниками генетичного ряду моносахаридів є хіральний гліцериновий альдегід для альдоз і дигідроксиацетон для кетоз:




*R*- або *D*-Гліцериновий альдегід

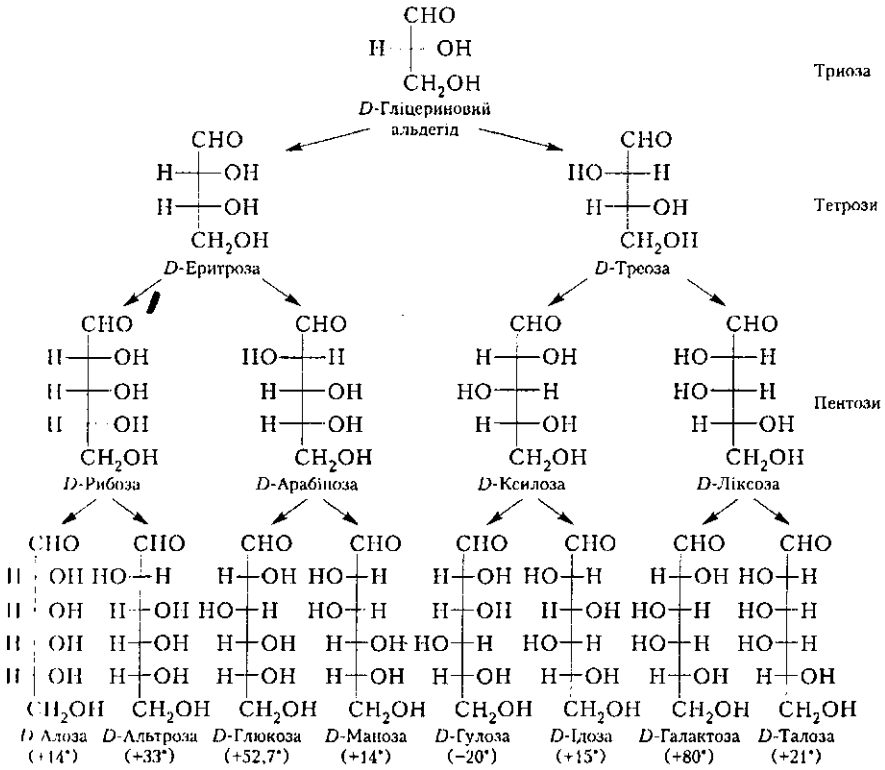



Дигідроксиацетон

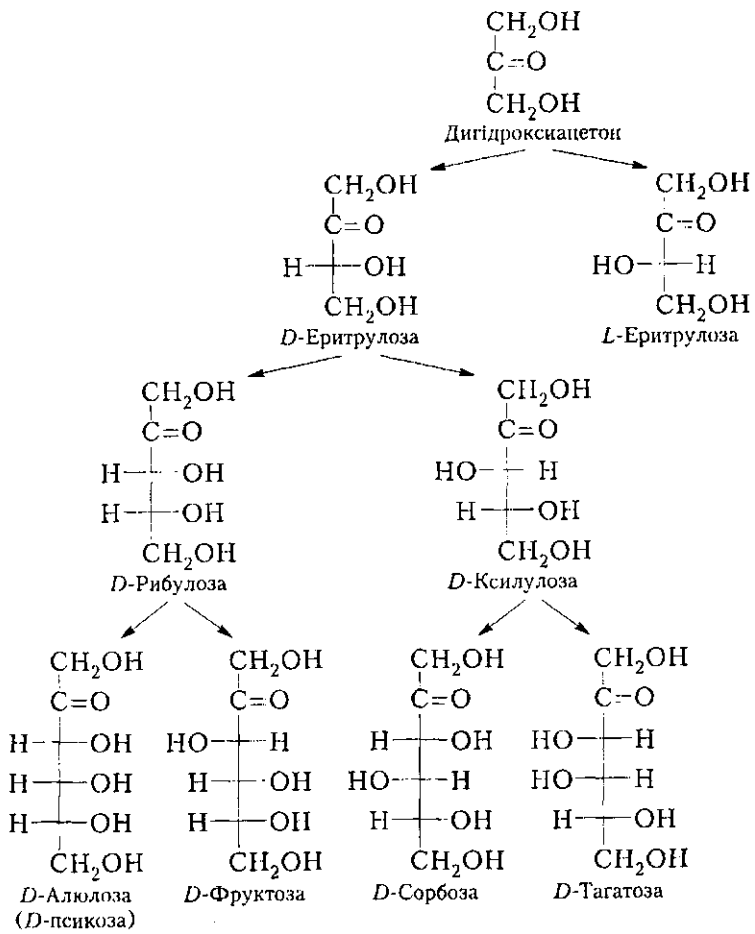


З цих сполук можна отримати синтетичним методом інші моносахариди, які утворюють генетичний ряд. Віднесення вуглеводів до *D*- або *L*-ряду залежить від конфігурації нижнього хірального вуглецевого атома на відміну від гідроксикислот і амінокислот, для яких конфігурація визначається за верхнім хіральним атомом (гл. 22.3).

Генетичний ряд *D*-альдоз:




Такий же ряд існує і для *L*-гліцеринового альдегіду. Застосовуючи за родоначальника кетоз дигідроксиацетон, можна побудувати генетичний ряд *D*-кетоз:




Тривіальні назви тетра- і пентакетоз утворені з назв відповідних за структурою альдоз із суфіксом *-улоза*.

Для моносахаридів існують також систематичні назви за правилами IUPAC. Так, назва альдоз утворюється за допомогою конфігураційних префіксів, які відповідають основній назві без закінчення *-за*. Конфігураційний префікс – проекція Фішера відповідної основи без урахування верхнього (карбонільного) і нижнього атомів вуглецю, що позначаються, наприклад: *D-еритро-* (це проекція *D*-еритрози без верхньої CHO- і нижньої $CH_2OH$-групи), *D-арабіно-*, *D-глюко-*. Далі до конфігураційного префікса додають назву основи (тетроза, пентоза, гексоза тощо) із закінченням *-оза*, наприклад: *D*-треоза (тривіальна назва) ⇒ *D-трео*-тетроза (систематична назва), *D*-арабіноза ⇒ *D-ара-*



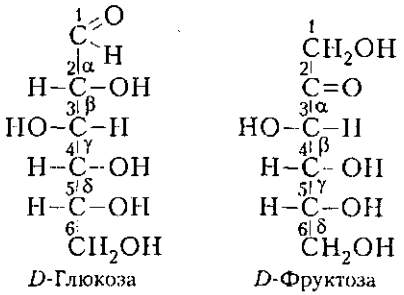
*ріно*-пентоза, *D*-глюкоза ⇒ *D-глюко*-гексоза. Аналогічно утворюють назви кетоз, але за основу конфігураційного префікса беруть той, що відповідає основі альдоз від нижнього атома вуглецю до кетогрупи. Наприклад, для *D*-фруктози застосовується конфігураційний префікс *арабіно-*, оскільки конфігурація *D*-фруктози від нижньої $CH_2OH$-групи до кетогрупи відповідає конфігурації альдози – *D*-арабінози. При цьому закінчення *-а* змінюють на *-улоза*, а положення кетогрупи позначають локантом, наприклад: *D*-еритрулоза ⇒ *D-гліцеро*-2-тетрулоза, *D*-фруктоза ⇒ *D-арабіно*-2-гексулоза, *D*-тагатоза ⇒ *D-ліксо*-2-гексулоза. Складніші правила для похідних моносахаридів.

Найпоширенішими моносахаридами є *D*-глюкоза (виноградний цукор) і *D*-фруктоза (фруктовий цукор). Так, глюкоза міститься у винограді та більшості солодких фруктів, входить до складу дисахаридів (мальтоза, лактоза тощо), полісахаридів (крохмаль, клітковина, глікоген, декстрини тощо). Фруктоза також міститься переважно в солодких фруктах, але у меншій кількості, ніж глюкоза, а крім того, у меді, помідорах; входить до складу дисахариду сахарози, полісахариду інуліну тощо.

На підставі вивчення хімічних властивостей глюкози (в реакціях відновлення, ацилювання, окиснення, утворення оксимів) А. Байєром і Р. Фіттігом (1870 р.) була визначена її структурна формула:

$$CH_2OH–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH=O$$

Пізніше Е. Фішер дослідив просторову конфігурацію глюкози та фруктози і запропонував для них сучасні проекційні формули:



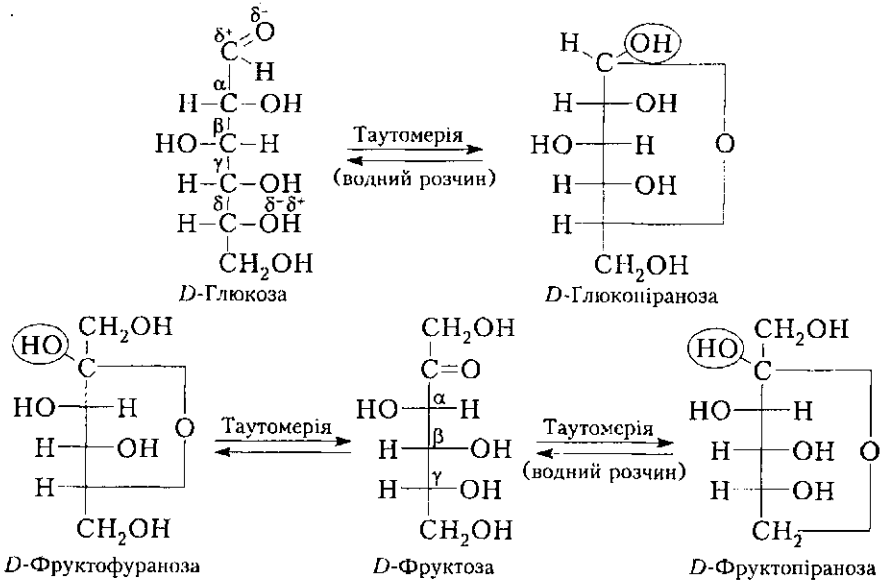

Такі формули називаються *відкритими* (*ланцюговими, карбонільними*).

Нумерацію починають з того кінця ланцюга, ближче до якого знаходиться оксогрупа. Застосовують також позначення α-, β- тощо по відношенню до оксогрупи.

Було встановлено, що один гідроксил за хімічними властивостями реакційноздатніший і відрізняється від чотирьох інших гідроксилів.

Крім того, незважаючи на здатність сполук на зразок глюкози до реакцій, характерних для оксогруп (взаємодія з HCN, окиснення аміачним розчином оксиду срібла, відновлення до шестиатомного спирту, утворення озазону з фенілгідразином), вони не взаємодіють з гідросульфітом $NaHSO_3$, не забарвлюють розчини фуксинсульфітної кислоти, не вступають у реакції конденсації та полімеризації. Це свідчить про існування іншої форми моносахаридів, так званої *циклічної*, або *напівацетальної (кільчастої, форми О. Коллі – Б. Толленса)*, яка виникає, наприклад, для глюкози і фруктози.

Напівацеталь глюкози утворюється внутрішньомолекулярним способом при взаємодії карбонільної групи з гідроксилом біля δ-вуглецевого атома, а фруктози – при взаємодії карбонілу з гідроксилом біля γ- або δ-вуглецевих атомів за схемою:

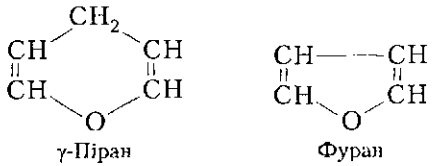



При цьому виникає новий хіральний центр, або аномерний атом вуглецю. Напівацетальний гідроксил відрізняється за хімічними властивостями від чотирьох інших гідроксилів. Його називають *глікозидним гідроксилом* (у формулі він обведений колом).

Таутомерія циклічної та відкритої форм називається *цикло-ланцюговою таутомерією*.

Напівацеталі існують у шестичленній *піранозній формі* (δ-формі), назва якої походить від циклу пірану, і п'ятичленній *фуранозній* (γ-формі) – від циклу фурану:

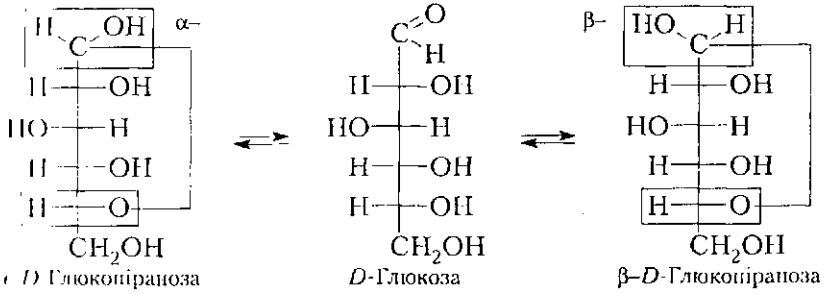





Напівацетальна форма характерна для кристалічного стану гексоз. В ІЧ-спектрах кристалічної глюкози відсутні смуги поглинання >C=O групи. У водних розчинах утворюється рівноважна суміш циклічної і відкритої форм, оскільки таутомерія проходить лише у водних розчинах, тобто моносахариди вступають в реакції як у циклічній, так і у відкритій формі. При цьому згідно з принципом Ле-Шательє, якщо лише відкрита форма починає реагувати з яким-небудь реагентом, таутомерна рівновага зсувається в бік відновлення концентрації сполук відкритої форми.

Загалом циклічна будова моносахаридів являє собою α- або β-форми, які називаються *аномерами* (від грецьк. *ано* – зверху). Аномери мають різні температури топлення, різні кути обертання площини поляризованого світла і є діастереоізомерами між собою, але не енантіомерами. Для α-форми характерне розташування глікозидного гідроксилу з того самого боку, що і гідроксил, який визначає конфігурацію моносахариду в цілому (*D*- або *L*-) і бере участь в утворенні циклу. β-Форма існує при розміщенні даних гідроксилів по різні боки циклу. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив, що група OH при аномерному атомі вуглецю C1 розташована з правого боку для α-*D*-ряду і з лівого – для β-*D*-ряду:

> ***Аномери** – діастереоізомери, що розрізняються між собою лише конфігурацією при аномерному, або напівацетальному, атомі вуглецю.*




Відомо, що свіжоприготовлений розчин α-*D*-глюкози обертає площину поляризованого світла вправо на кут 112°, а розчин β-*D*-глюкози – також вправо, але на 19°. При розчиненні однієї з цих форм у воді

завжди відбувається часткова ізомеризація одного аномеру в інший через стадію відкритої форми до встановлення рівноваги між ними з кінцевим кутом обертання 52,7°. Така зміна значення кута обертання моносахаридів у часі називається *мутаротацією* (від лат. *mutare* – змінювати, *rotatio* – обертання), або *аномеризацією*.

***Мутаротація** – зміна кута обертання аномеру в розчинах.*

Встановлено, що у водному розчині глюкози при 25°С міститься 36% α-*D*-глюкопіранози і 64% β-*D*-глюкопіранози. Тільки приблизно 0,02% *D*-глюкози у таких розчинах існує у відкритій формі, але, як вже було зазначено, цього вистачає для перебігу хімічної реакції за карбонільною групою.

Таким чином, глюкоза існує в основному в піранозній формі. Фуранозна форма для глюкози вважається нестійкою переважно внаслідок напруження валентних кутів у циклі. Однак для альдотетроз фуранозна форма є по суті єдиною можливою формою існування моносахаридів у кристалічному стані. Фуранозна форма більш характерна для фруктози, водний розчин якої після мутаротації складається приблизно з 76% β-*D*-фруктопіранози, 20% β-*D*-фруктофуранози і 4% α-*D*-фруктофуранози.

Відмінність конфігурації іншого, часто другого зверху, хірального вуглецевого атома викликає утворення *епімерів*. Наприклад, *D*-глюкоза і *D*-маноза, *D*-алоза і *D*-альтроза, *D*-галактоза і *D*-талоза тощо є між собою епімерами:

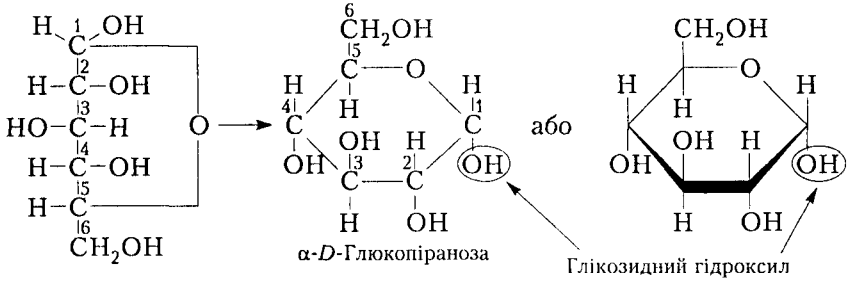
***Епімери** – діастереоізомери з декількома хіральними атомами, що відрізняються конфігурацією лише при одному (епімерному) атомі.*



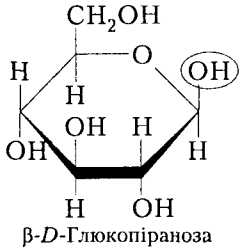

Глюкоза Маноза

Будову моносахаридів у циклічній формі зручно зображати *перспективними формулами У. Хеуорса* (1929 р.). При цьому атоми, розміщені у формулі Коллі –Толленса зліва, розташовуються зверху, а розміщені справа – внизу площини кільця. Біля п'ятого вуглецевого атома водень розташований внизу, оскільки для утворення кисневого містка С5–О необхідний поворот частини молекули навколо валентної осі С4–С5 для замикання циклу:



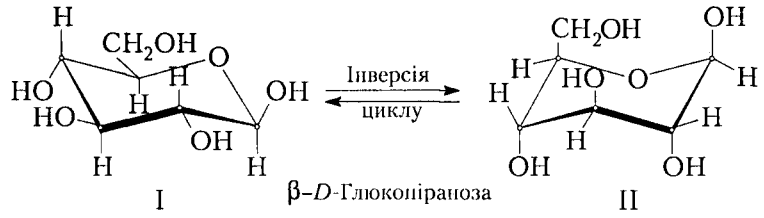



Аналогічно для β-*D*-глюкопіранози отримаємо:



β-*D*-Глюкопіраноза

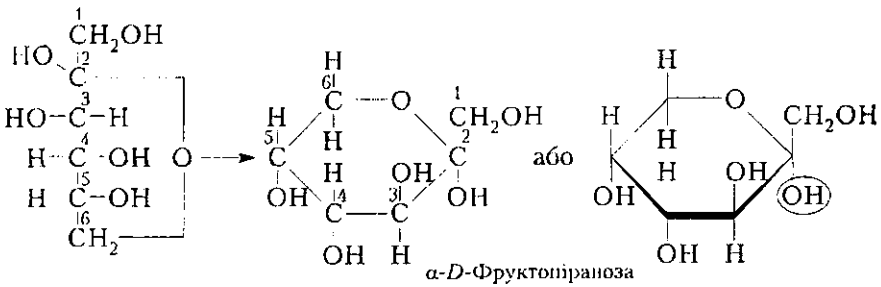
Насправді глюкоза і фруктоза, як і всі шестичленні цикли, не мають плоскої будови, а існують у вигляді просторових конформерів у формі ванни (шість конформерів) або в енергетично вигіднішій формі крісла (два конформери) (гл. 27.1):




При цьому конформер I у формі крісла переважає, оскільки містить всі великі об'ємні замісники ОН і $CH_2OH$ в екваторіальному положенні, а в конформері II вони знаходиться в аксіальному (паралельному) положенні. Внаслідок такої максимальної термодинамічної стійкості конформеру I β-*D*-глюкоза та целюлоза на її основі значно поширені в природі.

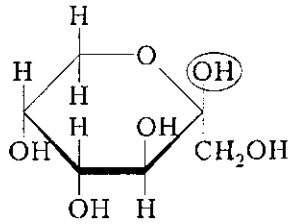
Для зручності будемо застосовувати формули Хеуорса, пам'ятаючи, що реально молекули моносахаридів існують у тій чи іншій конформаційній будові.

Відповідно для фруктози, як це було показано на прикладі глюкози, можна навести піранозну і фуранозну формули Хеуорса:

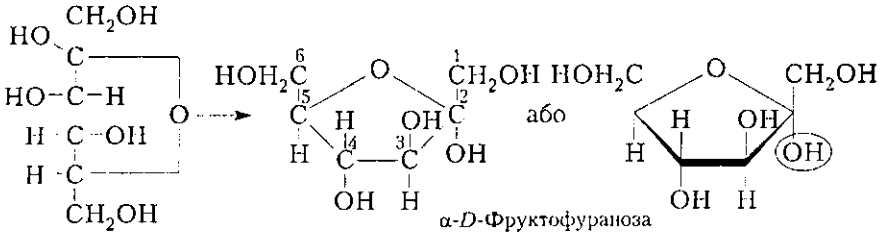



α-*D*-Фруктопіраноза

Аналогічно для β-*D*-фруктопіранози отримуємо:

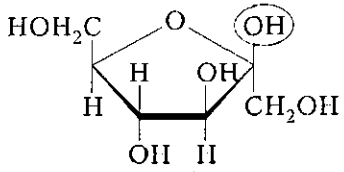


β-*D*-Фруктопіраноза




α-*D*-Фруктофураноза

Аналогічно для β-*D*-фруктофурапози отримуємо:



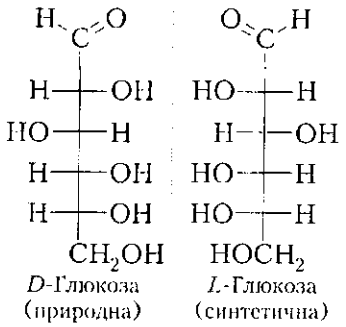
β-*D*-Фруктофураноза

Таким чином, для вуглеводів характерні всі основні види ізомерії: структурна, стерична і конформаційна.

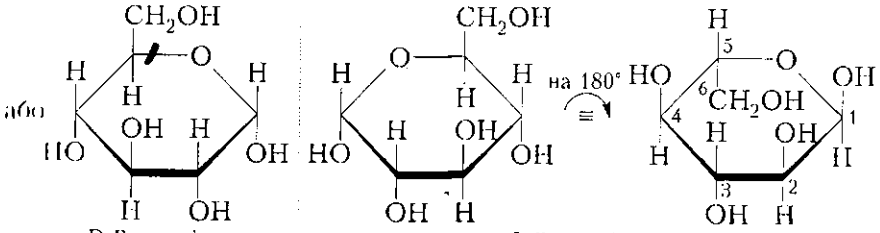
Альдогексози у відкритій формі містять чотири хіральних атоми вуглецю, і, отже, загальна кількість стереоізомерів для них становить $2^n = 2^4 = 16$. Ці 16 ізомерів утворюють вісім пар енантіомерів: вісім *D*-ряду і вісім *L*-ряду (див. генетичний ряд альдоз). Усі 16 енантіомерів відомі, причому більшість *L*-ізомерів отримано синтетичним шляхом. При напівацетальній формі для альдогексоз кількість хіральних цен-



трів збільшується до п'яти і альдогексозам відповідають вже $2^5 = 32$ стереоізомери, тобто кожний з них існує в α- або β-формі:

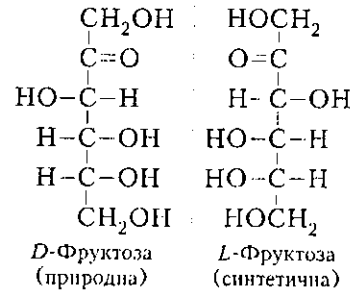


*D*-Глюкоза (природна) *L*-Глюкоза (синтетична)

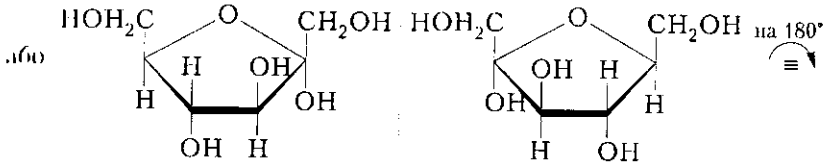



α-*D*-Глюкопіраноза α-*L*-Глюкопіраноза

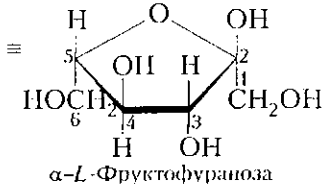
Для кетогексоз, що містять три хіральні атоми вуглецю у відкритій формі, кількість стереоізомерів досягає $2^3 = 8$, які утворюють чотири пари енантіомерів: чотири *D*-ряду і чотири *L*-ряду:



*D*-Фруктоза (природна) *L*-Фруктоза (синтетична)




α-*D*-Фруктофураноза

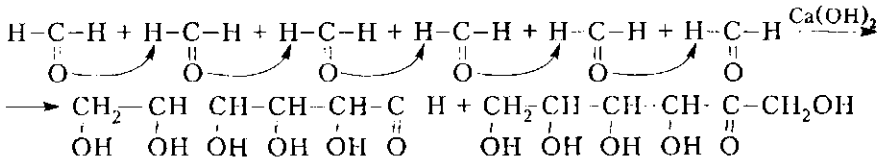


α-*L*-Фруктофураноза

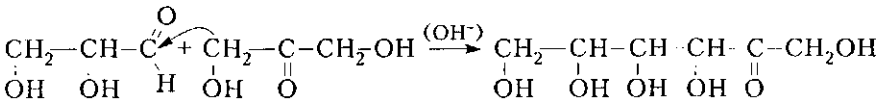
## 25.1.2. Одержання моносахаридів

Моносахариди можна отримувати за допомогою синтетичних методів, але в цьому немає потреби, оскільки вигідніше їх добувати з природних продуктів. Нижче наведено основні промислові та синтетичні методи одержання моносахаридів.

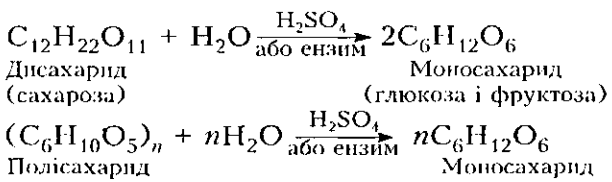
**1. Альдольна конденсація.** Першим синтезував цукристі речовини О. Бутлеров (1861 р.), який з формальдегіду під дією вапняної води одержав складну суміш гексоз (альдоз і кетоз):



Пізніше Е. Фішер виділив з такої суміші рацемат *D*- і *L*-фруктози. Альдольна конденсація гліцеринового альдегіду і дигідроксиацетону також веде до утворення кетогексоз:



**2. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів.** Цей метод основний для добування моносахаридів у промисловості:

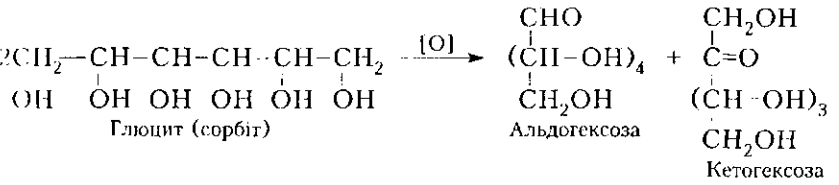


Дисахарид (сахароза) — Моносахарид (глюкоза і фруктоза)

Полісахарид — Моносахарид

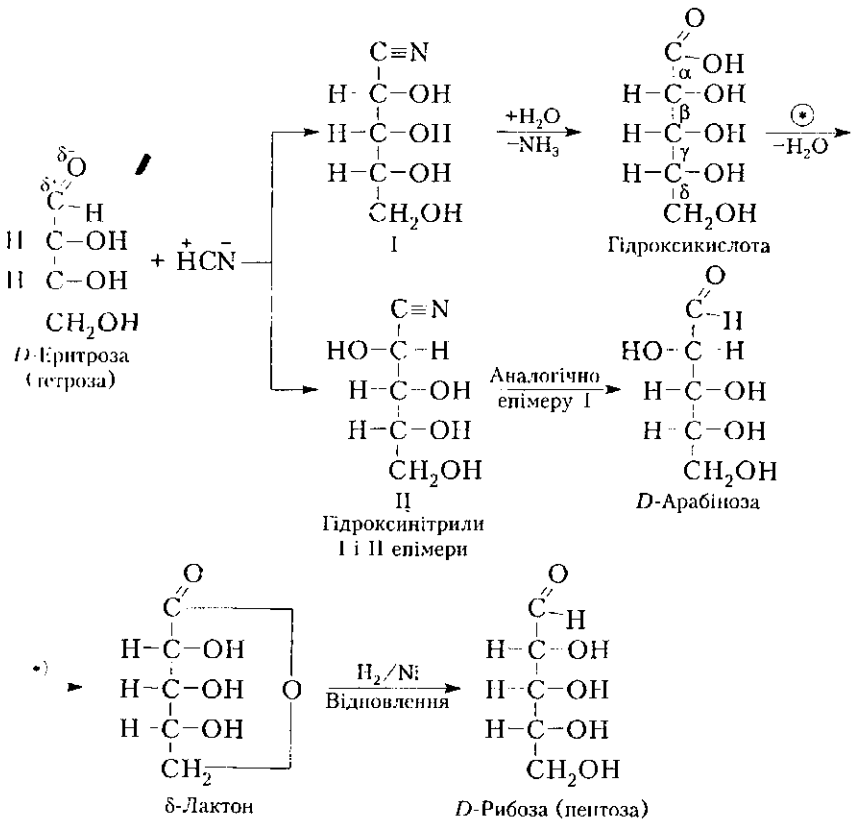
**3. Неповне окиснення шестиатомних спиртів** (гл. 14.5). За звичайних умов при окисненні багатоатомних спиртів утворюється, як правило, суміш вуглеводів альдозної та кетозної природи:





Глюцит (сорбіт) — Альдогексоза — Кетогексоза

**4. Гідроксинітрильний синтез Г. Кіліані – Е. Фішера.** Даним методом можна збільшувати довжину вуглецевого ланцюга моносахариду. Таким шляхом були отримані гептози, октози і навіть декози $C_{10}H_{20}O_{10}$, тобто з нижчих моносахаридів утворили вищі:



*D*-Еритроза (тетроза) — I — Гідроксикислота — Гідроксинітрили I і II епімери — II — *D*-Арабіноза — δ-Лактон — *D*-Рибоза (пентоза)

Гідроксинітрильний синтез відбувається завдяки здатності карбонільної групи моносахариду взаємодіяти з ціанідною кислотою з утворенням суміші епімерів (гідроксинітрилів I і II), що відрізняються конфігурацією верхнього хірального атома вуглецю С1. Такий гідроксинітрил гідролізують до відповідної гідроксикислоти, яка при

нагріванні легко дегідратується з утворенням переважно стійкішого шестичленного δ-лактону порівняно з п'ятичленним γ-лактоном. Отриманий δ-лактон легше, ніж гідроксикислоту, відновити в альдопентозу дією амальгами натрію або каталітичного водню.

На схемі наведені перетворення лише для спімеру I, оскільки для спімеру II вони аналогічні.

### 25.1.3. Хімічні властивості

Унаслідок особливості будови моносахариди проявляють властивості спиртів, карбонільних сполук і напівацеталів. Розглянемо спочатку їх реакції для відкритої (карбонільної) форми.

**1. Відновлення.** При відновленні моносахаридів утворюються відповідні багатоатомні спирти, реакція зворотна до неповного окиснення (гл. 14.5 і 25.1.2(3)). Під дією сильних відновників на зразок HI відбувається їх повне відновлення. Наприклад, з глюкози отримують 2-йодогексан:

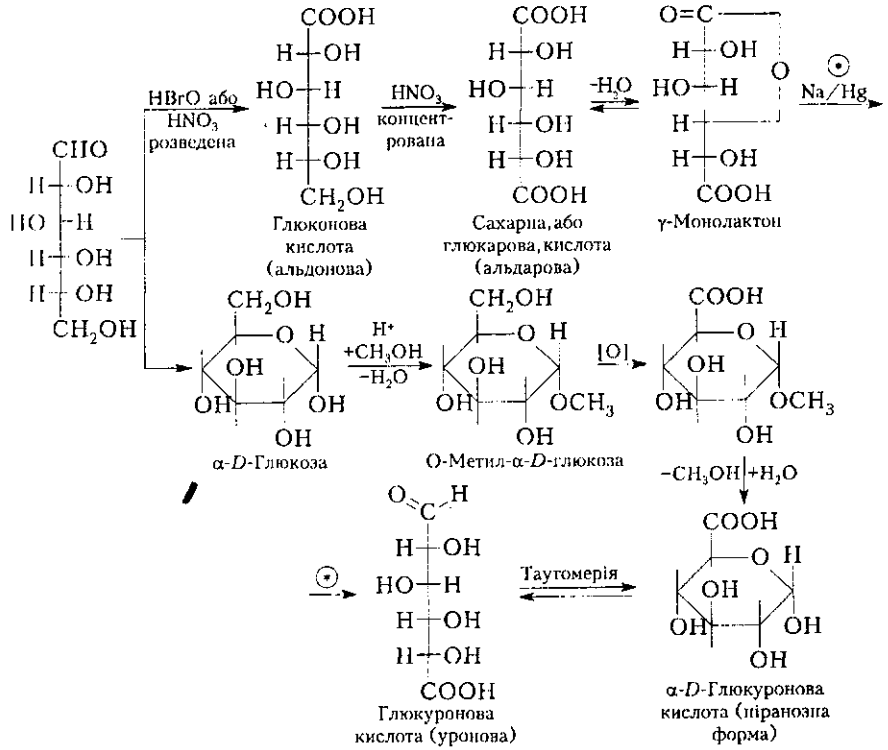
$$\underset{\text{Глюкоза}}{CH_2OH-(CHOH)_4-CH=O} \xrightarrow{HI} \underset{\text{2-Йодогексан}}{CH_3-(CH_2)_3-CHI-CH_3}$$

**2. Окиснення.** Моносахариди легко окиснюються і залежно від характеру окисника дають різні продукти. Так, м'які окисники ($HNO_3$ розведена або бромна вода) в кислих і нейтральних середовищах окиснюють тільки альдегідну групу з утворенням так званих *альдонових* кислот. При застосуванні сильнішого окисника моносахариди або альдонові кислоти окиснюються в *альдарові* (двоосновні). Так, з глюконової кислоти при окисненні первинної спиртової групи одержують сахарну кислоту. При окисненні добуваються переважно не самі кислоти, а їх лактони.

*Уронові* кислоти отримують шляхом окиснення похідних моносахаридів з попередньо захищеною альдегідною групою. Застосування захисту альдегідної групи пояснюється необхідністю її збереження від окиснення. Для цього спочатку утворюють глікозид $>C<^{OCH_3}_{H}$ або монометиловий етер α-*D*-глюкопіранози дією метанолу на α-*D*-глюкозу в слабокислому середовищі. Окиснення такого глікозиду з подальшим гідролізом дає глюкуронову кислоту.

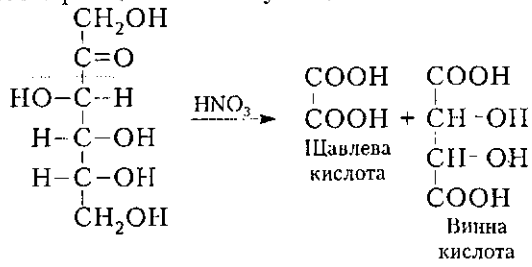
Інший метод полягає у відновленні амальгамою натрію монолактонів сахарних кислот, що легко утворюються при реакції:






З таких γ-монолактонів сахарної кислоти першою буде відновлюватися та карбоксильна група, яка легше утворює лактон.

Фруктоза (кетогексоза) окиснюється важче, ніж глюкоза (альдогексоза), і часто з розщепленням вуглецевого ланцюга:




У лужному середовищі моносахариди окиснюються з розщепленням вуглецевого ланцюга і з утворенням продуктів окиснення, які характеризуються сильними відновними властивостями. На цьому засноване застосування для якісного визначення вуглеводів реакції срібного дзеркала (гл. 16.3.4) – так звана *проба Толленса*, що полягає

в окисненні альдегідної групи під дією аміачного розчину оксиду срібла (реактиву Толленса):

*D*-глюкоза + $Ag(NH_3)_2+ \rightarrow$ Продукти окиснення + $Ag\downarrow + 2NH_3$

З цією ж метою застосовують відновлення вуглеводами гідроксиду купруму (II) до яскраво-червоного оксиду купруму (I):

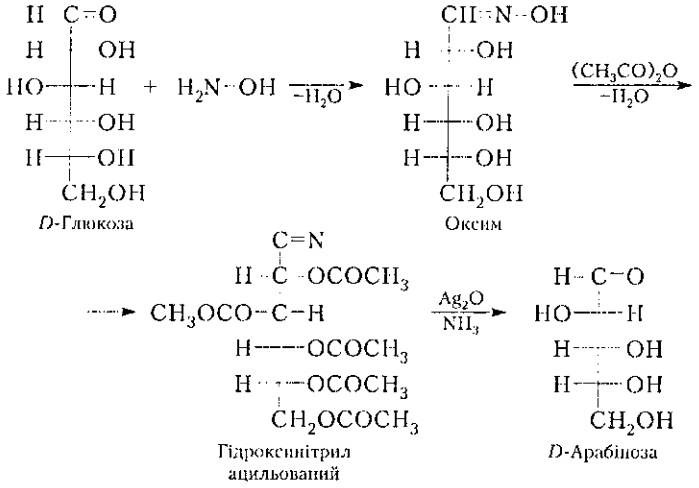
*D*-глюкоза + $2Cu(OH)_2 \rightarrow$ Продукти окиснення + $Cu_2O + H_2O$

Фруктоза обидві згадані сполуки також відновлює, на відміну від кетонів. Але це відбувається не завдяки самій фруктозі, а внаслідок утворення в лужному середовищі певної кількості глюкози і манози при епімеризації фруктози (див. гл. 25.1.3(4)).

Концентровані розчини лугів моносахариди осмолюють з утворенням складної суміші продуктів окиснення, розщеплення, поліконденсації тощо.

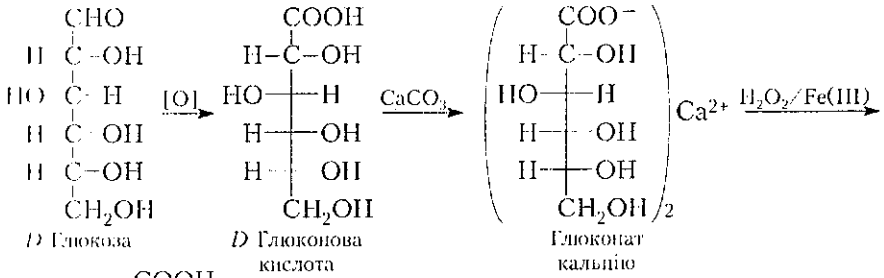
**3. Перехід від вищих моносахаридів до нижчих.** Існує декілька методів переходу від вищих моносахаридів до нижчих. Заслуговують на увагу взаємодія з гідроксиламіном (*розщеплення за А. Волем*, 1893 р.) і окиснювальна *деградація за О. Руффом* (1899 р.).

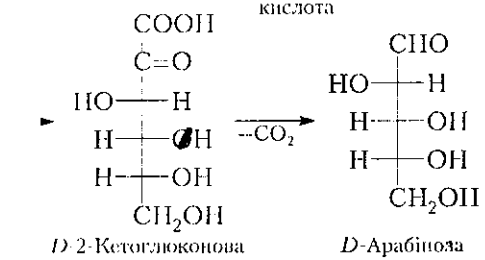
Під дією гідроксиламіну з альдогексози утворюється відповідний оксим, який за допомогою оцтового ангідриду дегідратується до гідроксинітрилу. Реакція супроводжується також ацилюванням вільних гідроксильних груп глюкози. Нітрильна група в ацильованому гідроксинітрилі вилучається при обробці аміачним розчином оксиду срібла. Одночасно під дією аміаку відбувається амоноліз ацетоксильних груп моносахариду з регенерацією гідроксильних груп. В результаті утворюється альдопентоза з меншою кількістю вуглецевих атомів:



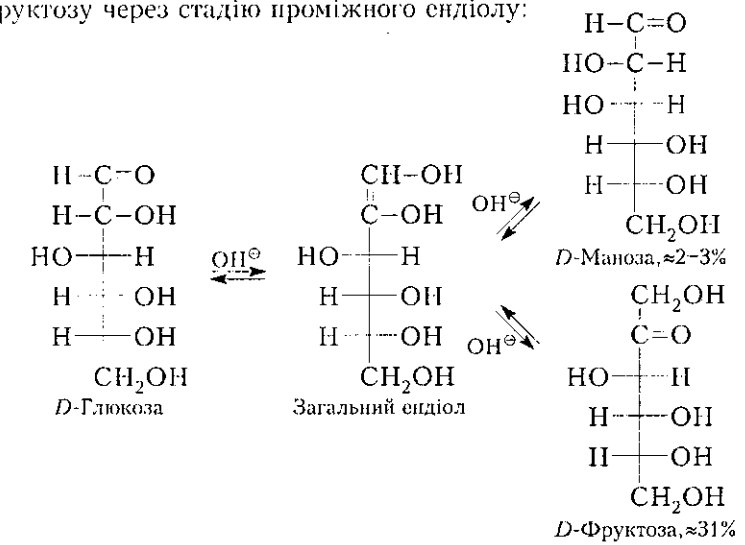



Деградація (розщеплення) за Руффом полягає в окиснювальному декарбоксилюванні солей альдонових кислот, наприклад глюконової під дією суміші пероксиду водню та солі заліза (III):



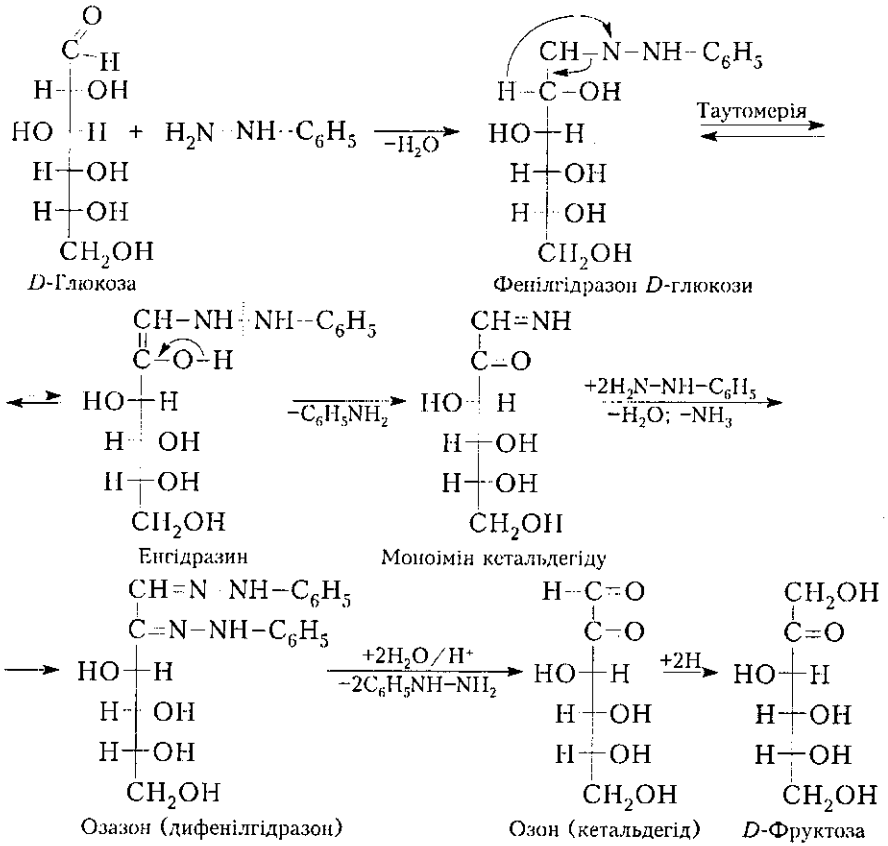




**4. Дія лугів (епімеризація).** Луги за нормальних умов викликають кето-енольну таутомерію біля С1 і С2 атомів вуглецю моносахаридів, що зумовлює їх *епімеризацію*. При цьому з одного моносахариду утворюються відповідні епімери. Наприклад, при дії на *D*-глюкозу розчином лугу вона на 2–3% перетворюється в *D*-манозу і на 31% у *D*-фруктозу через стадію проміжного ендіолу:



Перетворення такого типу відбуваються і для *D*-фруктози або *D*-манози. Доказом наведених процесів є те, що всі три згадані моносахариди однаково реагують з фенілгідразином і відрізняються між собою лише конфігурацією біля другого атома вуглецю (С2).

**5. Взаємодія з фенілгідразином.** Дія фенілгідразину на моносахариди дозволяє виділяти їх у чистому вигляді, встановлювати будову і головне переходити від альдоз до кетоз. Фенілгідразин взаємодіє спочатку з альдозою, як із звичайним альдегідом з утворенням фенілгідразону, здатного таутомерно ізомеризуватися в енгідразин. Останній у результаті відщеплення аніліну утворює моноімін кетальдегіду. При взаємодії з наступними двома молекулами фенілгідразину синтезується озазон – кристалічна речовина, за допомогою якої можна ідентифікувати вихідні моносахариди. У кислому середовищі озазони утворюють кетальдегіди – озони, з яких за допомогою відновлення добувають відповідну кетозу:





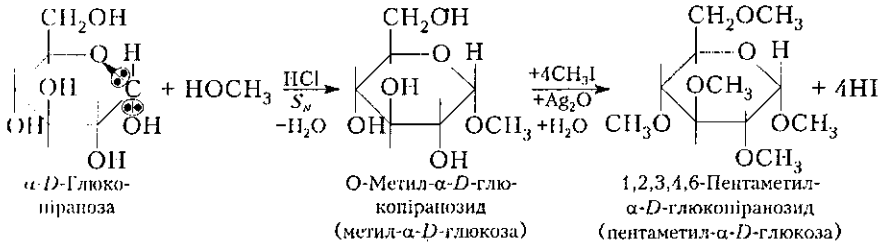

Моносахариди беруть участь у хімічних реакціях також і в напівацетальній формі.

**6. Алкілювання моносахаридів.** При алкілюванні, наприклад, глюкози таким слабким алкілюючим агентом, як $CH_3OH$, у присутності розчину HCl реагує тільки глікозидний гідроксил з утворенням відповідного *глікозиду*, чи ацеталю. Інші чотири ОН-групи глюкози при цьому в реакції участі не беруть.

> *Глікозид – ацеталь або кеталь моносахариду, який існує в α- і β-формах.*

До глікозидів відносяться похідні моносахаридів, в яких глікозидний гідроксил заміщений будь-яким невуглеводним залишком – агліконом і сполучений з циклом моносахариду через атом кисню, азоту або вуглецю. Ацеталі глюкози (глікозиди) прийнято називати глюкозидами, галактози – галактозидами тощо, а кеталі фруктози – фруктозидами.

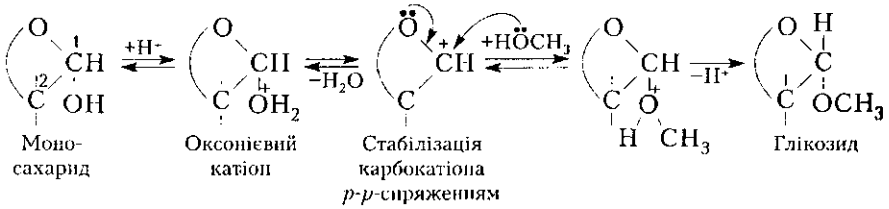
Підвищену реакційну здатність глікозидного гідроксилу пояснюють впливом етерового атома кисню, який зміщує частково електрони суміжних С–О-зв'язків на себе. Таке зміщення електронної густини збільшує полярність зв'язку між атомом вуглецю і ОН-групою:




Глікозиди на зразок метил-α-*D*-глюкози не здатні до мутаротації у водних розчинах, не відновлюють аміачний розчин оксиду срібла до металічного срібла або $Cu(OH)_2$ до $Cu_2O$ і тому є невідновлюючими сахаридами.

При дії надлишку сильніших алкілюючих агентів (алкілгалогенідів, діалкілсульфатів $(RO)_2SO_2$ тощо) алкілюються інші чотири гідроксили з утворенням повного етеру.

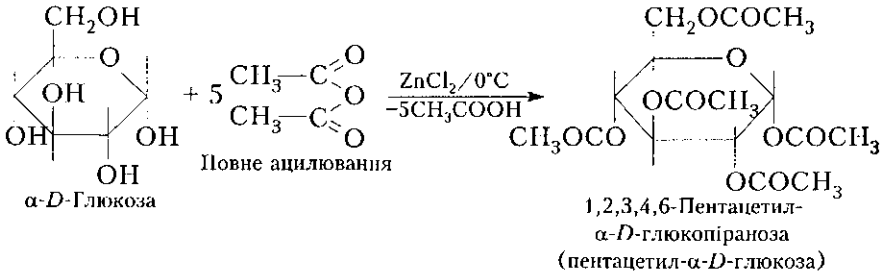
Механізм алкілювання за глікозидним гідроксилом полягає в заміщенні його $CH_3O$-групою. При алкілюванні інших гідроксильних груп галогеналкілами механізм реакції полягає в заміщенні атомів водню ОН-груп алкілами $CH_3$– і подібний до механізму утворення етерів (гл. 15.1.1):



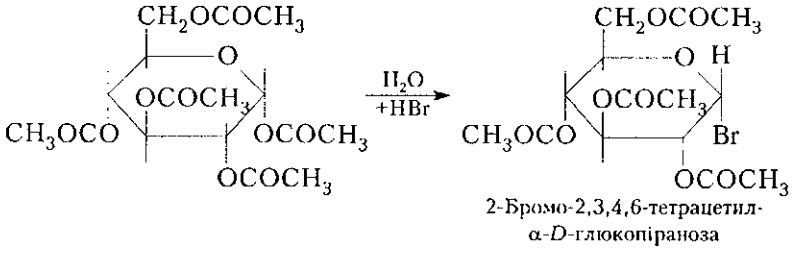

При гідролізі повністю алкільованих моносахаридів у м'яких умовах у першу чергу гідролізується ацетальна група, утворена завдяки глікозидному гідроксилу. Для діалкілових етерів R—O—R при цьому гідроліз не спостерігається. У жорсткіших умовах гідролізуються інші чотири етерові зв'язки до вихідного моносахариду.

Таким чином, повністю метильована глюкоза містить ацетальний і етерні зв'язки, що утворилися різними шляхами і гідролізуються в різних умовах.

**7. Ацилювання моносахаридів.** Моносахариди ацилюються звичайними ацилюючими агентами до естерів:




Аналогічно етерам моносахаридів при гідролізі естерів у першу чергу гідролізується естерова група, утворена глікозидним гідроксилом. Це використовують для синтезу інших похідних моносахаридів, а також дисахаридів. Наприклад, при дії бромоводню в умовах м'якого гідролізу пентацетил-α-*D*-глюкози виникає тільки монобромопохідна, оскільки гідролізується лише естерний зв'язок, утворений глікозидним гідроксилом:






**8. Бродіння моносахаридів.** При анаеробному (без доступу повітря) бродінні гексоз (пентозам бродіння не властиве) відбувається розщеплення моносахаридів на простіші речовини в основному під впливом мікроорганізмів. Хімізм бродіння досить складний, багатоплановий і до кінця ще не вивчений. Для деяких гексоз характерне розщеплення молекул до спирту і вуглекислого газу під дією ферментів на зразок зимази – *спиртове бродіння*. Цю суміш ферментів виробляють дріжджові гриби.

При спиртовому бродінні процес перетворення глюкози в етиловий спирт можна уявити у вигляді спрощеної схеми (глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцеринова кислота → піровиноградна кислота → оцтовий альдегід → етиловий спирт) та спрощеного рівняння:

$$\underset{\text{Гексоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Етиловий спирт під дією ферментів утворюється лише з *D*-глюкози, *D*-фруктози та *D*-манози.

При зміні природи мікроорганізмів та інших умов процесу для моносахаридів крім спиртового відомі декілька видів бродіння.

*Молочнокисле бродіння (лактатне)* відбувається під дією молочнокислих бактерій, і з глюкози добувають до 90% рацемічної суміші молочної кислоти за спрощеними схемою і рівнянням аналогічно глюкозі: глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцеринова кислота → піровиноградна кислота → молочна кислота:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} 2CH_3\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}COOH$$

Крім молочної кислоти у реакційному середовищі одержується також оцтова кислота, етиловий спирт, вуглекислий газ. Молочна кислота в процесі бродіння утворюється при виготовленні сиру, квашеної капусти, силосуванні кормів.

*Гліцеринове бродіння* за хімізмом являє собою відхилення від маршруту спиртового бродіння: глюкоза → гліцериновий альдегід → гліцерин:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} 2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Для запобігання перебігу процесу по спиртовому маршруту до реакційної суміші додають гідросульфіт натрію або амоній з метою зв'язування оцтового альдегіду, який виникає на відповідному етапі з піровиноградної кислоти.

*Пропіоновокисле бродіння* проходить через низку хімічних перетворень за участю таких сполук: глюкоза → гліцериновий альдегід →

гліцеринова кислота → піровиноградна кислота → щавлевооцтова кислота → яблучна кислота → фумарова кислота → бурштинова кислота → пропіонова кислота:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + CO_2$$

*Бутиратнокисле (маслянокисле) бродіння* за хімізмом відбувається аналогічно спиртовому до утворення піровиноградної кислоти, яка далі перетворюється в бутиратну: глюкоза → піровиноградна кислота → бутиратна кислота:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + CO_2$$

*Ацетонобутанолове бродіння* на перших стадіях відбувається аналогічно спиртовому. Одержана піровиноградна кислота при цьому перетворюється в бутиратний альдегід (відновлення його приводить до виникнення 1-бутанолу) або в ацетоцтову кислоту (декарбоксилювання її викликає появу ацетону) (Х. Вейцман, гл. 14.1.1(5)):

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} C_4H_9OH + CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + CO_2$$

## 25.2. Дисахариди

Сполуки, які складаються з двох залишків моносахаридів, сполучених між собою глікозидним зв'язком, називаються дисахаридами. Вони бувають *відновлюючими* і *невідновлюючими* залежно від: 1) природи моносахаридів, що їх складають, 2) будови циклічної форми (піранозної або фуранозної), 3) α- або β-аномерної конформації моносахаридів, 4) природи гідроксилу, що бере участь в утворенні глікозидного зв'язку між молекулами моносахаридів.

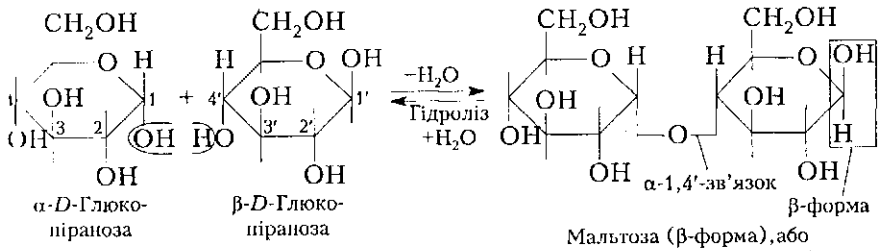
Якщо для виникнення кисневого містка в молекулі дисахариду використовується глікозидний гідроксил лише одного моносахариду, то такий дисахарид називається відновлюючим, оскільки глікозидна ОН-група другого моносахариду, що залишилася, здатна до цикло-ланцюгової таутомерії з одержанням альдегідної групи. Такого типу дисахариди відновлюють деякі метали з їх оксидів (тому їх назвали відновлюючими), схильні до мутаротації та існують у відповідних α- і β-формах. До них відносяться мальтоза, целобіоза, лактоза тощо.

Якщо кисневий місток між молекулами моносахаридів утворений за участю двох глікозидних ОН-груп, то дисахариди називаються невідновлюючими, оскільки вони не відновлюють оксидів металів, не здатні до мутаротації та існують тільки в циклічній формі. До них належать сахароза, трегалоза тощо.

**1. Відновлюючі дисахариди.** *Мальтоза* (солодовий цукор) – продукт неповного гідролізу крохмалю. Кристалічна мальтоза існує

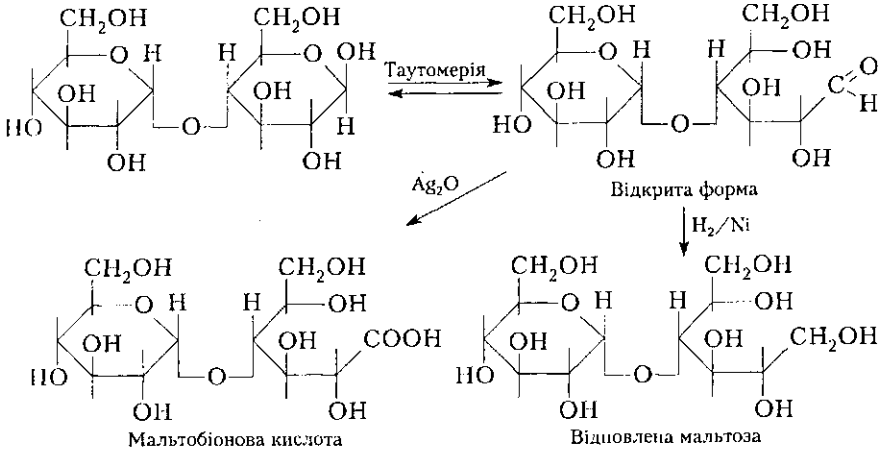


переважно в β-формі, що визначається відповідним розташуванням глікозидного гідроксилу, який у структурній формулі обведено прямокутником. Умовно структуру мальтози, подібно до інших дисахаридів, можна уявити як результат взаємодії двох молекул *D*-глюкопіранози з різними аномерними формами:



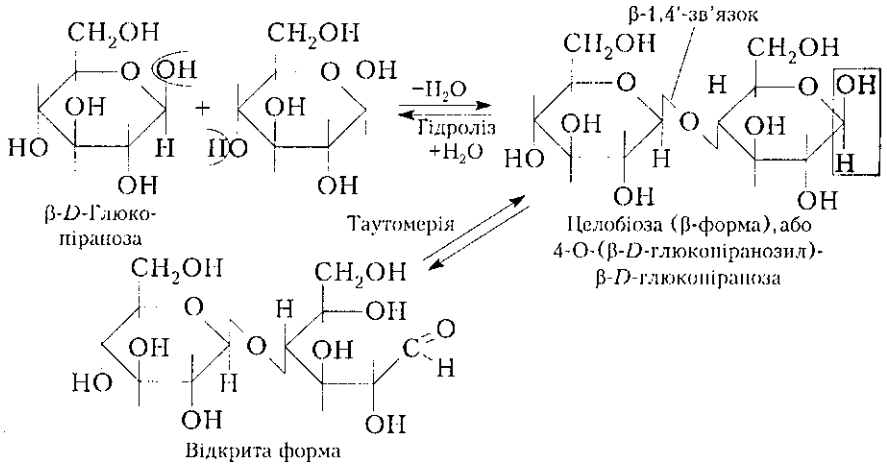

Мальтоза (β-форма), або 4-О-(α-*D*-Глюкопіранозил)-β-*D*-глюкопіраноза

Кисневий місток для її молекули утворюється за участю гідроксилів при 1-му і 4′-му атомах вуглецю і називається α-1,4′-глікозидним зв'язком. У водних розчинах мальтоза здатна до цикло-ланцюгової таутомерії, внаслідок чого проявляє всі властивості карбонільної групи. Так, при окисненні синтезується мальтобіонова кислота (альдобіонові кислоти), при відновленні альдегідної групи виникає спиртова група тощо:



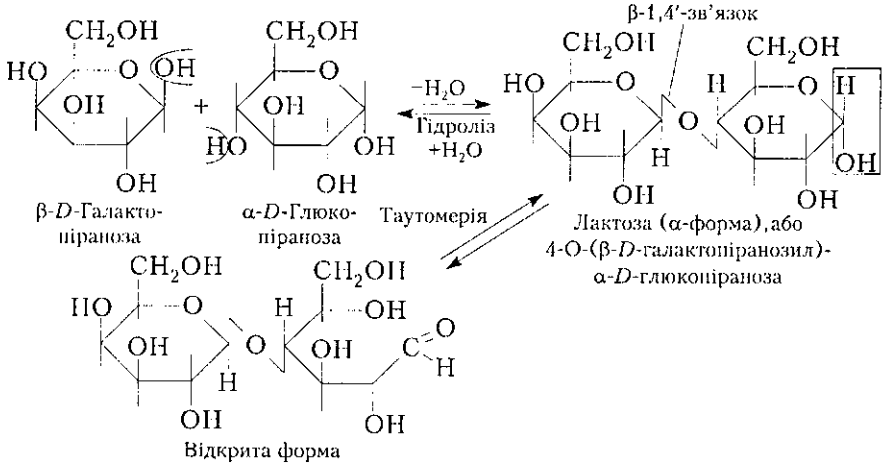

При гідролізі мальтози одержують *D*-глюкопіранозу в α- і β-формах. Мальтоза значно менш солодка, ніж сахароза.

*Целобіоза* – проміжний продукт гідролізу целюлози. Для кристалічної целобіози характерна також β-форма. Целобіоза побудована з β-*D*-глюкози і відрізняється від мальтози наявністю β-1,4′-глікозидного зв'язку:




У водних розчинах при мутаротації виникає також α-форма целобіози. Для целобіози аналогічно мальтозі характерні реакції альдегідної групи (утворення при окисненні целобіонової кислоти, відновлення тощо). При гідролізі целобіоза дає *D*-глюкопіранозу, як і у випадку гідролізу мальтози. Целобіоза майже не солодка на відміну від сахарози і лактози.

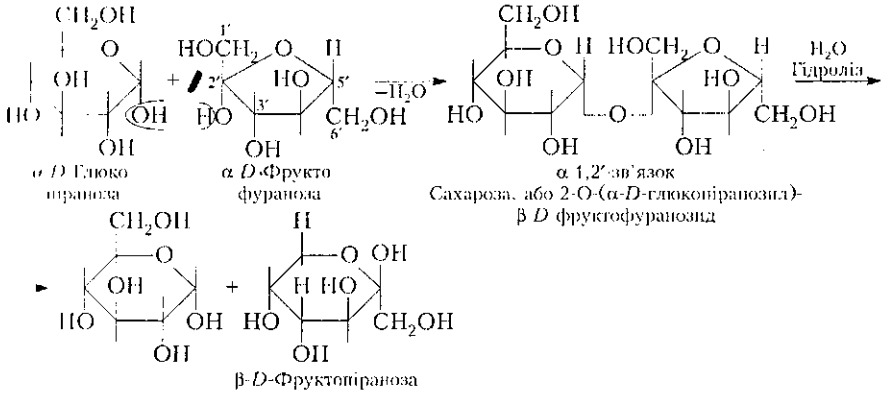
*Лактоза* (молочний цукор) побудована із залишків β-*D*-галактопіранози і α-*D*-глюкопіранози, існує в основному в α-формі. При її гідролізі утворюються *D*-галактопіраноза і *D*-глюкопіраноза в обох α- і β-формах. Хімічні властивості лактози подібні до властивостей мальтози і целобіози. Вона окиснюється до лактобіонової кислоти:






Лактозу добувають з молока, у коров'ячому її міститься до 5%, у жіночому – до 8%. Лактоза менш солодка, ніж сахароза. Відрізняється від інших дисахаридів відсутністю гігроскопічності (стійкістю до вологи). Її використовують для дитячого харчування, при виготовленні фармацевтичних препаратів.

**2. Невідновлюючі дисахариди.** *Сахароза* (буряковий або тростинний цукор) – кристалічна солодка на смак речовина, яка широко використовується в харчовій промисловості. Молекули сахарози побудовані із залишків α-*D*-глюкопіранози і β-*D*-фруктофуранози, сполучених між собою α-1,2′-глікозидним зв'язком, в якому беруть участь обидва глікозидних гідроксили. Тому сахароза відновлюючих властивостей не проявляє:




Утворення структури сахарози як результат взаємодії двох молекул моносахаридів аналогічно іншим дисахаридам показано умовно. У дійсності препаративний синтез сахарози складніший.

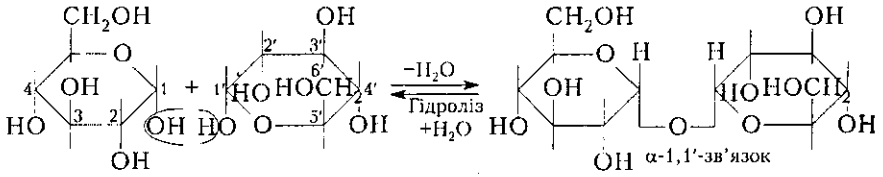
При гідролізі сахарози добувають суміш *D*-глюкози і *D*-фруктози в піранозній формі, яка є стійкішою.

Реакцію гідролізу сахарози можна записати так:

$$\underset{[\alpha]_D = +66{,}5^\circ}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow[\text{фермент}]{H^+ \text{ або}} \underset{\substack{D\text{-Глюкоза}\\ [\alpha]_D = +52{,}7^\circ}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{D\text{-Фруктоза}\\ [\alpha]_D = -92^\circ}}{C_6H_{12}O_6}$$

Сахароза має правий кут обертання (+66,5°), а кінцева суміш глюкози і фруктози набуває лівого обертання (52,7° − 92° = −39,3°). Така зміна кута обертання з правого на лівий називається *інверсією* (від лат. *inversia* – перевертання). Суміш глюкози і фруктози після інверсії називають *інвертованим цукром*, або штучним медом.

*Трегалоза* містить залишки α-*D*-глюкози, сполучених між собою α-1,1′-глікозидним зв'язком також за участю обох глікозидних гідроксилів:




Трегалоза – не типово невідновлюючий дисахарид і при гідролізі дає *D*-глюкопіранозу.

Більшість дисахаридів входить до складу полісахаридів. З перелічених дисахаридів лише сахароза, лактоза і трегалоза існують у природі у вільному стані.

Крім дисахаридів відомі також трисахариди, наприклад рафіноза (невідновлююча) і генціаноза, побудовані із залишків трьох моносахаридів. Наприклад, рафіноза, що міститься у цукрових буряках, складається з *D*-глюкози, *D*-фруктози і *D*-галактози. У природі існують і складніші олігосахариди, побудовані з чотирьох моносахаридів (тетрасахарид стахіоза) тощо.

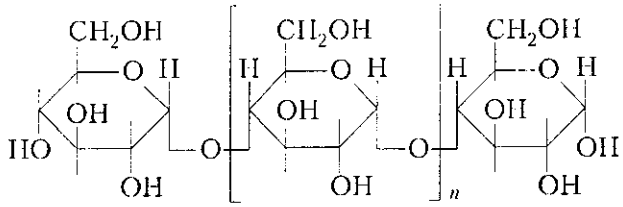
## 25.3. Полісахариди

Полісахариди – високомолекулярні нецукроподібні природні вуглеводи. Вони являють собою продукти конденсації великої кількості моносахаридів аналогічно дисахаридам. Залишки моносахаридів сполучені глікозидними зв'язками, утвореними завдяки глікозидному гідроксилу одного моносахариду і здебільшого четвертому гідроксилу іншого моносахариду в α- або β-формі. Основні представники полісахаридів – крохмаль, целюлоза (клітковина) і глікоген. Всі вони побудовані з ланок *D*-глюкози і відповідають загальній формулі $(C_6H_{10}O_5)_n$, причому майже не проявляють властивостей відновника.

**Крохмаль** – резервний полісахарид рослин, який нагромаджується в насінні, бульбах картоплі, коренях, листках тощо. Крохмаль у воді набухає й утворює колоїдний розчин. Він складається в основному з двох полісахаридних компонентів: амілози (20–30%) і амілопектину (70–80%).

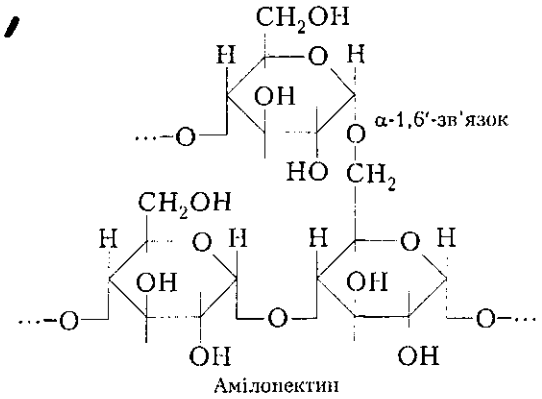
**Амілоза** побудована з молекул α-*D*-глюкози, сполучених аналогічно мальтозі α-1,4′-глікозидними зв'язками, характеризується практично лінійною будовою макромолекул, які здатні закручуватись у спіралеподібні структури:






де $n = 300 \div 1000$.

**Амілопектин** – високомолекулярний полісахарид з розгалуженою структурою, який складається із залишків α-*D*-глюкози, з'єднаних α-1,4′-глікозидними зв'язками. Розгалуження виникає внаслідок сполучення деяких молекул α-*D*-глюкози за шостим атомом вуглецю (α-1,6′-глікозидні зв'язки):



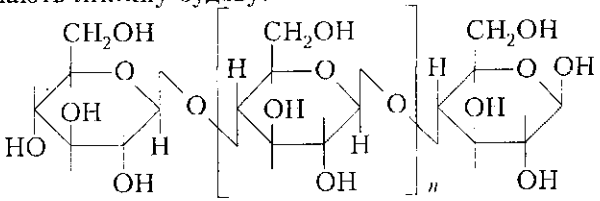

Ступінь поліконденсації ($n$) для амілопектину досягає приблизно 600–5000.

Крохмаль вважається основним джерелом вуглеводів і широко використовується для харчових потреб. У промисловості застосовується гідроліз крохмалю, який має ступінчастий характер. Частковий гідроліз крохмалю до декстринів (його аналогів з меншою молекулярною масою ($n > m$)), для яких вже характерні властивості відновника, відбувається при швидкому нагріванні крохмалю з невеликою кількістю води (10–20%). Декстрини утворюються при випіканні хліба (поява скоринки) або при дії гарячої праски на накрохмалену тканину, внаслідок чого вона виблискує. При повному гідролізі одержують глюкозу, а проміжними продуктами можуть бути олігосахариди, мальтоза:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[180-200^\circ C]{H_2O} \underset{\text{Декстрини}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \xrightarrow{T^\circ C} n/2\ \underset{\text{Мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

**Глікоген** (тваринний крохмаль) побудований з *D*-глюкози. Він служить резервним полісахаридом, і енергія, яка виділяється при його розщепленні, використовується для проходження життєдіяльних процесів (робота м'язів, печінки тощо). За структурою він нагадує амілопектин, тільки має розгалуженіші макромолекули.

**Целюлоза** (клітковина) – природний полісахарид, побудований із залишків β-*D*-глюкози за участю β-1,4′-глікозидних зв'язків аналогічно целобіозі. Прикладом майже чистої целюлози є бавовна (очищена вата) і фільтрувальний папір. Завдяки β-1,4′-зв'язкам макромолекули целюлози мають лінійну будову:



Целюлоза

де $n$ = 500÷2000.

Між макромолекулами виникають численні водневі зв'язки, і вони, на відміну від крохмалю, не характеризуються спіралеподібною структурою, а утворюють довгі жорсткі волокна. Це надає певної міцності та еластичності оболонкам рослин (волокнам), для яких целюлоза є основним будівельним матеріалом.

Завдяки численним водневим зв'язкам целюлоза у воді не розчиняється, але розчиняється в аміачному розчині $Cu(OH)_2$ (реактив Швейцера), в концентрованому розчині $ZnCl_2$, в концентрованій $H_2SO_4$.

Гідроліз целюлози проходить важче, ніж для крохмалю, з утворенням ряду продуктів:

$$\underset{\text{Целюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{Амілоїд } (m<n)}{(C_6H_{10}O_5)_m} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Целобіоза}}{n/2\ C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H^+} \underset{D\text{-Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Унаслідок відсутності в організмі людини ферментів, здатних розщеплювати β-1,4′-зв'язки целюлози при шлунковому гідролізі, вона не може бути використана як харчовий продукт, на відміну від крохмалю з α-1,4′-зв'язками, для якого такі ферменти існують.

Целюлоза широко застосовується для виготовлення штучних волокон, лаків, пластмас, вибухівки, етилового спирту тощо. Целюлоза містить у кожній ланці три гідроксильні групи, її формула $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

*Дія лугів (мерсеризація целюлози).* Целюлоза розчиняється в концентрованому розчині лугу з утворенням лужної целюлози, або алкоголяту целюлози:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\text{NaOH} \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2\text{ONa}]_n + nH_2O$$

При дії сірковуглецю на алкоголят целюлози отримують натрієву сіль естеру ксантогенової кислоти (табл. 22.1) – ксантогенат целюлози:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2\overset{\delta^-\ \delta^+}{O}Na]_n + n\overset{\delta^+\ \ \delta}{C}{=}S \longrightarrow \underset{\text{Ксантогенат целюлози}}{[C_6H_7O_2(OH)_2{-}O{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}{-}S{-}Na]_n}$$

Лужний розчин ксантогенату целюлози називається віскозою і при його продавлюванні крізь фільєри (дрібні отвори) у водний розчин $H_2SO_4$ целюлоза регенерується (гідроліз ксантогенату) вже у вигляді ниток штучного *віскозного волокна* (віскозний шовк):

$$[C_6H_7O_2(OH)_2{-}O{-}CS{-}SNa]_n + nH_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Целюлоза-волокно}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + nCS_2 + n\text{NaHSO}_4$$

Якщо продавлювати крізь тонкі щілини в розчин сульфатної кислоти суміш целюлози з гліцерином, можна добувати тонкий прозорий матеріал – *целофан*.

*Нітрування целюлози.* Целюлоза легко нітрується нітратною кислотою в присутності сульфатної. Залежно від кількості нітратної кислоти одержують відповідні моно-, ди- або тринітрати целюлози:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{+n\text{HNO}_3} \underset{\text{Мононітрат}}{[C_6H_7O_2(OH)_2ONO_2]_n} + nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{+2n\text{HNO}_3} \underset{\text{Динітрат}}{[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n} + 2nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{+3n\text{HNO}_3} \underset{\text{Тринітрат}}{[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n} + 3nH_2O$$

У промисловості, як правило, утворюються не індивідуальні нітропохідні целюлози з точно заданою кількістю нітрогруп, а складна суміш з перевагою однієї з них залежно від умов реакції. Суміш моно- і динітроцелюлози називається *колоксиліном* і застосовується як нітролак, колодій. Із суміші колоксиліну з камфорою виготовляють *целулоїд*. Максимально нітрована целюлоза (тринітрат) називається *піроксиліном* і використовується для добування бездимного пороху.

*Ацилювання целюлози.* При дії на целюлозу оцтового ангідриду як ацилюючого агента утворюються відповідні естери: моно-, ди- або триацетат целюлози:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n3(CH_3CO)_2O \xrightarrow[ZnCl_2]{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{Триацетат целюлози}}{[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n} + 3nCH_3COOH$$

Суміш моно- і діацетату целюлози використовують для виробництва лаків, кіно- і фотоплівки. З ди- і триацетату виготовляють ацетатний шовк (ацетатне волокно).

*Алкілювання целюлози.* При алкілюванні целюлози метилхлоридом або диметилсульфатом утворюються етери різного складу:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3O)_2SO_2 \xrightarrow{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{Триметилцелюлоза}}{[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n} + 3nCH_3OSO_2OH$$

Найпоширеніші з продуктів алкільованої целюлози – метил-, етил- і бензилцелюлоза, що застосовуються як основа лаків, плівкоутворювачів, загущувачів тощо.

# РОЗДІЛ Г. Елементорганічна хімія. Основні положення

## Глава 26. Елементорганічні сполуки

Сполуки, в молекулах яких атом вуглецю безпосередньо сполучений з атомом-неорганогеном (органогени – це H, O, N, S, галогени, P), називаються елементорганічними сполуками (ЕОС). Оскільки більшість неорганогенів – метали, використовується також їх стара назва – металорганічні сполуки. Зазначимо, що вже синтезовано органічні похідні більшості елементів періодичної системи.

Хімія ЕОС, за словами О. Несмєянова, – це "третій континент хімії після неорганічної та органічної", який розташований на межі між ними. Найбурхливіший розвиток хімії елементорганічних сполук спостерігається за останні 30–50 років у зв'язку з синтезом нових сполук, вивченням їх часто унікальних властивостей і особливо нетрадиційними аспектами застосування.

На сьогодні ЕОС використовують як координаційно-комплексні каталізатори багатьох органічних реакцій, процесів стереорегулярної полімеризації, ферментативних реакцій у біохімічних системах; пестициди, інсектициди, фунгіциди; палива для реактивних двигунів; смоли, каучуки; пластифікатори; захисні покриття широкого спектра властивостей; напівпровідники; антиоксиданти та антидетонатори; отруйні речовини; ліки тощо. Крім того, досягнення хімії елементорганічних сполук сприяє подальшому розвитку теоретичних уявлень щодо природи хімічного зв'язку, стеричних особливостей будови сполук, електронних ефектів і механізмів реакцій.

За характером зв'язку вуглець – елемент (C–E) всі елементорганічні сполуки поділяються на дві основні групи, що різко відрізняються між собою: 1) похідні *неперехідних* елементів, 2) похідні *перехідних* елементів.

*Неперехідні*, або *s*-, *p*-елементи утворюють хімічний зв'язок за допомогою своїх зовнішніх *s*- або *p*-атомних орбіталей, оскільки всі їх глибинніші електронні оболонки заповнені повністю. При цьому виникають, як правило, міцні σ-зв'язки C–E різного ступеня іонності (табл. 2.5).

Суміш моно- і діацетату целюлози використовують для виробництва лаків, кіно- і фотоплівки. З ди- і триацетату виготовляють ацетатний шовк (*ацетатне волокно*).

*Алкілювання целюлози.* При алкілюванні целюлози метилхлоридом або диметилсульфатом утворюються етери різного складу:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3O)_2SO_2 \xrightarrow{NaOH} \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3nCH_3OSO_2OH$$

Триметилцелюлоза

Найпоширеніші з продуктів алкільованої целюлози – метил-, етил- і бензилцелюлоза, що застосовуються як основа лаків, плівкоутворювачів, загущувачів тощо.

# РОЗДІЛ Г. Елементорганічна хімія. Основні положення

## Глава 26. Елементорганічні сполуки

Сполуки, в молекулах яких атом вуглецю безпосередньо сполучений з атомом-неорганогеном (органогени – це H, O, N, S, галогени, P), називаються елементорганічними сполуками (ЕОС). Оскільки більшість неорганогенів – метали, використовується також їх стара назва – металорганічні сполуки. Зазначимо, що вже синтезовано органічні похідні більшості елементів періодичної системи.

Хімія ЕОС, за словами О. Несмеянова, – це "третій континент хімії після неорганічної та органічної", який розташований на межі між ними. Найбурхливіший розвиток хімії елементорганічних сполук спостерігається за останні 30–50 років у зв'язку з синтезом нових сполук, вивченням їх часто унікальних властивостей і особливо нетрадиційними аспектами застосування.

На сьогодні ЕОС використовують як координаційно-комплексні каталізатори багатьох органічних реакцій, процесів стереорегулярної полімеризації, ферментативних реакцій у біохімічних системах; пестициди, інсектициди, фунгіциди; палива для реактивних двигунів; смоли, каучуки; пластифікатори; захисні покриття широкого спектра властивостей; напівпровідники; антиоксиданти та антидетонатори; отруйні речовини; ліки тощо. Крім того, досягнення хімії елементорганічних сполук сприяє подальшому розвитку теоретичних уявлень щодо природи хімічного зв'язку, стеричних особливостей будови сполук, електронних ефектів і механізмів реакцій.

За характером зв'язку вуглець – елемент (C–E) всі елементорганічні сполуки поділяються на дві основні групи, що різко відрізняються між собою: 1) похідні *неперехідних* елементів, 2) похідні *перехідних* елементів.

*Неперехідні*, або *s-*, *p*-елементи утворюють хімічний зв'язок за допомогою своїх зовнішніх *s-* або *p*-атомних орбіталей, оскільки всі їх глибинніші електронні оболонки заповнені повністю. При цьому виникають, як правило, міцні σ-зв'язки C–E різного ступеня іонності (табл. 2.5).

До групи елементорганічних сполук *перехідних* елементів відносяться сполуки *d*- та *f*-елементів, для яких *d*- або *f*-підрівні заповнені тільки частково і які здатні доповнювати їх внаслідок утворення зв'язку з іншими елементами. Отже, завдяки *d*- або *f*-електронам або вільним відповідним орбіталям, а також за допомогою своїх *s*- і *p*-електронів вони утворюють σ-зв'язки C–E. Часто незабудованість глибинних електронних оболонок суттєво впливає на характер такого σ-зв'язку, що є, як правило, слабким, за винятком сполук цинку, кадмію, меркурію. Для останньої тріади властива повна забудованість внутрішніх орбіталей. Особливо нестійкими ЕОС є сполуки аліфатичного ряду. Сполуки ароматичного ряду відносно стійкіші. До цієї групи відносять також сполуки купруму, аргентуму, ауруму, для яких *d*-рівні заповнені повністю, але *d*-електрони здатні до взаємодії з реагентами з утворенням зв'язку C–E.

Велика група перехідних елементів (Fe, Co, Ni, Cr, Ti, V, Mn тощо) має міцні хімічні зв'язки з ненасиченими сполуками внаслідок донорно-акцепторної взаємодії вільних *d*-орбіталей з π-електронами. Такі сполуки називаються *π-комплексними*, а для циклових – "сендвічевими" (від англ. *sandwich* – бутерброд).

Існує ще одна довільна класифікація елементорганічних сполук, їх поділяють на підгрупи залежно від природи елемента: металорганічні (МОС), бороорганічні (БОС), силіційорганічні (СОС), фосфороорганічні (ФОС) тощо.

Усі неорганогени проявляють меншу електронегативність, ніж атом вуглецю (табл. 26.1). Тому зв'язок C–E поляризований так, що його пара електронів зсунута до вуглецю $^{\delta-}C \leftarrow E^{\delta+}$. Ступінь його поляризації залежить від різниці значень електронегативності відповідних атомів. Чим більша така різниця, тим полярніший σ-зв'язок C–E і тим біль-

Таблиця 26.1. **Значення електронегативності деяких елементів**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 2,15 H |
| 1,0 Li | 1,5 Be | | | | | | | | | | | 2,0 B | 2,5 C | 3,0 N | 3,5 O | 4,0 F | |
| 0,9 Na | 1,2 Mg | | | | | | | | | | | 1,5 Al | 1,8 Si | 2,1 P | 2,5 S | 3,0 Cl | |
| 0,8 K | 1,0 Ca | 1,3 Sc | 1,5 Ti | 1,6 V | 1,6 Cr | 1,5 Mn | 1,8 Fe | 1,7 Co | 1,8 Ni | 1,9 Cu | 1,6 Zn | 1,6 Ga | 2,0 Ge | 2,0 As | 2,4 Se | 2,9 Br | |
| 0,8 Rb | 1,0 Sr | 1,2 Y | 1,4 Zr | 1,6 Nb | 1,8 Mo | 1,9 Tc | 2,2 Ru | 2,2 Rh | 2,2 Pd | 1,9 Ag | 1,7 Cd | 1,7 In | 1,8 Sn | 1,9 Sb | 2,1 Te | 2,5 I | |
| 0,7 Cs | 0,9 Ba | 1,1 La | 1,3 Hf | 1,5 Ta | 1,7 W | 1,9 Re | 2,2 Os | 2,2 Ir | 2,2 Pt | 2,4 Au | 1,9 Hg | 1,8 Tl | 1,8 Pb | 1,9 Bi | 2,0 Po | 2,2 At | |



ший ступінь його іонності (табл. 2.5 і 2.6). Якщо різниця значень електронегативності атомів, учасників зв'язку, перевищує 1,7, тоді зв'язок більш як на 50% іонний, якщо ж менша ніж 1,7, тоді зв'язок більш як на 50% ковалентний.

Іонний характер зв'язку спостерігається для ЕОС неперехідних елементів – лужних металів Li, Na, K та лужноземельних Mg, Ca, Ba, а також Zn, Al тощо. Такі сполуки проявляють високу реакційну здатність, легко вступають у реакції за гетеролітичним механізмом, але термічно стійкі, наприклад:

$$\underset{\text{Метилнатрій}}{\overset{\delta-\ \delta+}{H_3C{-}Na}} + HOH \longrightarrow CH_4 + NaOH$$

Для більшості перехідних елементів спостерігається ковалентний характер зв'язку C–E, якому притаманна мала реакційна здатність. Крім того, сполуки з такими σ-зв'язками при нагріванні легко розщеплюються на вільні радикали, за винятком похідних цинку, кадмію, меркурію:

$$\underset{\text{Тетраетилплюмбум}}{Pb(C_2H_5)_4} \xrightarrow{T^\circ C} Pb + 4CH_3\dot{C}H_2$$

Загалом елементорганічні сполуки умовно діляться на іонні (за участю неперехідних елементів), ковалентні (за участю перехідних елементів) та π-комплексні (за участю *d*-елементів).

Назви елементорганічних сполук складаються з назв вуглеводневих залишків та елемента (так звані прості ЕОС):

| | |
|---|---|
| $CH_3Li$ | Метиллітій |
| $Zn(C_2H_5)_2$ | Діетилцинк |
| $Al(C_3H_7)_3$ | Трипропілалюміній |

Назви змішаних ЕОС складаються з назв відповідних залишків, елемента та галогену, наприклад:

| | |
|---|---|
| $CH_3MgBr$ | Метилмагнійбромід |
| $C_2H_5MgCl$ | Етилмагнійхлорид |

Назви ЕОС неметалів часто походять від назв їх гідридів:

| | |
|---|---|
| $(CH_3)_3P$ | Триметилфосфін (від фосфіну $PH_3$) |
| $(C_2H_5)_2PH$ | Діетилфосфін |
| $(CH_3)_3Bi$ | Триметилбісмутин (від бісмутину $BiH_3$) |
| $(C_2H_5)_4Si$ | Тетраетилсилан (від силану $SiH_4$) |

## 26.1. Загальні методи одержання

Існують численні методи синтезу ЕОС, з яких можна виділити декілька найпоширеніших і загальних.

**1. Алкілювання металів галогеналканами** (гл. 13.1.3.3). Уперше реакції такого типу здійснив Е. Франкланд 1849 р. шляхом дії цинку на етилйодид і подальшого нагрівання проміжного етилцинкйодиду:

$$2C_2H_5I + 2Zn \longrightarrow 2C_2H_5ZnI \xrightarrow{T^\circ C} (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

Взаємодія галогеналкану з металами залежить від багатьох чинників: природи алкілюючого агента і металу, розчинника, температури. Відомо, що при однакових алкілах *йодиди* реагують з металами легше, ніж броміди, а останні легше, ніж хлориди. Це відповідає значенням енергій зв'язку C–Hal (табл. 2.4), які найменші для йодалканів.

Вплив природи органічної складової проявляється в тому, що галогеналкіли і галогеналіли реагують з металом відносно легко, галогенарени – з меншою швидкістю, а вінілгалогеніди – ще важче.

Інколи для перебігу реакції вирішальною є природа металу. Так, для літію легко відбувається реакція алкілювання:

$$C_2H_5Cl + 2Li \xrightarrow{\text{Бензол}} \underset{\text{Етиллітій}}{C_2H_5Li} + LiCl$$

Для металів, активніших, ніж літій, наприклад натрію або калію, необхідно вживати ряд заходів (використання менш активних галогенідів, зниження температури) з метою усунення побічних реакцій за Вюрцем (гл. 9.2.2(1)).

Особливо заслуговує на увагу синтез магнійорганічних сполук (В. Гріньяр, 1900 р.):

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{Етер}} \underset{\text{Метилмагніййодид}}{CH_3MgI}$$

Етерні розчини таких сполук отримали назву *реактивів Гріньяра*.

Для малореакційноздатних вінілгалогенідів замість діетилового етеру необхідно застосовувати тетрагідрофуран (ТГФ) (А. Норман, 1954 р.). Одержані таким методом сполуки називаються *реактивами Нормана*:

$$CH_2{=}CH{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{ТГФ}} \underset{\text{Вінілмагнійбромід}}{CH_2{=}CH{-}MgBr}$$

Якщо метали безпосередньо не реагують з галогенопохідними, то застосовують їх сплави з іншими металами:

$$4C_2H_5Cl + Pb/Na \longrightarrow \underset{\text{Тетраетилплюмбум}}{(C_2H_5)_4Pb} + NaCl$$



**2. Приєднання елементів, їх гідридів, галогенідів або солей до ненасичених сполук.** При взаємодії гідридів елементів з алкенами або алкінами легко утворюються відповідні ЕОС:

$$CH_3Li + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\text{Пропіллітій}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Li}$$

$$AlH_3 + 3CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\text{Тристилалюміній}}{Al(C_2H_5)_3}$$

У промисловості замість гідридів застосовують безпосередньо метали в присутності водню (К. Циглер, 1955 р.):

$$2Al + 6CH_2{=}CH_2 + 3H_2 \xrightarrow[8МПа]{80-100^\circ C} 2Al(C_2H_5)_3$$

**3. Взаємодія металорганічних сполук активніших металів з галогенідами менш активних** (табл. 26.1). При взаємодії металорганічних сполук активніших (електропозитивніших) металів з галогенідами електронегативніших утворюються відповідні ЕОС. Формально цей метод являє собою обмін органічних залишків від електропозитивнішого металу до електронегативнішого. Частіше галогеніди електронегативніших металів алкілюють (арилюють) за допомогою елементорганічних сполук літію, магнію, алюмінію (над металами наведені значення їх електронегативності):

$$\overset{1,0}{4CH_3Li} + \overset{1,8}{SnCl_4} \longrightarrow \underset{\text{Тетраметилстанум}}{Sn(CH_3)_4} + 4LiCl$$

$$\overset{1,2}{2C_2H_5MgCl} + \overset{1,9}{HgCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Дістилмеркурій}}{(C_2H_5)_2Hg} + 2MgCl_2$$

$$\overset{1,5}{(C_2H_5)_3Al} + \overset{2,0}{BF_3} \longrightarrow \underset{\text{Триетилбор}}{(C_2H_5)_3B} + AlF_3$$

**4. Взаємодія металорганічних сполук з активнішими металами.** Даний метод ґрунтується на здатності таких активних металів, як натрій, калій, літій тощо, витісняти менш активний, електронегативніший. Практично для цього зручно користуватись елементорганічними похідними меркурію, наприклад:

$$\overset{1,9}{(C_3H_7)_2Hg} + \overset{0,9}{2Na} \longrightarrow \underset{\text{Пропілнатрій}}{2C_3H_7Na} + Hg$$

**5. Діазометод** (О. Несмєянов, 1928 р.). При дії на солі діазонію галогенідами багатьох металів одержують подвійні солі, які в присутності порошку міді розщеплюються з виділенням молекулярного азоту й утворюють відповідні елементорганічні сполуки. Солі діазонію добувають попередньо дією нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни (гл. 33.1):

$$C_6H_5{-}NH_2 \xrightarrow[HCl]{+HNO_2} \underset{\text{Хлористий фенілдіазоній}}{C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\cdot\overset{-}{Cl}} + H_2O$$

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HgCl_2 \longrightarrow \underset{\text{Подвійна сіль}}{C_6H_5N_2Cl\cdot HgCl_2} \xrightarrow[-Cu_2Cl_2]{+2Cu} \underset{\text{Фенілмеркурійхлорид}}{C_6H_5HgCl} + N_2$$

**6. Реакції металування.** При наявності в молекулі реакційноздатного "кислого" атома водню можлива реакція заміщення його атомом металу. До таких сполук (C–H-кислот) відносять ацетилен і його монопохідні, сполуки на зразок трифенілметану, циклопентадієну тощо (гл. 6.1.1). Як металуючий агент застосовують лужні метали, їх аміди та алкільні похідні:

$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow[-NH_3]{\text{Рідкий аміак}} \underset{\substack{\text{Ацетиленід}\\ \text{натрію (кислий)}}}{HC{\equiv}C{-}Na} \xrightarrow[-NH_3]{+NaNH_2} \underset{\substack{\text{Повний ацетиленід}\\ \text{натрію}}}{Na{-}C{\equiv}C{-}Na}$$

$$\underset{\text{Трифенілметан}}{2(C_6H_5)_3C{-}H} + 2K \longrightarrow \underset{\substack{\text{Трифенілметил-}\\ \text{калій}}}{2(C_6H_5)_3C{-}K} + H_2$$

Навіть бензол як вуглеводень кисліший, ніж етан, вступає в реакцію металування:

$$C_6H_5{-}H + NaC_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{Фенілнатрій}}{C_6H_5Na} + C_2H_6$$

Для металування ароматичних сполук (слабкі C–H-кислоти) важкими металами як металуючий агент частіше використовують ацетат, галогенід або оксид меркурію:

$$C_6H_5{-}H + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{Фенілмеркурійацетат}}{C_6H_5{-}Hg{-}O{-}CO{-}CH_3} + CH_3COOH$$

## 26.2. Елементорганічні сполуки лужних металів, магнію, бору, алюмінію

Такі елементорганічні сполуки є одними з найдослідженіших і знайшли значне застосування як для промислового, так і для препаративного синтезу найрізноманітніших органічних речовин.

### 26.2.1. Сполуки лужних металів

Хімічний зв'язок C–E для таких сполук сильно поляризований, його ступінь іонності досягає 50%. Їх реакційна здатність значна, особливо для лужних металів. Тому останні при взаємодії з водою, вуглекислим газом, спиртами реагують з вибухом, на повітрі самозаймаються, що



викликає необхідність проводити технологічні операції з ними в атмосфері сухого азоту або інертних газів.

З елементорганічних сполук лужних металів практичне застосування знайшли похідні літію (бутиллітій та аміллітій) і натрію (амілнатрій) як складові каталізаторів стереорегулярної полімеризації алкенів і дієнів.

Безпосередня взаємодія літію з галогеналкілами проходить у цілому відовільно. Звичайно використовують найменш реакційні хлоралкани:

$$C_4H_9Cl + 2Li \xrightarrow{\text{Бензол}} C_4H_9Li + LiCl$$

З метою запобігання реакції Вюрца алкілпохідні літію часто синтезують за допомогою реакції обміну, використовуючи інші алкілхлориди:

$$C_4H_9Li + C_5H_{11}Cl \longrightarrow \underset{\text{Аміллітій}}{C_5H_{11}Li} + C_4H_9Cl$$

Натрійпохідні одержують при відносно низьких температурах у середовищі алканів, застосовуючи спеціальні суспензії високодисперсного натрію:

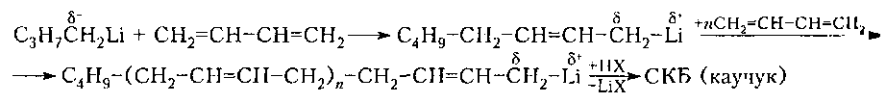
$$C_5H_{11}Cl + 2Na \xrightarrow{\text{Пентан}} \underset{\text{Амілнатрій}}{C_5H_{11}Na} + NaCl$$

Відомо багато похідних лужних металів як проміжних продуктів одержання органічних сполук: реакція Вюрца (гл. 9.2.2(1)), синтез спиртів (гл. 14.1.1(7)), алкілювання ацетиленових вуглеводнів (гл. 12.1.2), розщеплення етерів (гл. 15.1.3(2)), синтез карбонових кислот (гл. 17.1.1(6)), синтези на основі естерів малонової та ацетоцтової кислот (гл. 17.3.2(4) і 24.2), алкілювання та ацилювання піролу (гл. 38.1.3(2)) тощо.

Завдяки сильнополяризованому зв'язку $^{\delta-}C \leftarrow M^{\delta+}$ алкільні похідні лужних металів є сильними основами і С-нуклеофілами. Так, сполуки алкіллітію активно взаємодіють із сполуками з рухливим воднем, приєднуються до полярних подвійних і потрійних зв'язків (гл. 14.1.1(7)):

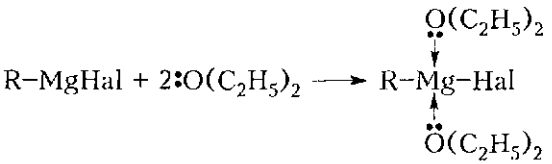
$$\overset{\delta-}{CH_3CH_2}Li + \begin{cases} \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{\ddot{N}}H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + LiNH_2 \\ \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{\ddot{O}}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3 + \underset{\text{Метилат літію}}{LiOCH_3} \end{cases}$$

Важливою є реакція полімеризації дієнових мономерів у присутності бутиллітію:



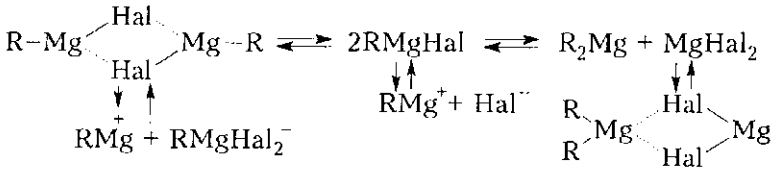
## 26.2.2. Сполуки магнію

Елементорганічні сполуки магнію (*реактиви Гріньяра*) знайшли широке застосування у синтезі нових органічних речовин. Їх будова в дійсності складніша порівняно з мономолекулярною RMgHal унаслідок взаємодії магнію з розчинником (етером) і здатності сполуки до процесів асоціації, диспропорціювання і дисоціації. Так, експериментально встановлено, що алкілмагнійгалогеніди в розчині етеру при низьких концентраціях (до 0,1 М) існують у вигляді сольватованого мономеру $RMgHal \cdot 2O(C_2H_5)_2$:



Для вищих концентрацій характерне утворення димерів та інших асоційованих адуктів.

Загалом для реактивів Гріньяра в розчині існує складна рівноважна суміш мономерної та димерних форм з ковалентними, іонними і комплексними зв'язками:



Незважаючи на це, для опису реакцій можна вживати формулу RMgHal, оскільки вона коректно відповідає їх перебігу та багатьом властивостям реактивів Гріньяра.

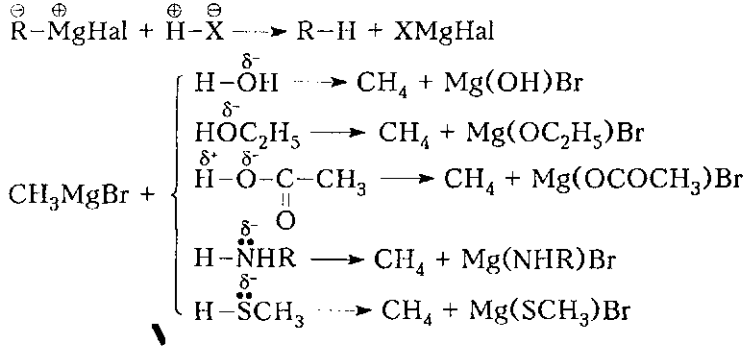
Частіше для синтезу сполук Гріньяра використовують алкіл(арил)броміди та йодиди, оскільки аналогічні хлориди, на відміну від перших, взаємодіють з магнієм повільно й утворюють слаборозчинний в етері хлорид магнію, що утруднює реакцію в цілому.

Магнійорганічні сполуки проявляють високу реакційну здатність, хоча й меншу, ніж елементорганічні сполуки лужних металів. Більшість реакцій за участю реактивів Гріньяра (*реакції Гріньяра*) відбувається завдяки значній нуклеофільності атома вуглецю вуглеводневої складової, який безпосередньо сполучений з магнієм $\overset{\ominus}{R}-\overset{+}{Mg}-Hal$.



Реакції Гріньяра можна згрупувати в декілька основних видів.

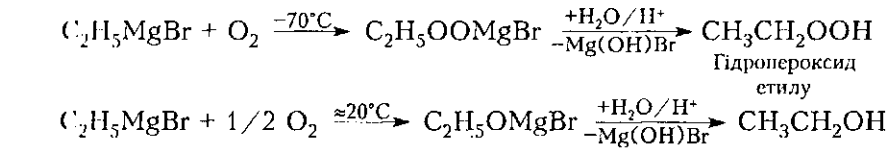
**1. Взаємодія з протоновмісними сполуками** (водою, спиртами, карбоновими кислотами, амінами, амідами, тіолами тощо), яка відбувається за загальною схемою:



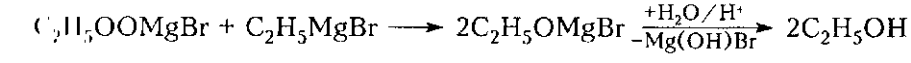
Перша реакція обґрунтовує необхідність застосування безводного етеру, оскільки вода безповоротно гідролізує магнійорганічні сполуки.

У наведених реакціях за кількістю виділеного метану визначають вміст сполук з рухливим воднем (аналіз "активного" водню методом Л. Чугаєва – Ф. Церевітінова).

**2. Взаємодія з електронегативними елементами** (галогенами, киснем, сіркою):



При низьких температурах основним продуктом взаємодії кисню з реактивом Гріньяра за радикальним механізмом є гідропероксид (К. Уолінг, 1953 р.), а при кімнатній – спирт. Одержання проміжного етилпероксимагнійброміду $C_2H_5OOMgBr$ спостерігається незалежно від температури. При кімнатній температурі такі гріньярівські пероксидні сполуки реагують з наступною молекулою етилмагнійброміду з утворенням спирту після гідролізу:



При низьких температурах (–70°С) друга стадія практично не проходить, і в результаті виникає відповідний гідропероксид. Це один з методів одержання гідропероксидів (гл. 15.3).

З сіркою, йодом чи бромом більшість реакцій відбувається з утворенням відповідно тіолів (меркаптанів), алкіл(арил)йодидів або бромідів:

$$CH_3MgCl + S \longrightarrow CH_3SMgCl \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{+H_2O/H^+} CH_3SH$$

Метантіол

$$CH_3MgBr + I_2 \longrightarrow CH_3I + MgBrI$$

**3. Реакції приєднання за кратними зв'язками** C=O, C=N, C≡N до альдегідів, кетонів, нітрилів тощо. Такі реакції були розглянуті частково як метод одержання спиртів (гл. 14.1.1(7)) і карбонових кислот (гл. 17.1.1(6)).

Галогенангідриди карбонових кислот взаємодіють з реактивами Гріньяра за різними механізмами залежно від умов реакції. Так, у присутності солей Co, Cu, Ni реакція проходить за гомолітичним механізмом з утворенням дикетонів (М. Хараш):

$$2CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}} + 2RMgCl \xrightarrow{Co^{+2}} CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + R-R + 2MgCl_2$$

Дикетон

Запропонований механізм цієї реакції полягає у виникненні нестійкої кобальторганічної сполуки. Остання гомолітично розкладається до алкільного радикала $R^{\bullet}$ і проміжної солі кобальту $C\dot{o}Cl$, яка відщеплює атом хлору від галогенангідриду:

$$RMgCl + CoCl_2 \longrightarrow RCoCl + MgCl_2$$

$$RCoCl \longrightarrow \dot{R} + \dot{C}oCl$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}} + \dot{C}oCl \longrightarrow CH_3-\dot{C}=O + CoCl_2$$

Ацильний радикал

$$2CH_3-\dot{C}=O \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$2\dot{R} \longrightarrow R-R$$

Ацильні та алкільні радикали, що виникають при цьому, рекомбінують далі відповідно до дикетону та алкану. При відсутності згаданих солей реакція проходить за гетеролітичним (іонним) меанізмом з утворенням третинних спиртів:

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}} + 2C_2H_5MgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{} CH_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}}}-OMgCl \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{+H_2O/H^+} CH_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}}}-OH$$

Третинний спирт

При взаємодії реактивів Гріньяра з нітрилами відносно легко синтезуються кетони:



$$R-\overset{\delta^-}{C}\equiv\overset{\delta}{N} + \bar{C}H_3\overset{+}{M}gBr \longrightarrow R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=N-MgBr \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{+H_2O} R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=NH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=O$$

Кетімін

**4. Взаємодія з циклічними етерами** (гл. 15.2.2). Реакції такого типу дозволяють добувати первинні спирти:

$$CH_3-\overset{+}{M}gBr + \underset{\displaystyle O^{\delta-}}{\overset{\displaystyle \delta+}{CH_2}}-CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OMgBr \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{+H_2O/H^+} CH_3CH_2CH_2OH$$

Для розгалужених органічних оксидів реакція відбувається у напрямку утворення третинних спиртів унаслідок реалізації механізму нуклеофільного заміщення $S_N2$ а також несиметричності позитивних зарядів на атомах вуглецю епоксидного кільця (дія +*I*-ефектів алкільних замісників частково зменшує цей заряд):

$$H_3C-\underset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle \delta+}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \delta'+}{CH_2}} + CH_3\bar{C}H_2\overset{+}{M}gBr \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle }{C}}-CH_2-C_2H_5 \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{+H_2O/H^+}$$

Оксид ізобутилену

$$(\delta < \delta') \qquad \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_2-CH_3$$

2-Метил-2-пентанол

Менш напружені циклічні триметиленоксиди (оксетани) взаємодіють зі сполуками Гріньяра повільніше, а стійкіші циклічні етери, починаючи з тетраметиленоксидів (оксоланів), взагалі не взаємодіють. Це дозволяє застосовувати етери такої природи як розчинники металорганічних сполук; наприклад, тетрагідрофуран – розчинник реактивів Гріньяра і Нормана.

Надзвичайні можливості магнійорганічних сполук для промислового органічного синтезу стримуються застосуванням діетилового етеру. Спроби заміни його іншими, менш вогненебезпечними розчинниками показали, що це можливо частково для третинного аміну (диметиланіліну) (В. Челінцев), тетрагідрофурану, діоксану, повних алкілових етерів гліколів (диметоксиетану). Отже, незважаючи на досягнення певних позитивних результатів, у цілому проблема пошуку промислового розчинника для магнійорганічних сполук поки що не вирішена.

## 26.2.3. Сполуки бору

Борорганічні сполуки (БОС) за останні 30 років переживають бурхливий розвиток завдяки своїм унікальним властивостям і синтетичним можливостям.

БОС розглядають як похідні бороводнів на зразок борану $BH_3$, диборану $B_2H_6$ тощо. З борану, наприклад, можна утворити чотири види похідних $RBX_2$, $R_2BX$, $R_3B$ і $R_1B^-M^+$, де X = галогени, −OH, −OR′, $-NR'_2$ тощо:

| | |
|---|---|
| $CH_3BCl_2$ | Метилбородихлорид |
| $(C_2H_5)_2BI$ | Діетилборойодид |
| $(CH_3)_3B$ | Триметилбор |
| $(C_3H_7)_2B(OH)$ | Дипропілборна кислота |
| $(CH_3)_4B^-Na^+$ | Тетраметилборат натрію |

Боропрганічні сполуки синтезують в основному згідно з методами одержання ЕОС (гл. 26.1(3)) алкілюванням або арилюванням галогенідів бору, естерів борної кислоти $B(OR)_3$ елементорганічними сполуками:

$$3CH_3MgBr + BCl_3 \rightarrow B(CH_3)_3 + 3MgBrCl$$

Крім того, використовують реакцію гідроборування ненасичених сполук (гл. 14.1.1(7)):

$$CH_2{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow C_2H_5B_2H_5 \xrightarrow{+C_2H_4} (C_2H_5)_2B_2H_4 \xrightarrow{+C_2H_4}$$

$$\longrightarrow (C_2H_5)_3B_2H_3 \xrightarrow{+C_2H_4} \underset{\text{Тетраетилдиборан}}{(C_2H_5)_2BHBH(C_2H_5)_2} \xrightarrow{+2C_2H_4} \underset{\text{Триетилбор}}{2(C_2H_5)_3B}$$

При окисненні триалкілборанів добувають первинні спирти (гл. 14.1.1(7)), які не одержують шляхом гідратації алкенів.

Сполуки бору проявляють сильні електронно-дефіцитні властивості, що пов'язано з особливостями будови його атома. Так, боран $BH_3$ у вільному стані не існує, а знаходиться у вигляді димеру $B_2H_6$ (рис. 26.1). Це зумовлено тим, що атом бору має на зовнішній електронній оболонці всього три електрони і в молекулі $BH_3$ до стійкості октету йому не вистачає двох електронів. Тому зв'язки у молекулі диборану утворюються інакше, ніж класичні ковалентні зв'язки. Як встановив У. Ліпскомб (1959 р.), у молекулі диборану два атоми бору і чотири атоми водню розташовані в одній площині і сполучені між собою звичайними двоцентровими двоелектронними локалізованими

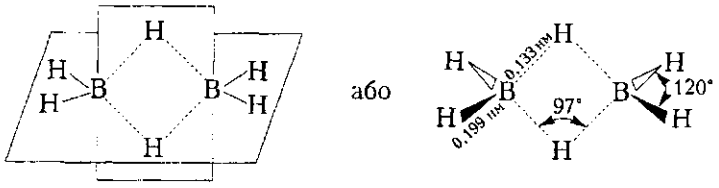
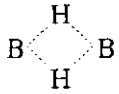



Рис. 26.1. Будова диборану $B_2H_6$



ковалентними зв'язками. Два інших атоми водню з одним електроном кожний розташовані у площині, перпендикулярній до попередньої, у вершинах ромба. Ці атоми водню і два атоми бору з одним залишковим електроном для кожного утворюють два трицентрових двоелектронних зв'язки (дві молекулярні орбіталі), або два місткових зв'язки B···H···B. Такі зв'язки в методі МО називаються чотирицентровими чотириелектронними:




Наведені особливості будови зв'язків у молекулі диборану спрощені, оскільки трицентрові двоелектронні орбіталі є тільки частиною багатоцентрової делокалізованої молекулярної орбіталі диборану. При повному описі формування МО використовуються всі доступні АО двох атомів бору і шістьох атомів водню.

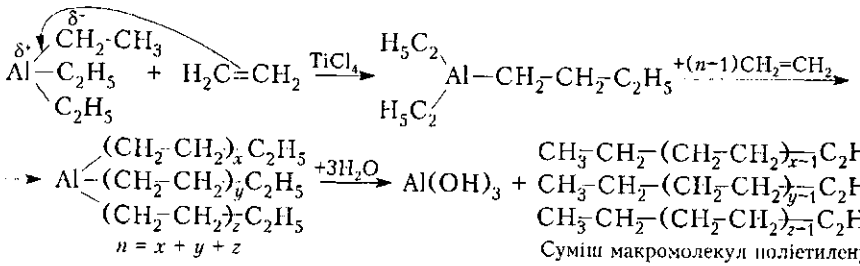
Два атоми водню, що утворюють місткові зв'язки, менш реакційноздатні і, як встановлено методами рентгенографії, електронографії, КР- та ІЧ-спектроскопії, відрізняються від чотирьох інших атомів водню значеннями довжини зв'язків і валентних кутів. Тому, якщо ці чотири атоми водню будуть заміщені алкілами, диборанова структура трансформується у похідні борану $B(R)_3$, для яких місткова структура не характерна.

Боропрганічні сполуки, на відміну від ЕОС лужних металів, інертніші, не розщеплюються під дією води, розчинів кислот та лугів, але легко розщеплюються при дії нижчих карбонових кислот. Унаслідок своєї електроноакцепторної природи боропрганічні сполуки легко взаємодіють з нуклеофілами з утворенням комплексів з семіполярним зв'язком (гл. 2.1.2).

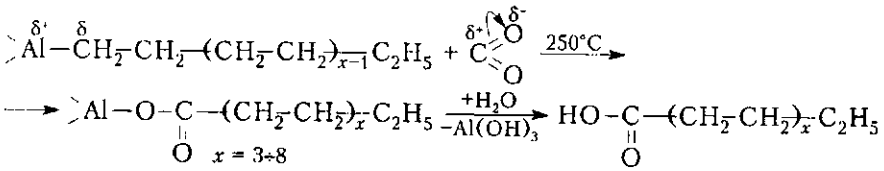
Сполуки бору використовують не тільки для органічного синтезу, але й як ефективне ракетне паливо.

### 26.2.4. Сполуки алюмінію

Широке застосування знайшли елементорганічні сполуки алюмінію завдяки можливості їх промислового синтезу. Так, тристилалюміній (гл. 26.1(2)) застосовують як ефективний каталізатор стереоспецифічної полімеризації алкенів і дієнів у суміші з TiCl4 (гл. 39.2.3), реакції одержання 1-алкенів (гл. 10.1.1(3)) тощо. За його участю отримують поліетилен низького тиску:



При дії оксиду вуглецю (IV) на таку суміш триалкілалюмінію синтезують нерозгалужені вищі жирні кислоти (на схемі наведені перетворення лише одного ланцюга з трьох біля атома алюмінію). При цьому друга і третя молекули $CO_2$ проникають до зв'язків Al–C важче за першу:

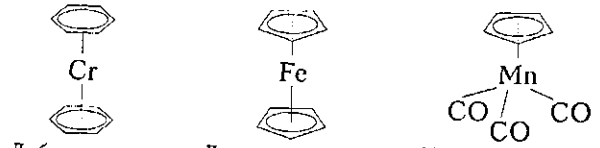


Аналогічно синтезують вищі спирти при дії молекулярного кисню (гл. 14.1.1(7)). При застосуванні тристилалюмінію утворюються вищі спирти з парною кількістю атомів вуглецю, а вищі кислоти – з непарною. У випадку трипропілалюмінію $Al(C_3H_7)_3$ кількість атомів вуглецю у таких спиртах і кислотах змінюється навпаки.

Загалом елементорганічні сполуки алюмінію нагадують магній-органічні: розщеплюються водою та іншими протоновмісними сполуками, самозаймаються на повітрі тощо.

## 26.3. Елементорганічні сполуки перехідних металів (π-комплексні)

До π-комплексних (*d*-орбітальних) сполук відносяться *карбонільні* на зразок тетракарбонілу нікелю $Ni(CO)_4$ або гексакарбонілу молібдену $Mo(CO)_6$, *аренові* на зразок дибензолхрому, *металоценові* (*ценові* – від назви *циклопентадієнільні*) на зразок дициклопентадієнілферуму або трикарбонілциклопентадієнілмангану:




Дибензолхром | Дициклопентадієнілферум (фероцен) | Трикарбонілциклопентадієнілманган

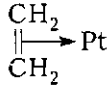


Часто сполуки такого виду називаються ще сендвічевими або напівсендвічевими.

Центральним атомом π-комплексу вважають електроноакцепторний атом або іон металу, навколо якого координуються органічні або неорганічні електронодонорні молекули, або *ліганди*. У ролі лігандів найчастіше виступають алкени, алкіни, дієни, оксид вуглецю (II), циклобутадієн, циклопентадієн, бензол та інші ароматичні вуглеводні.

Особливістю їх будови є відсутність класичних локалізованих двоцентрових двоелектронних зв'язків між ядром і лігандами, а існуючі зв'язки відносять до делокалізованих багатоцентрових (гл. 2.4.), які утворилися внаслідок взаємодії заповнених і вільних орбіталей металу і ліганда відповідно. Інакше кажучи, зв'язок між ними формується, з одного боку, за донорно-акцепторним механізмом. З другого боку, в π-комплексах існує *дативний* зворотний зв'язок між заповненими *d*-орбіталями металу і розпушуючими орбіталями ліганда. Це можна зрозуміти із схеми зв'язків у π-комплексній солі В. Цейзе (1827 р.) $K[CH_2{=}CH_2PtCl_3]{\cdot}H_2O$ (рис. 26.2).

Так, молекула етилену взаємодіє своєю π-хмарою (заштрихована орбіталь) з вільною орбіталлю платини (незаштрихована) з формуванням σ-зв'язку донорно-акцепторного типу. Зміщення електронної хмари цього зв'язку спрямоване від етилену до металу:




Крім того, утворюється дативний зв'язок між заповненими *d*-орбіталями (або гібридними 5*d*6*p*) платини (заштриховані) і розпушуючими π*-орбіталями етилену (незаштриховані) в напрямку до етилену. Спрощено (для ізольованого стану) можна стверджувати, що виникає

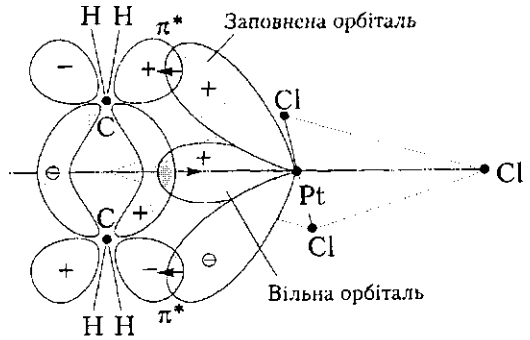
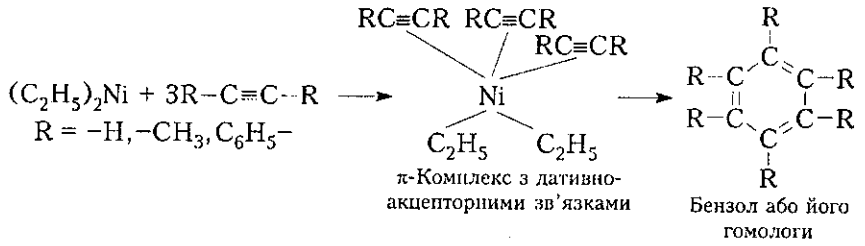



Рис. 26.2. Схема утворення зв'язків між платиною та етиленом у π-комплексі.

трицентровий шестиелектронний зв'язок. Але при цьому не враховується вплив інших орбіталей молекули, який існує в дійсності.

Аналогічно утворюються зв'язки між *d*-металами і лігандами з ароматичним характером у сендвічевих сполуках. Так, вважають, що для фероцену існує одинадцятицентровий (десять атомів вуглецю і один атом феруму) дванадцятиелектронний (по шість електронів від кожного циклопентадієніл-аніонного ліганда) зв'язок, який виникає при донорно-акцепторній взаємоії π-електронів лігандів і вакантних *d*- і *p*-орбіталей атома феруму.

Стабільність π-комплексних сполук залежить від наближення загальної кількості електронів металу і лігандів до 36, що відповідає забудові стійкого інертного елемента криптону Кг – $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$. Так, фероцен має 36 електронів і є стійкою сполукою – витримує нагрівання до 400°С, не розкладається під дією кислот і лугів. Якщо загальна кількість електронів менша ніж 36, то π-комплексні сполуки вважаються координаційно ненасиченими, вони здатні приєднувати нові ліганди, і їм притаманна висока реакційна здатність. Це використовують для здійснення важливих реакцій олігомеризації або полімеризації ненасичених вуглеводнів. Такі сполуки, як, наприклад, дістилнікель (кількість електронів 30: від атома Ni – 28 і від двох алкілів – 2), здатні приєднувати ще шість електронів або три двоелектронних ліганди, що викликає олігомеризацію (тримеризацію) алкінів:




Таким чином, утворення бензолу, стиролу або циклооктатетраєну в присутності сполук нікелю за методом Реппе (гл. 12.3.3) пов'язано з існуванням π-комплексних проміжних речовин. Ефективне використання суміші $TiCl_4$ з триалкілалюмінієм (Циглер – Натта) як каталізатора полімеризації також зумовлено здатністю атома титану до відповідної координації з мономером унаслідок своєї координаційної ненасиченості (гл. 39.2.3).

π-Комплексні сполуки одержують відомими методами синтезу елементорганічних сполук. Наприклад, карбонільні сполуки вперше були добуті 1890 р. Л. Мондом при взаємодії оксиду вуглецю (II) з металом:

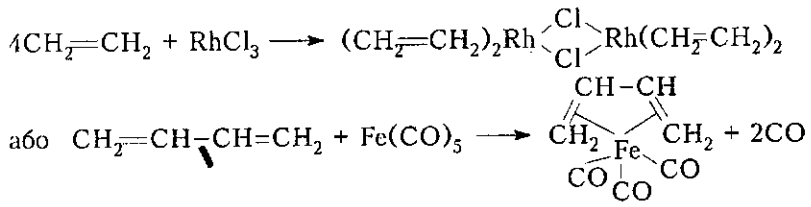
$$Ni + 4CO \xrightarrow{T°C} Ni(CO)_4$$



Для інертного щодо СО металу застосовують його солі у присутності відновника. При цьому в реакційній суміші метал відновлюється і взаємодіє з оксидом вуглецю:

$$\underset{\text{Відновник}}{CrCl_3 + Al} + 6CO \xrightarrow{\text{Бензол}} \underset{\text{Гексакарбоніл хрому}}{Cr(CO)_6} + AlCl_3$$

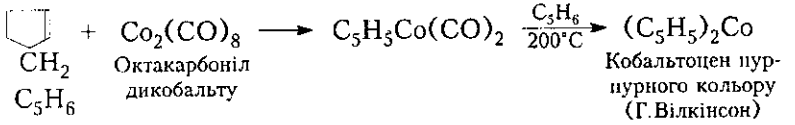
π-Комплекси аліфатичних ненасичених сполук були відомі з 1827 р. (сіль В. Цейзе). Їх синтезують дією алкену або дієну на відповідні солі або карбоніли металів:




Ценові сполуки вперше були одержані П. Польсоном і Г. Кейлі (1951 р.) за реакцією:

$$\underset{\text{Циклопентадієнілмагнійбромід}}{2C_5H_5MgBr} + FeCl_2 \longrightarrow \underset{\text{Фероцен, оранжевого кольору}}{(C_5H_5)_2Fe} + 2MgClBr$$

Замість реактиву Гріньяра застосовують похідні циклопентадієнілу і лужних металів. Часто використовують взаємодію циклопентадієну з карбонілами відповідних металів:



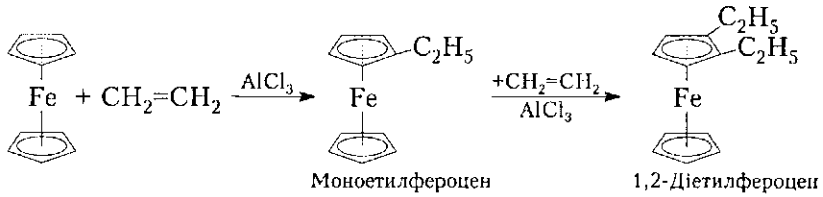

Аренові елементорганічні сполуки були добуті Е. Фішером і В. Гафнером 1955 р. при нагріванні хлориду хрому (III) з бензолом в присутності порошкуватого алюмінію (відновника) та хлориду алюмінію (каталізатора):

$$3CrCl_3 + \underset{\text{Відновник}}{2Al} + \underset{\text{Каталізатор}}{AlCl_3} + 6C_6H_6 \xrightarrow{150°C} 3[(C_6H_6)_2Cr]^+ \cdot AlCl_4^- \xrightarrow[-AlCl_3, -HCl]{\text{Відновлення}} 3(C_6H_6)_2Cr$$

Оскільки π-комплекси мають чимало структурних форм, вони проявляють у реакціях різну хімічну активність. Так, π-комплекси ненасичених аліфатичних вуглеводнів здатні обмінювати свої ліганди на інші, з сильнішим електронодонорним характером. Особливо важливо,

що в комплексах змінюється реакційна здатність π-зв'язку, завдяки чому полегшуються реакції приєднання і полімеризації, наприклад гідратація етилену в присутності солей паладію (гл. 10.3.2).

Ценові сполуки проявляють ароматичний характер і відносно легко вступають у реакції електрофільного заміщення в ліганді чи в циклі (алкілювання, ацилювання, сульфування тощо). Це пояснюють дативним характером зв'язку метал – ліганд. Передача електрона від атома феруму до циклопентадієнільного кільця приводить до збільшення електронної густини останнього, що і зумовлює значну здатність фероцену до реакцій електрофільного заміщення:




або $(C_5H_5)_2Fe + CH_3-C(=O)-Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} (C_5H_5)(C_5H_4OCOCH_3)Fe$

Моноацетилферроцен

Аренові π-комплексні сполуки проявляють значно менший ароматичний характер порівняно з ценовими. Це пов'язано з тим, що для них зв'язок метал – ліганд виникає завдяки π-електронній системі бензолу, яка зміщується в напрямку до металу. У результаті зменшується електронна густина самого бензолу, що й утруднює його атаку електрофільними реагентами. Тому π-комплексні аренові сполуки практично не вступають у реакції електрофільного заміщення.

Крім ароматичних вуглеводнів (толуол, ксилоли) аренові π-комплекси утворюють також гетероциклічні сполуки, які проявляють ароматичний характер (тіофен).

Аренові металорганічні сполуки термічно стійкі (дибензолхром витримує нагрівання до 300°С), але на повітрі окиснюються. Фероцен та його аналоги до окиснення на повітрі стійкі.

## 26.4. Силіційорганічні сполуки

Велику групу елементорганічних сполук складають похідні силіцію, аналога вуглецю. На відміну від останнього силіцій сильніше проявляє електронодонорні (металічні) властивості, тому що його валентні електрони знаходяться далі від ядра і зв'язані з ним слабкіше. Внаслідок цього атом силіцію схильний до утворення одинарних хімічних зв'язків з електронегативнішими елементами, а сполуки з ненасиченими зв'язками >Si=Si<, –Si≡Si–, >Si=C<, >Si=O взагалі не існують.



Енергія зв'язку Si–Si менша від енергії зв'язку C–C приблизно на 126 кДж/моль, а енергія зв'язку Si–O вища від енергії зв'язку C–O на 92 кДж/моль.

Силіційорганічні сполуки бувають низькомолекулярні та високомолекулярні. Низькомолекулярні сполуки можна розглядати як похідні гідридів силіцію, або силанів (від SiH4 – силан). Назвемо основні їх види.

*Силани*:

| | |
|---|---|
| $SiH_4$ | Силан |
| $Si_2H_6$ | Дисилан |
| $Si_3H_8$ | Трисилан |

Силани, як правило, сполуки нестійкі, вищий силан, якого вдалося синтезувати, – октасилан $Si_8H_{18}$.

*Алкілсилани*:

| | |
|---|---|
| $(CH_3)_4Si$ | Тетраметилсилан |
| $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$ | Диметилдіетилсилан |
| $CH_3SiH_2C_2H_5$ | Метилетилсилан тощо |

*Галогеносилани* і *галогеналкілсилани*:

| | |
|---|---|
| $H_2SiCl_2$ | Дихлоросилан |
| $HSiCl_3$ | Трихлоросилан |
| $(CH_3)_2SiCl_2$ | Диметилдихлоросилан |
| $(C_2H_5)_3SiCl$ | Триетилхлоросилан тощо. |

*Алкоксисилани (естери ортосилікатної кислоти* $Si(OH)_4$*) та їх похідні*:

| | |
|---|---|
| $Si(OCH_3)_4$ | Тетраметоксисилан |
| $(CH_3O)_2Si(OC_3H_7)_2$ | Диметоксидипропоксисилан |
| $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ | Диметилдіетоксисилан |
| $(CH_3O)_2SiCl_2$ | Диметоксидихлоросилан |
| $(CH_3O)_2Si(C_2H_5)Cl$ | Етилдиметоксихлоросилан тощо |

*Силаноли та їх похідні:*

| | |
|---|---|
| $(CH_3)_2Si(OH)_2$ | Диметилсиландіол |
| $(C_2H_5)_3Si-OH$ | Триетилсиланол |
| $CH_3Si(OH)_3$ | Метилсилантриол тощо |

*Силазани та їх похідні:*

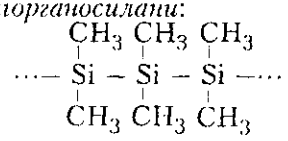
| | |
|---|---|
| $(CH_3)_3Si-NH_2$ | Триметилсилазан (триметилсиліламін) |
| $(C_2H_5)_3Si-NH-Si(C_2H_5)_3$ | Гексаетилдисилазан тощо |

*Силоксани*:

| | |
|---|---|
| $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ | Гексаметилдисилоксан |
| $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$ | Октаметилтрисилоксан |

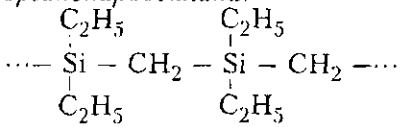
Високомолекулярні СОС діляться на такі основні види:

*Поліорганосилани*:



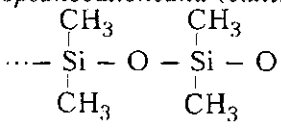
Полідиметилсилан

*Поліорганокарбосилани*:



Полідіетилкарбосилан

*Поліорганосилоксани (силікони)*:



Полідиметилсилоксан

## 26.4.1. Методи одержання

Існують численні методи синтезу силіційорганічних сполук. Розглянемо основні з них.

**1. Взаємодія галогенідів силіцію та алкоксисиланів з металорганічними сполуками.** Даним методом Ш. Фріделя і Дж. Крафтс 1863 р. вперше одержали силіційорганічні сполуки зі зв'язком Si–C за реакцією:

$$2(C_2H_5)_2Zn + SiCl_4 \rightarrow Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$$

Відомо багато варіантів цього методу залежно від природи і співвідношення реагентів:

$$SiCl_4 + RMgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{\text{Етер}} RSiCl_3 \xrightarrow[-MgCl_2]{+RMgCl} R_2SiCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{+RMgCl} R_3SiCl \xrightarrow[-MgCl_2]{+RMgCl} R_4Si$$

$$3C_6H_5Li + SiCl_4 \longrightarrow (C_6H_5)_3SiCl + 3LiCl$$

Феніллітій — Трифенілхлоросилан

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4CH_3MgBr \longrightarrow (CH_3)_4Si + 4Mg(OC_2H_5)Br$$

**2. Взаємодія силіцію з алкілгалогенідами.** Промисловим методом є алкілювання силіцію метилхлоридом у присутності міді або її сплаву з силіцієм (Г. Рохов):

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[\text{до } 500^\circ C]{Cu} (CH_3)_2SiCl_2$$

**3. Дія спиртів, карбонових кислот, амінів на галогеналкілсилани.** Цей метод алкілювання галогеналкілсиланами протоновмісних сполук знайшов широке застосування і дозволяє синтезувати практично



будь-які силіційорганічні сполуки. Ще 1845 р. Ж. Ебельман вперше отримав силіційорганічну сполуку зі зв'язком ≥Si–O–Si≤ шляхом алкілювання тетрахлоросилану етиловим спиртом:

$$4C_2H_5OH + SiCl_4 \longrightarrow (C_2H_5O)_4Si + 4HCl$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow (CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 + 2HCl$$

$$(C_2H_5)_3SiCl + NH_3 \xrightarrow[-NH_4Cl]{+NH_3} (C_2H_5)_3Si{-}NH_2$$

Триетилсилазан

$$(CH_3)_3SiCl + HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_3Si{-}O{-}CO{-}CH_3$$

Триметилацетоксисилан

## 26.4.2. Хімічні властивості

Силани та їх неповні алкілпохідні виявилися нестійкими сполуками, легко розкладалися під дією води та інших протоновмісних реагентів, лугів, самозаймалися на повітрі і тому не набули практичного застосування. Це викликано тим, що зв'язок $^{\delta+}Si{\rightarrow}H^{\delta-}$ полярніший, ніж зв'язок $^{\delta-}C{\leftarrow}H^{\delta+}$, напрям зміщення електронної густини якого протилежний. Крім того, на міцність зв'язку суттєво впливає розмір атомів. Так, ковалентний радіус атома Si дорівнює 0,117 нм, а вуглецю – 0,077 нм. Атом силіцію в силанах не повністю екранований атомами водню від дії атакуючих реагентів. Це підтверджується значенням енергії зв'язку, яке для C–H становить приблизно 410 кДж/моль, а для Si–H значно менше – 318 кДж/моль.

Тетралкілсилани, як більш екрановані, вже схожі за своїми хімічними властивостями на алкани.

У галогеносиланів (алкілгалогеносиланів) також існує високореакційний зв'язок Si–Cl, який легко розщеплюється під дією води, спиртів, амінів тощо. За хімічними властивостями алкілхлоросилани нагадують хлорангідриди карбонових кислот (гл. 17.1.3(2)), і тому їх широко використовують для синтезу силіційорганічних сполук (гл. 26.4.1(3)):

$$(CH_3)_3SiCl + HOH \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_3Si{-}OH$$

$$(CH_3)_3Si{-}OH + HO{-}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_3SiCl + NH_3 \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_3Si{-}NH_2$$

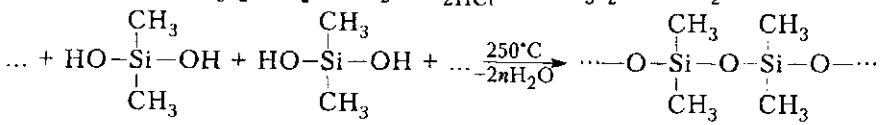
$$(CH_3)_3Si{-}NH_2 + H_2N{-}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{-NH_3} (CH_3)_3Si{-}NH{-}Si(CH_3)_3$$

Здатність силанолів легко відщеплювати воду з утворенням силіційорганічних етерів – силоксанів була використана для одержання їх високомолекулярних аналогів, які знайшли з часом значне практичне

застосування. Це сталося після того, як в 30-х роках К. Андріановим було здійснено ряд синтезів силіційорганічних сполук з легкоутворюваними і міцними зв'язками Si–O. Такі зв'язки існують у природних сполуках кремнезему $SiO_2$ і силікатах – речовинах надзвичайно стійких, оскільки вони побудовані саме за участю Si–O-зв'язків.

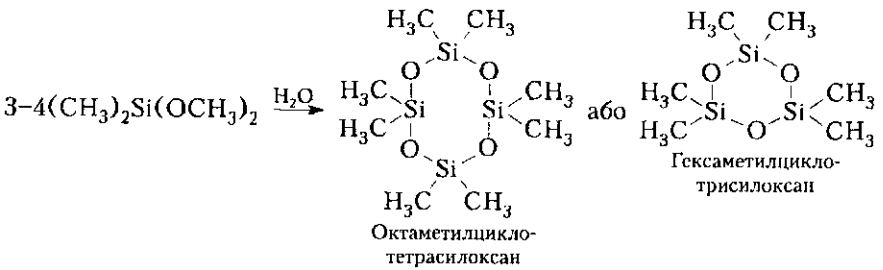
Розроблений К. Андріановим (1939 р.) метод одержання силіційорганічних полімерів шляхом гідролізу і подальшої конденсації алкілхлоросиланів або алкоксисиланів став початком розвитку хімії силіційорганічних сполук. Так, діалкіл(діарил)хлоросилани при гідролізі дають відповідні силандіоли, які надалі вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліорганосилоксанів (полісилоксанів):

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \xrightarrow[-2HCl]{} (CH_3)_2Si(OH)_2$$



Полідиметилсилоксан

Діалкоксисилани у кислому середовищі поряд з лінійними полісилоксанами дають стійкі циклічні тетрамери і менш стійкі тримери:



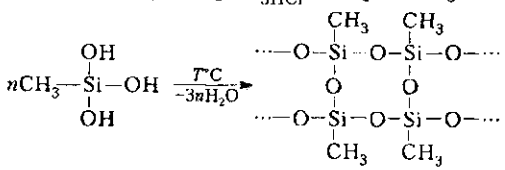
Октаметилциклотетрасилоксан

Гексаметилциклотрисилоксан

Такі тримери можна легко перевести в лінійні високомолекулярні полісилоксани.

Для силантриолів, які одержують з алкіл(арил)трихлоросиланів, у процесі поліконденсації характерне утворення силіційорганічних смол (олігомерів). При цьому синтезуются як циклічні полімери загальної лінійної будови (розчинні в розчинниках і плавкі), так і тривимірні, або сітчасті (нерозчинні і неплавкі) з відносно невеликою молекулярною масою:

$$CH_3SiCl_3 + 3H_2O \xrightarrow[-3HCl]{} CH_3Si(OH)_3$$





Загалом хімічні і фізико-механічні властивості полісилоксанів залежать від природи алкілу або арилу біля атома силіцію, кількості гідроксильних груп, температури, будови макромолекул і визначають сфери їх застосування.

Як правило, для регулювання молекулярної маси полісилоксанів, що вирішальним чином впливає на їх механічні властивості, застосовують комбіновану суміш моно-, ди- і трихлоросиланів загальної формули $R_nSiX_{4-n}$, де R – алкіл або арил, X – галоген або алк(арил)оксигрупа, $n$ – змінюється від 1 до 3. Це дозволяє регулювати молекулярну масу полісилоксанів від низьков'язких рідин до еластичних каучуків або твердих смол. Так, лінійні і циклічні полісилоксани з невеликою молекулярною масою (500–20000) – в'язкі рідини і застосовуються як силіційорганічні рідини для надання гідрофобних (водостійких) властивостей механічній поверхні, як олива і мастила.

Лінійні полісилоксани з молекулярною масою 25000–75000 використовуються як герметики, компаунди, мастила з високою термічною стійкістю (до 250°C).

Високомолекулярні полісилоксани – силіційорганічні каучуки (силіконові каучуки) з молекулярною масою 200000–700000 застосовуються для виготовлення термостійких, електроізоляційних, еластичних гум з біологічною та хімічною інертністю, що дозволяє використовувати їх для протезування пошкоджених тканин, суглобів, артерій, клапанів серця тощо.

Полісилоксани з циклічно-лінійною будовою застосовують для виробництва лаків і фарб, а з тривимірною будовою (силоксанові смоли) у вигляді твердих продуктів – для виготовлення термостійких (до 300°C) ізоляцій, прес-порошків, склотекстолітів тощо.

## 26.5. Фосфорорганічні сполуки

Атом фосфору в органічних сполуках проявляє три- та п'ятивалентність, на відміну від атома азоту, для якого остання не існує. Це стає зрозумілим, якщо порівняти їх електронну забудову:

| | |
|---|---|
| Фосфор | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^0$ |
| Азот | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ 3s^0\ 3p^0\ 3d^0$ |

У незбудженому стані валентність фосфору дорівнює трьом ($p^3$). Але при збудженні $3s^2$-електронів один з них може перейти на $3d$-орбіталь, унаслідок чого атом фосфору стає п'ятиковалентним ($3sp^3d$). Для атома азоту такий перехід неможливий, оскільки між енергіями його $2s$-, $2p$- та $3d$-орбіталей існує значна різниця. Органічні сполуки п'ятивалентного фосфору стійкіші, ніж тривалентного. Енергія зв'яз-

ків P–H і P–C менша, ніж відповідних зв'язків N–H і N–C. Як електропозитивніший елемент порівняно з азотом, фосфор утворює міцніші зв'язки з електронегативними галогенами, киснем. Вважають, що подвійні зв'язки P=O, P=C, P=N виникають внаслідок взаємодії $2p$-АО елементів O, C, N та $3d$-орбіталі фосфору, оскільки відповідне перекривання $2p_\pi$–$3p_\pi$ малоефективне. Подібні π-зв'язки слід розглядати як класичні подвійні, за винятком фосфіноксидів $R_3P{=}O$, для яких характерне утворення семіполярного зв'язку, на користь чого свідчить аналіз довжин зв'язків і дипольних моментів:

$$\geq P{=}O \longleftrightarrow \geq \overset{+}{P}{-}\overset{-}{O} \quad \text{або} \quad \geq \overset{\delta+}{P}{\rightarrow}\overset{\delta-}{O}$$

Основні фосфорорганічні сполуки (ФОС), що містять зв'язок P–C, умовно поділяють на похідні фосфіну $PH_3$ і продукти їх окиснення – фосфоровмісні кислоти.

*Алкіл(арил)фосфіни*:

| | |
|---|---|
| $CH_3PH_2$ | Метилфосфін (первинний фосфін) |
| $(C_2H_5)_2PH$ | Діетилфосфін (вторинний фосфін) |
| $(CH_3)_3P$: | Триметилфосфін (третинний фосфін) |
| $(C_6H_5)_3P$ | Трифенілфосфін (третинний фосфін) |
| $(CH_3)_4P^+ \cdot Cl^-$ | Хлорид тетраметилфосфонію |

*Похідні фосфоровмісних кислот.* Дані сполуки заміщені від фосфітної $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!P{-}OH$, ортофосфатної $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!P{=}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ кислот і бувають таких типів:

| | |
|---|---|
| $R{-}P{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ | Фосфоністі (фосфонітні) кислоти (фосфоніти – їх солі та естери) |
| $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!P{-}OH$ | Фосфіністі (фосфінітні) кислоти (фосфініти) |
| $R{-}P{=}\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix}$ | Фосфонові (фосфонатні) кислоти (фосфонати) |
| $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!P{=}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ | Фосфінові (фосфінатні) кислоти (фосфінати) |

## 26.5.1. Методи одержання

Алкілфосфіни добувають алкілюванням фосфідів металів або взаємодією трихлорофосфіну з реактивом Гріньяра. При взаємодії фосфіду кальцію з метилхлоридом Л. Тенар ще 1846 р. вперше одержав суміш метилфосфінів:



$$\underset{\text{Фосфід калію}}{PH_2K} + CH_3I \longrightarrow CH_3PH_2 + KI$$

$$PCl_3 + C_2H_5MgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{} C_2H_5PCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{+C_2H_5MgCl} (C_2H_5)_2PCl \xrightarrow[-MgCl_2]{+C_2H_5MgCl} (C_2H_5)_3P$$

Солі фосфонію добувають при алкілюванні галогеналкілами триалкілфосфінів:

$$(CH_3)_3\ddot{P} + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_4\overset{+}{P}\overset{-}{I}$$

Останнім часом розроблено ряд методів одержання фосфорорганічних сполук безпосередньо з фосфору. Так, при взаємодії білого фосфору з магнієм і фенілйодидом утворюється трифенілфосфін:

$$2P + 3Mg + 6C_6H_5I \rightarrow 2(C_6H_5)_3P + 3MgI_2$$

## 26.5.2. Хімічні властивості

Алкілфосфіни – це гази, що легко самозаймаються на повітрі, або рідини. Триарилфосфіни – кристалічні речовини. Первинні та вторинні фосфіни при окисненні перетворюються в похідні фосфонових та фосфінових кислот відповідно:

$$RPH_2 \xrightarrow[\text{М'яке}]{3[O]} \underset{\substack{\text{Алкілфосфонова}\\\text{кислота}}}{R{-}P(=O)(OH){-}OH} \qquad R_2PH \xrightarrow[\text{М'яке}]{2[O]} \underset{\substack{\text{Діалкілфосфінова}\\\text{кислота}}}{R_2P(=O)OH}$$

Разом з тим за умов дуже обережного окиснення фосфінів утворюються відповідні алкілфосфіноксиди, з яких найстійкіші третинні:

$$R_3\ddot{P} \xrightarrow[\text{М'яке}]{[O]} \underset{\substack{\text{Триалкіл-}\\\text{фосфіноксид}}}{R_3P{=}O}$$

Важливими проміжними сполуками синтезу ФОС є хлорофосфіни, особливо ароматичні. Здебільшого це рідини з різким запахом, які димлять на повітрі. Їх отримують алкілюванням червоного фосфору галогеналканами в присутності міді або при дії трихлориду фосфору на ароматичні вуглеводні:

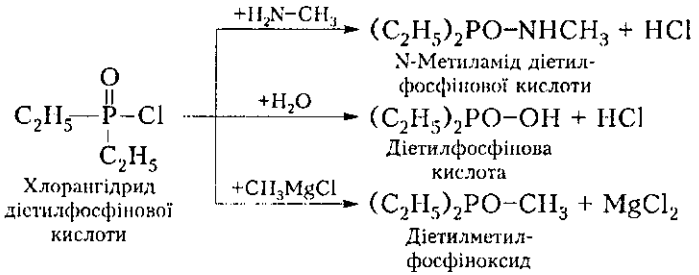
$$3CH_3Cl + 2P \xrightarrow{Cu} CH_3PCl_2 + (CH_3)_2PCl$$

$$C_6H_6 + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\substack{\text{Фенілдихло-}\\\text{рофосфін}}}{C_6H_5PCl_2} + HCl$$

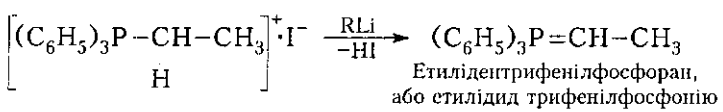
У таких сполуках атом фосфору, сполучений з електронегативними галогенами, проявляє, на відміну від алкілфосфінів, електрофільні властивості і взаємодіє з нуклеофільними реагентами, наприклад:

$$(CH_3)_2P{-}Cl + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3P + MgClI$$

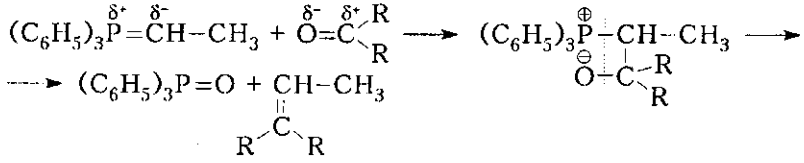
Значна реакційна здатність притаманна також галогенопохідним фосфоровмісних кислот (галогенангідридам). Для таких сполук найхарактерніші реакції нуклеофільного заміщення біля атома фосфору:




При дії сильної основи на солі четвертинного алкіларилфосфонію відбувається відщеплення атома водню в α-положенні до фосфору з утворенням алкіліденфосфорану (від фосфорану $PH_5$) (Г. Віттіг, 1954 р.). Такі алкіліденфосфорани ще називають *алкілідами*, або фосфонійілідами:




Фосфонійіліди – досить сильні нуклеофіли і легко взаємодіють з карбонільними сполуками (альдегідами, кетонами) з одержанням алкенів (*реакція Г. Віттіга, У. Шелькопфа*, 1954 р.) (гл. 10.1.2(4)):



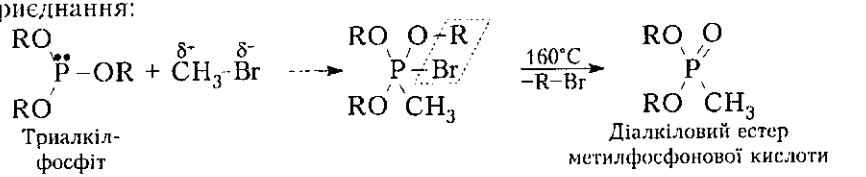

Реакція Віттіга дозволяє синтезувати алкени із строго визначеним положенням подвійного зв'язку.

До сполук із зв'язками P=N відносять фосфазосполуки $X_3P{=}NY$, де X – арил, арилоксигрупа, галоген; Y – водень, галоген, аміногрупа, залишок карбонової або сульфокислоти тощо. Загальним методом синтезу фосфазосполук є *фосфазореакція* (О. Кірсанов, 1950 р.), яка полягає у взаємодії амідів карбонових або сульфокислот, первинних амінів з пентахлоридом фосфору:

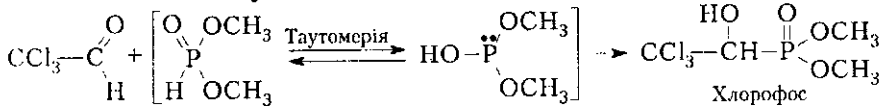


$$R{-}NH_2 + PCl_5 \rightarrow R{-}N{=}PCl_3 + 2HCl$$

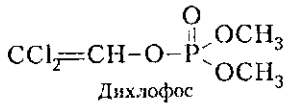
Загальним методом синтезу фосфонових і фосфінових кислот є *перегрупування О. Арбузова* (1905 р.), яке проходить при дії алкілгалогеніду на триалкілфосфіти з подальшим розщепленням продукту приєднання:

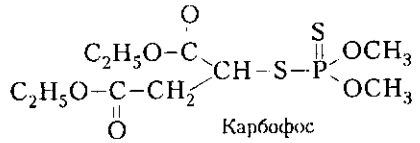


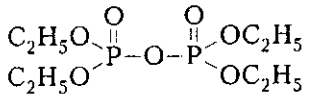

Похідні фосфонових та фосфінових кислот знаходять застосування як інсектициди для боротьби із шкідниками сільськогосподарських рослин. Наприклад, з хлоралю та диметилфосфініту синтезують *хлорофос*:

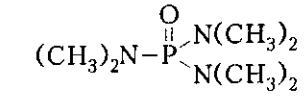



Основна форма фосфініту

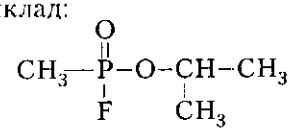


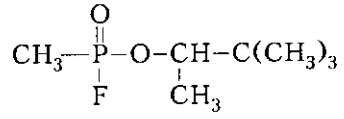



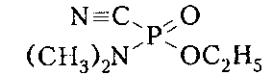



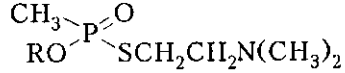




Крім того, на їх основі синтезовано багато біологічно активних сполук – ліки і бойові отруйні речовини нервово-паралітичної дії, наприклад:



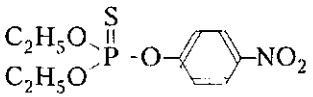



Якщо в фосфоновій або фосфіновій кислоті замістити атом кисню сіркою, то утворюються відповідні тіофосфонові $R-PS(OH)_2$ та тіофосфінові $R_2PS-OH$ кислоти. Останні, наприклад, отримують дією магній-органічних сполук на діалкілфосфіти з подальшим приєднанням сірки (М. Кабачник):

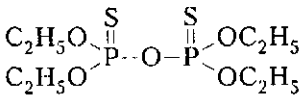
$$(C_2H_5O)_2PH-OH + 3CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_2P-OMgI + 2C_2H_5OMgI + CH_4$$

$$(CH_3)_2P-OMgI + S \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}-OMgI \xrightarrow{+HCl} (CH_3)_2PS-OH$$

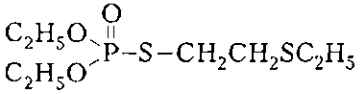
Похідні тіофосфоровмісних кислот також є ефективними інсектицидами:



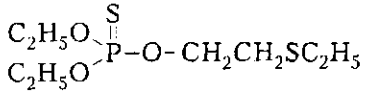
Тіофос, або діетил-(*п*-нітрофеніл)тіофосфат



Дитіофос (тетраетилтіопірофосфат)



і



Меркалтофос, або суміш діетил(β-етилмеркаптоетил)-фосфатів і аналогічних тіофосфатів

# *Частина III*

# ЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

# РОЗДІЛ Д. Неароматичні вуглеводні

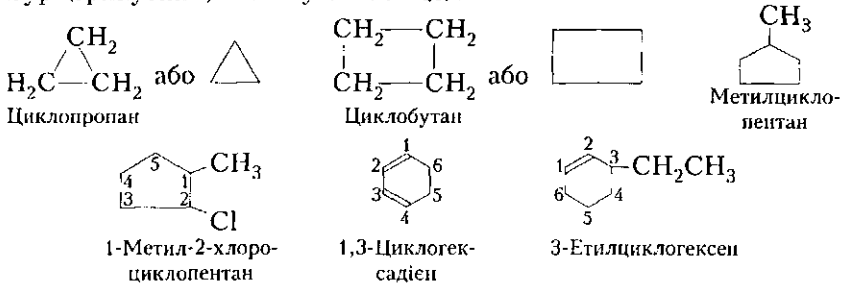
## Глава 27. Аліциклічні вуглеводні

Аліциклічними (від *аліфатичні циклічні*) називаються такі вуглеводні, молекули яких містять один або декілька циклів неароматичного характеру. Здебільшого це насичені сполуки. Їх ще називають циклоалканами (циклопарафінами) або циклоалкенами (циклоолефінами) залежно від відсутності або наявності подвійного зв'язку. Також застосовують деякі історичні назви – поліметилени, нафтени.

### 27.1. Класифікація, ізомерія, номенклатура

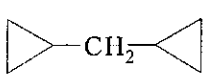
Залежно від величини циклів, їх кількості та способу сполучення аліциклічні вуглеводні діляться на моно-, бі- та поліциклічні сполуки.

Найбільша група циклічних сполук – *моноциклічні*. Їх назва починається з префікса *цикло-*, і нумерацію проводять таким чином, щоб замісники отримали найменші номери. З метою спрощення написання формул циклічні сполуки умовно зображують у вигляді геометричних фігур (трикутник, п'ятикутник тощо):

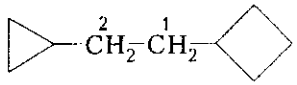



Велику групу циклоалканів складають *біциклічні* сполуки, які бувають з роз'єднаними циклами, з безпосередньо сполученими одинарними С–С або подвійними С=С-зв'язками, спірановими, містковими.

1. У сполуках з *роз'єднаними циклами* між двома циклами існує як мінімум один атом вуглецю, який не входить до жодного кільця:

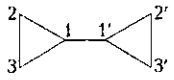


Біциклопропілметан

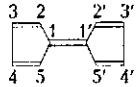


1-Циклобутил-2-циклопропілетан

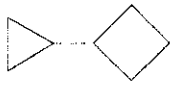
2. У сполуках з *безпосередньо сполученими циклами* останні з'єднані між собою одинарними або подвійними зв'язками. Кожен цикл має власну нумерацію, що починається від місця їх з'єднання:



1,1'-Біциклопропіл (циклопропілциклопропан)

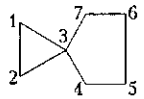


1,1'-Біциклопентадієніліден

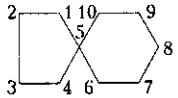


Циклопропілциклобутан

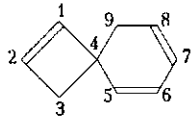
3. *Спіранові* сполуки містять спільний (вузловий) атом вуглецю для двох циклів. Їх назва починається з префікса *спіро-*, далі в квадратних дужках вказується кількість атомів вуглецю спочатку меншого циклу, а потім, після крапки, – більшого циклу (вузловий атом у дужках не позначається). Повна нумерація починається з найближчого до вузлового атома вуглецю в меншому циклі і продовжується по периметру молекули:



Спіро[2.4]гептан

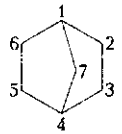


Спіро[4.5]декан

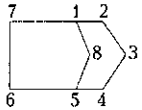


Спіро[3.5]нона-1,5,7-триен

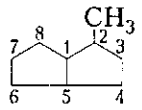
4. *Містkові* сполуки містять два вузлових атоми вуглецю. Їх назва починається з префікса *біцикло-*. Далі в квадратних дужках позначають цифрами кількість атомів вуглецю кожного циклу між вузловими атомами, які при цьому не враховуються, від більшого циклу до меншого. За дужкою розташовують назву вуглеводню з урахуванням усіх атомів вуглецю. Якщо місток між вузловими атомами не містить атомів вуглецю, то в дужках пишуть 0 (нуль). Нумерація починається з більшого циклу і проходить від одного вузлового атома вуглецю до іншого найдовшим шляхом. Останніми нумерують вузлові атоми:



Біцикло[2.2.1]гептан (норборнан)



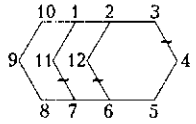
Біцикло[3.2.1]октан



2-Метилбіцикло-[3.3.0]октан

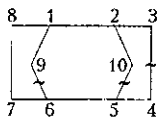
*Поліциклічні* сполуки містять три, чотири і більше циклів, сполучених двома і більше містками:



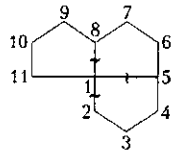


Трицикло[5.3.1.1$^{2,6}$]-додекан

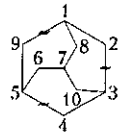
Числівникові префікси три-, тетра- тощо в їх назві визначаються кількістю зв'язків, які умовно потрібно розщепити (показано символом ~) з метою одержання відкритого нециклічного ланцюга. Наприклад, для трицикло[5.3.1.1$^{2,6}$]додекану вибираємо *головний цикл* 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10 і *головний місток* 1–11–7 з максимальною кількістю атомів вуглецю. Спочатку цей цикл позначаємо як звичайну біциклічну сполуку за відомими правилами – в дужках буде [5.3.1.] Дані цифри показують послідовно: [5] – кількість атомів вуглецю в найбільшому циклі 1–2–3–4–5–6–7 без вузлових 1 і 7; [3] – кількість атомів вуглецю в меншому містку 1–10–9–8–7 без вузлових 1 і 7; [1] – кількість атомів вуглецю в головному містку 1–11–7 без вузлових 1 і 7. Наступною цифрою позначаємо кількість атомів вуглецю в інших містках, наприклад, 2–12–6, в якому є один атом вуглецю [1], після чого отримуємо [5.3.1.1.]. Часто необхідно показати номери атомів вуглецю, що сполучені іншими (не головними) містками. У наведеному прикладі це 2 і 6, які записують у вигляді надрядкового показника. Тоді повне позначення в дужках виглядає так: [5.3.1.1$^{2,6}$]. Аналогічно складають назви інших поліциклічних сполук:



Трицикло[4.2.1.1$^{2,5}$]-декан

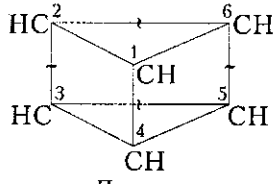


Трицикло[6.3.0.0$^{1,5}$]-ундекан

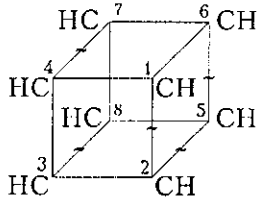


Трицикло[3.3.1.1$^{3,7}$]-декан (адамантан)

Для позначення каркасних поліциклічних вуглеводнів використовують емпіричні назви від назв відповідних геометричних фігур, які нагадують їх будову:



Призман (тетрацикло[2.2.0.0$^{2,6}$.0$^{3,5}$]гексан)

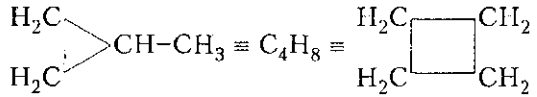


Кубан (пентацикло[4.2.0.0$^{2,5}$.0$^{3,8}$.0$^{4,7}$]октан)

Для аліциклічних сполук характерні всі типи ізомерії.

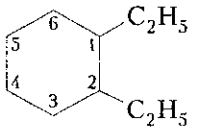
**Структурна ізомерія** залежить від величини циклу, природи замісника, їх взаємного розташування тощо і поділяється на такі види:

1. *Ізомерія розміру циклу*:

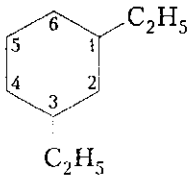


Метилциклопропан — Циклобутан

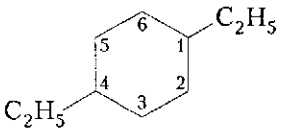
2. *Ізомерія положення замісника*:



1,2-Діетилциклогексан

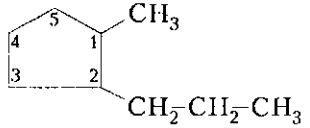


1,3-Діетилциклогексан

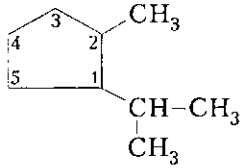


1,4-Діетилциклогексан

3. *Ізомерія бічних ланцюгів*:

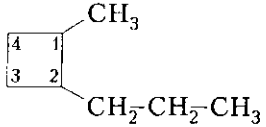


1-Метил-2-пропілциклопентан

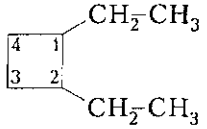


1-Ізопропіл-2-метилциклопентан

4. *Ізомерія за кількістю атомів вуглецю в бічних замісниках*:

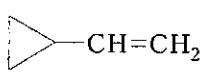


1-Метил-2-пропілциклобутан

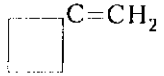


1,2-Діетилциклобутан

5. *Ізомерія за положенням подвійного зв'язку*:



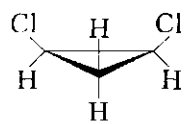
Вінілциклопропан



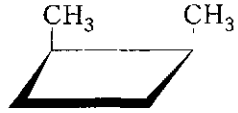
Метиленциклобутан

**Геометрична ізомерія** в циклоалканах виникає завдяки жорсткому розташуванню замісників у циклі, внаслідок чого вони не здатні змінювати своє положення відносно площини кільця (гл. 4.3):

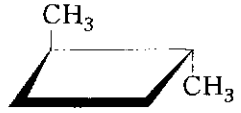




*цис*-1,2-Дихлороциклопропан (*Z*-ізомер)



*цис*-1,2-Диметилциклобутан (*Z*-ізомер)



*транс*-1,2-Диметилциклобутан (*E*-ізомер)

Необхідно враховувати, що циклоалкани, як правило, мають не плоску, а просторову будову у вигляді певних конформацій, про що буде сказано далі.

**Енантіомерія** аліциклічних сполук виникає при наявності хірального атома вуглецю і відсутності елементів симетрії, в першу чергу площини симетрії (гл. 4.2.5 і 4.3). Так, циклопропан з двома однаковими замісниками в *транс*-1,2-положенні або з двома різними як у *транс*-1,2-, так і в *цис*-1,2-положенні існує у вигляді енантіомерів:

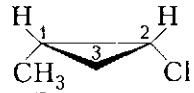


Енантіомери (не суміщаються при накладанні)

Дзеркало

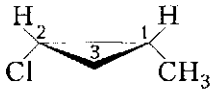


*транс*-1,2-Дихлороциклопропан



Енантіомери (не суміщаються при накладанні)

Дзеркало

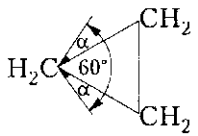


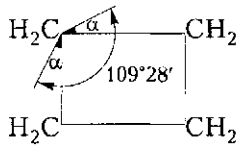
*цис*-1-Метил-2-хлороциклопропан

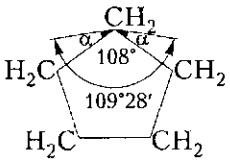
Сполуки з *цис*-1,2- і *транс*-1,2-положеннями двох однакових замісників є діастереоізомерами між собою.

Аналогічно при двох однакових замісниках у *транс*-1,2-положенні має місце енантіомерія для циклобутану, циклопентану, циклогексану. При двох різних замісниках випадки проявлення енантіомерії аліциклічними сполуками зростають.

**Конформаційна ізомерія** циклоалканів пов'язана з особливостями їх будови. Як вже було зазначено, циклоалкани в дійсності не є плоскими, а існують у вигляді деяких просторових побудов (конформерів). Передумовою сучасного трактування будови циклічних сполук була *теорія напруження А. Байєра* (1885 р.), який виходив з їх плоскої будови і пояснював стійкість циклів відхиленням їх валентних кутів від тетраедричного кута 109°28′ у метані. Отже, відхилення від цього кута є мірою стійкості циклу, або мірою його реакційної здатності:







На той час було відомо, що найменш стійкі (найреакційноздатніші) три- та чотиричленні цикли, а найстійкіші (найменш реакційноздатні) – п'яти- та шестичленні.

Для циклопропану відхилення валентного кута (напруження кута) $\alpha = (109°28' - 60°)/2 = 24°44'$, а для циклобутану $\alpha_4 = (109°28' - 90°)/2 = = 9°44'$. Відповідно для циклопентану $\alpha_5 = 0°44'$ і циклогексану $\alpha_6 = -5°16'$.

Однак теорія напруження не підтвердилась, оскільки грунтувалася на помилковій думці про плоску будову циклів. Так, шестичленні та вищі цикли виявилися не менш стійкими, ніж п'ятичленні, як це виходило з розрахунків. Пізніше Г. Закс (1890 р.) і Е. Мор (1918 р.) припустили існування в циклах певних просторових неплоских побудов. Наприклад, для циклогексану такі непланарні структури подібні до конформації крісла або ванни (човна).

Подальшим розвитком теоретичних уявлень будови циклоалканів була *теорія конформаційного аналізу К. Пітцера* (1947 р.), яка обгрунтовувалася термодинамічними розрахунками енергетичного стану молекули. При цьому враховувалися не лише "байєрівські" кутові, але і "пітцерівські" торсійні напруження. Останні виникають унаслідок вимушеного відхилення від найвигідніших загальмованих (*анти-*) конформацій, що пов'язано із взаємним відштовхуванням або притяганням замісників, їх обертанням довкола зв'язку (пригадаємо діаграми бар'єрів обертання етану та *н*-бутану на рис. 4.30 і 4 .31).

Загалом на внутрішню енергію молекули згідно з теорією конформаційного аналізу впливають в основному чотири головних чинники:

1) "байєрівське" напруження (зумовлює зміну валентних кутів);

2) "пітцерівське" напруження (зумовлює інверсію (зміну конформації) циклу);

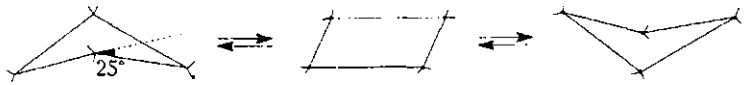
3) напруження внаслідок проявлення внутрішньомолекулярних вандерваальсівських сил відштовхування зближених у просторі замісників;

4) напруження зв'язків (зумовлює зміну між'ядерних віддалей).

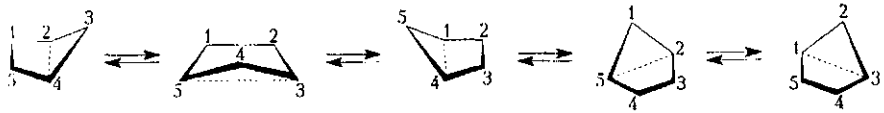
Отже, будь-яка молекула намагається набути такої конформації, для якої сума напружень всіх згаданих чинників, або енергія внутрішньомолекулярних взаємодій (енергія напруження), була б мінімальною.

Таким чином, циклоалкани існують у певних просторових конформаціях. Лише циклопропан має плоску будову. Для циклобутану структура молекули дещо вигнута і знаходиться у рівноважному стані з плоским конформером унаслідок інверсії (кут "складчастості" дорівнює приблизно 25°):

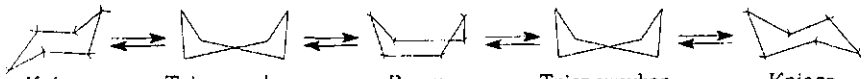




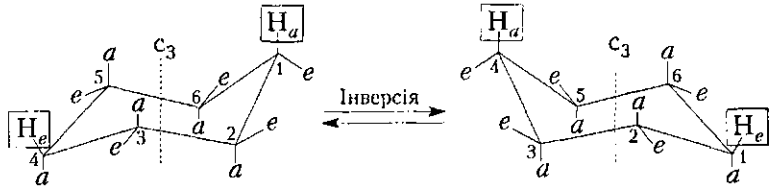

Циклопентан існує у вигляді фігури, яка нагадує конверт. При цьому кожен атом вуглецю в молекулі циклопентану послідовно бере участь у вигинанні, що створює враження постійного хвилеподібного руху (псевдообертання):



Циклогексан існує в декількох конформаціях, які швидко переходять одна в одну в процесі інверсії циклу. Найбільш енергетично вигідна конформація крісла (згадаємо конформацію β-*D*-глюкопіранози, гл. 25.1.1), яка приблизно на 24–28 кДж/моль стабільніша, ніж конформація ванни (човна), і на 20–25 кДж/моль стабільніша, ніж твіст-конформація. У свою чергу, твіст-конформація приблизно на 5–6 кДж/моль стабільніша порівняно з конформацією ванни. При цьому інверсія однієї форми крісла в іншу відбувається приблизно 100 000 разів за секунду і для цього необхідно подолати енергетичний бар'єр 44 кДж/моль за даними ЯМР-спектроскопії:

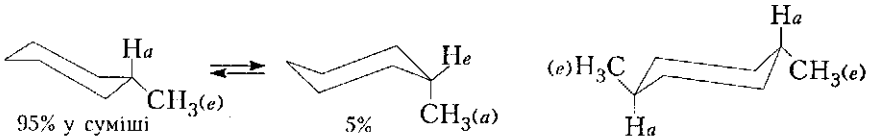



У наведених конформерах крісла в молекулі циклогексану існує 12 С–Н-зв'язків. Осі шістьох з них паралельні одна одній і осі симетрії третього порядку *c*3 (гл. 4.2.1), перпендикулярній до площини С1–С3–С5, і називаються *а*ксіальними, або *а*-зв'язками. Інші шість спрямовані майже перпендикулярно до згаданої осі (під кутом 109,5°) або радіально від циклу до периферії молекули, і називаються *е*кваторіальними, або *е*-зв'язками. При інверсії циклу *а*-зв'язки разом з замісником перетворюються в *е*-зв'язки. На схемі як замісники умовно прийняті атоми водню в рамці Н біля першого і четвертого атомів вуглецю в різних положеннях (цифри позначають номери атомів вуглецю):



Для циклогексану їх взаємний перехід (інверсія циклів) відбувається дуже швидко, тому лише при температурах, менших −140°C, методом ПМР-спектроскопії можна зафіксувати різницю розташування атомів водню в екваторіальному та аксіальному положеннях *He* і *Ha* відповідно.

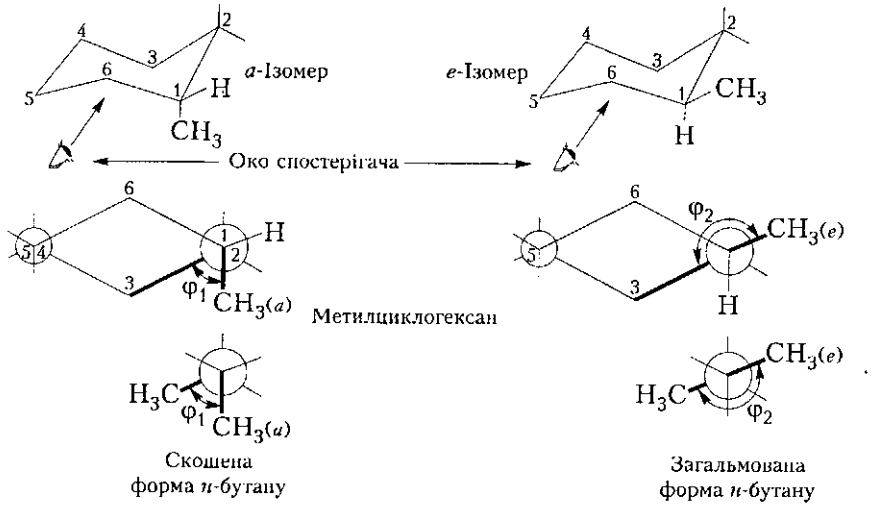
Для монозаміщеного циклогексану замісник, як правило, займає енергетично вигідніше на 7,5 кДж/моль екваторіальне положення. Метилциклогексан за нормальних умов більшість часу має вигляд *e*-ізомеру (за даними ІЧ-спектроскопії, спектрів КР та дифракції електронів):




*транс*-1,4-Диметилциклогексан

При двох замісниках найстабільнішим той конформер, в якому замісники максимально віддалені один від одного, знаходяться в *транс*-1,4-положенні та сполучені з циклом також екваторіальними зв'язками, наприклад *транс*-1,4-диметилциклогексан.

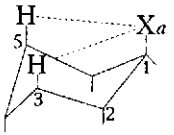
Перевага екваторіального сполучення замісника, наприклад метилу, над аксіальним наочно спостерігається на проекціях Ньюмена при розгляді форми крісла уздовж зв'язку C1–C2:




Для *a*-ізомеру аксіальна метильна група (зв'язок C1–CH3) і атом C3 (зв'язок C2–C3) утворюють торсійний кут $\varphi_1$ (гл. 4.4), який нагадує конформацію частково загальмованої (скошеної, або *гош-*) форми двох

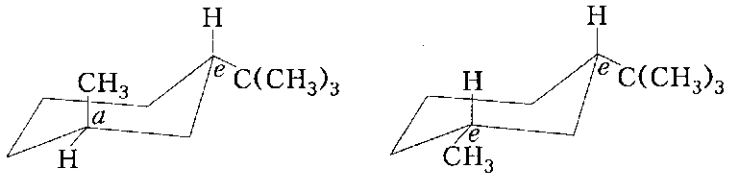


метильних груп бутану (рис. 4.31). Для *e*-ізомеру екваторіальна метильна група й атом C3 з торсійним кутом $\varphi_2$ нагадують загальмовану (*транс-*, або *анти-*) конформацію двох $CH_3$-груп бутану. З порівняння значень $\varphi_1$ і $\varphi_2$ випливає висновок, що замісник ($CH_3$) займає відповідно скошене і трансоїдне положення відносно зв'язку C2–C3 і при трансоїдному розташуванні їх взаємодія (відштовхування між метильною групою і зв'язком C2–C3) мінімальна. Крім того, енергія *a*-ізомеру збільшується внаслідок так званої 1,3-*діаксіальної взаємодії* замісника X з двома атомами водню при C3 і C5 прямо пропорційно розміру X:




Якщо X є *трет*-бутильною групою, то вона в молекулі циклогексану *завжди* займає екваторіальне положення, інакше між нею й атомами водню виникає сильне відштовхування (1,3-діаксіальна взаємодія).

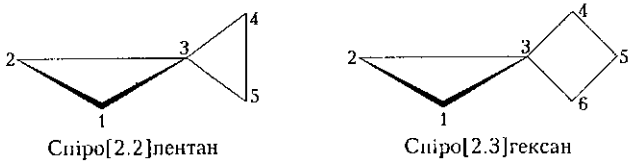
Тому *трет*-бутильні похідні циклогексану використовують для синтезу його різних дипохідних з фіксованою конформацією *цис-* або *транс-*, наприклад 1-*трет*-бутил-3-метилциклогексану:




*транс*-Ізомер(*a*,*e*) *цис*-Ізомер(*e*,*e*)

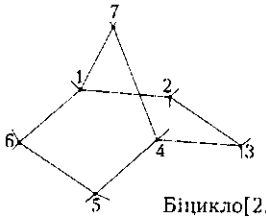
При цьому утворюється суміш відповідних діастереоізомерів з різними фізичними властивостями, яку потім розділяють на окремі сполуки з чітко фіксованою конформацією.

Загалом певна стабільна конформаційна будова характерна для всіх різновидів циклічних сполук. Так, спіроалкани з малими циклами мають таку будову, що їх цикли розміщені у взаємно перпендикулярних площинах:

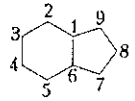


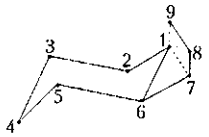

Спіро[2.2]пентан Спіро[2.3]гексан

У біциклоалканах і трициклоалканах окремі цикли здобувають найбільш енергетично вигідну форму, наприклад:

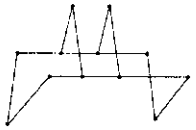


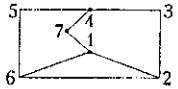
Біцикло[2.2.1]гептан



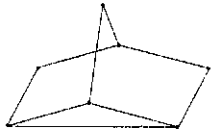


Біцикло[4.3.0]нонан



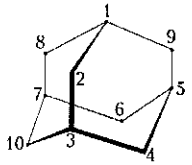


Трицикло[5.3.1.1$^{2,6}$]додекан



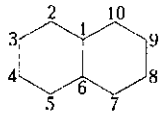
Трицикло[2.2.1.0$^{2,6}$]гептан

Адамантан існує у вигляді трьох сконденсованих молекул циклогексану у конформації крісел і нагадує форму кулі подібно до елементарної комірки алмазу:

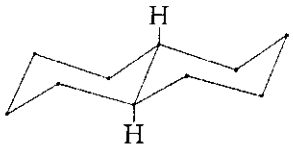


Адамантан

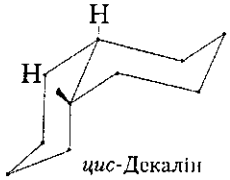
Крім того, біциклічні сполуки на зразок декаліну існують у вигляді двох стереоізомерів *цис*- і *транс*-форми, побудованих з циклогексанових циклів у формі крісла. Поява геометричних ізомерів при цьому пояснюється різним зчленуванням циклогексанових конформерів:



Біцикло[4.4.0]декан (декалін)



*транс*-Декалін



*цис*-Декалін

Так, *транс*-форма виникає внаслідок зчленування конформерів двома екваторіальними зв'язками, а *цис*-форма – завдяки екваторіальним та аксіальним зв'язкам. Відповідно атоми водню біля вузлових атомів вуглецю розташовані трансоїдно і цисоїдно (скошено) відносно один одного.



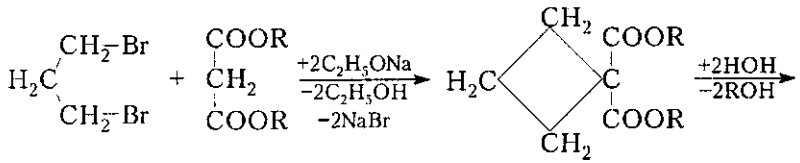
## 27.2. Методи одержання

Основним джерелом добування циклоалканів служить нафта (циклопарафінова), з якої їх виділяють за допомогою розгонки. Розглянемо головні лабораторні методи.

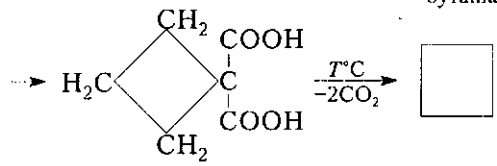
**1. Відщеплення галогенів від α,ω-дигалогеналканів металами.** Даний метод є фактично внутрішньомолекулярною реакцією Вюрца (гл. 9.2.2(1)). При дії таких металів, як K, Na, Mg, Zn, на α,ω-дигалогенопохідні утворюються циклоалкани. Найкращий вихід спостерігається для циклопропану і циклобутану в присутності пилеподібного цинку у спиртовому розчині (Г. Густавсон, 1887 р.):



**2. Одержання з натріймалонового естеру** (гл. 17.3.2(4)). Застосовуючи відповідні α,ω-дигалогеналкани за допомогою натріймалонового естеру синтезують три-, чотири-, п'яти- і шестичленні циклічні сполуки (У. Перкін, 1886 р.):

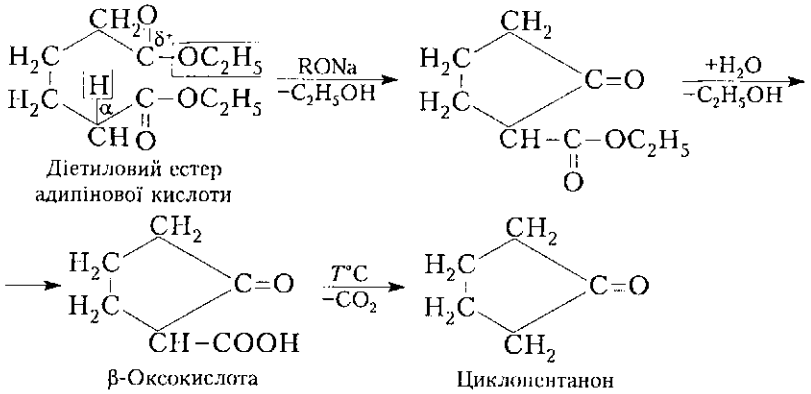


Діалкіловий естер 1,1-циклобутанкарбонової кислоти



Слід зауважити, що реакція відбувається складніше, ніж показано у схемі, і стає ефективнішою при застосуванні не диброміду, а змішаного α,ω-бромохлоралкану (М. Кіжнер).

**3. Естерова конденсація за В. Дікманом (1894 р.).** Аналогічно конденсації Кляйзена (гл. 24.2) при застосуванні естерів двоосновних кислот отримують циклічні кетони внаслідок внутрішньомолекулярного утворення зв'язку C–C між α-метиленовим і карбонільним атомами вуглецю:

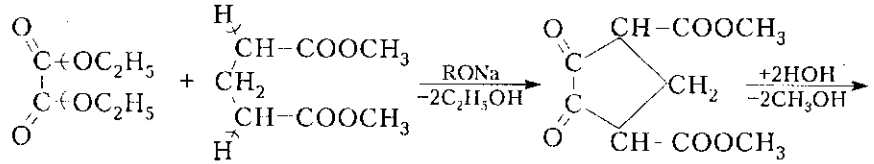



Діетиловий естер адипінової кислоти

β-Оксокислота

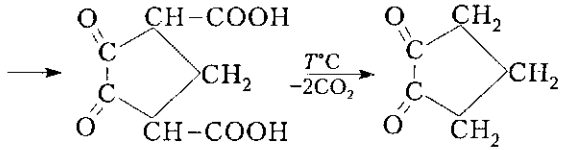
Циклопентанон

Для нижчих, ніж адипінова, естерів двоосновних кислот реакція конденсації проходить міжмолекулярним шляхом за участю двох однакових або різних діестерів з утворенням циклічних дикетонів:



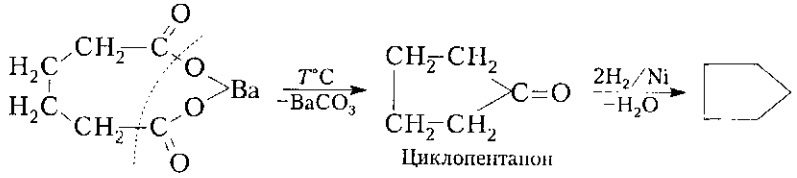

Діетиловий естер щавлевої кислоти (карбонільна компонента)

Диметиловий естер глутарової кислоти (метиленова компонента)




1,2-Циклопентандіон

**4. Піроліз солей двоосновних кислот.** Даним методом зручно одержувати п'яти- – семичленні і вищі циклоалкани аналогічно піролізу карбонових кислот у присутності оксидів цинку, магнію при синтезі аліфатичних кетонів (гл. 16.1(5)):

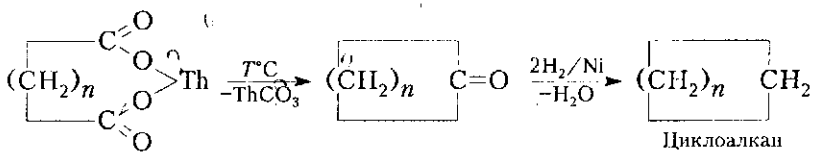



Циклопентанон



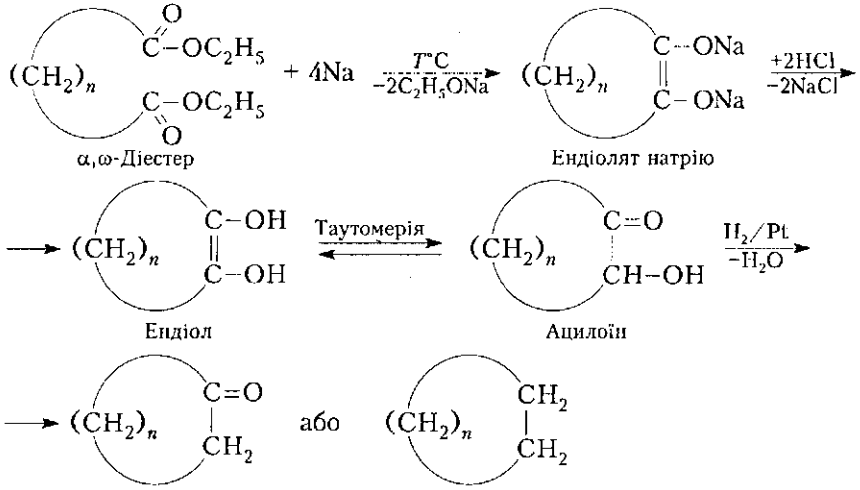
Звичайно застосовують піроліз дикарбонових кислот, а не їх солей, у присутності оксидів цинку, магнію, барію, кальцію, торію.

При сухій перегонці торієвих солей дикарбонових кислот з 8–30 атомами вуглецю добувають високомолекулярні циклічні сполуки (*метод Л. Ружички,* 1926 р.):




Циклоалкан

**5. Ацилоїнова конденсація естерів α,ω-дикарбонових кислот.** Ацилоїнова конденсація (М. Штолль, В. Прелог, 1947 р.) – зручний метод одержання вищих циклоалканів з практично необмеженою кількістю атомів вуглецю. Реакція проходить при кип'ятінні в толуолі або бензолі відповідних α,ω-діестерів з натрієм і полягає у відновлювальній циклізації з утворенням ендіоляту, який після підкислення переходить в α-гідроксикетон (ацилоїн):



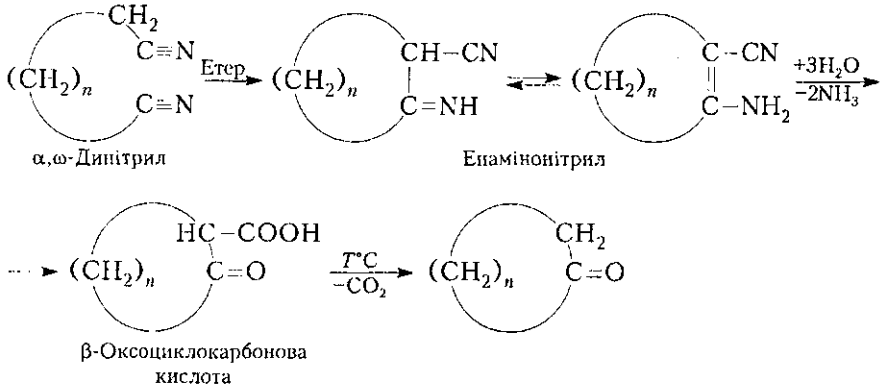

α,ω-Діестер

Ендіолят натрію

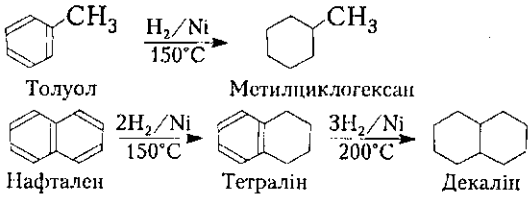
Ендіол

Ацилоїн

**6. Конденсація α,ω-динітрилів.** Конденсація динітрилів нагадує конденсацію Дікмана і застосовується для синтезу макроциклів $C_5$–$C_{30}$ у сильно розведених розчинах у присутності основи на зразок метиланіліну (Дж. Ф. Торп, К. Циглер). Під дією основи спочатку утворюється таутомерний енамінонітрил, який у кислому середовищі легко переходить в β-оксоциклокарбонову кислоту. Декарбоксилювання останньої приводить до одержання циклічного кетону:




**7. Гідрування ароматичних сполук.** У промисловості циклоалкани часто добувають каталітичним гідруванням ароматичних сполук:




Водночас існує ще багато методів синтезу циклічних вуглеводнів: приєднання карбену до алкенів і алкінів (гл. 19.5), реакція дієнового синтезу (гл. 11.3.2), димеризація кетенів (гл. 16.4), циклізація алканів (гл. 28.3), циклоолігомеризація алкінів (гл. 12.3.3) тощо. Для синтезу бі- або трициклічних сполук застосовують відповідні моно- або дициклічні похідні і користуються вищенаведеними методами.

## 27.3. Фізичні і хімічні властивості

Моноциклоалкани $C_3$–$C_4$ являють собою гази, починаючи з $C_5$– рідини. Вони характеризуються дещо вищою температурою кипіння, ніж їх аліфатичні аналоги, малополярні і практично нерозчинні у воді.

Хімічні властивості циклоалканів значною мірою залежать від стійкості їх циклів. Так, циклопропан, який має найменш стійкий цикл, здатний до реакцій приєднання з розщепленням циклу і за властивостями нагадує алкен (рис. 27.1).

Квантово-механічні розрахунки свідчать, що в молекулі циклопропану реальний кут C–C–C (α) між $sp^3$-гібридними орбіталями складає не 60°, а 104°. Внаслідок цього максимальне перекриття орбіталей відбувається не вздовж між'ядерної осі зв'язку C–C, а дещо поза нею (поза сторонами



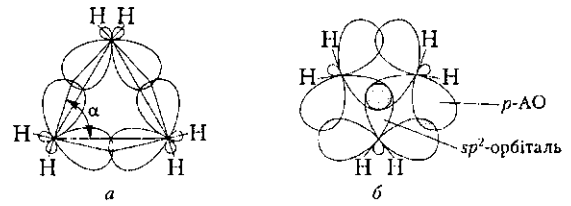


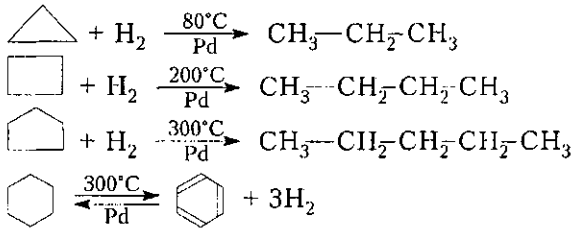

Рис. 27.1. Схема утворення зв'язків у циклопропані: *а* – структура А. Коулсона і Е. Моффіта, *б* – структура А. Уолша.

трикутника) з утворенням слабкішого "банановодібного" зв'язку, який фактично є проміжним між σ- і π-зв'язками (рис. 27.1, *а*, А. Коулсон і Е. Моффіт, 1947 р.). Існує думка про $sp^2$-гібридний стан атома вуглецю і значний вклад *p*-АО в утворення банановодібного зв'язку (рис. 27.1, *б*, А. Уолш, 1949 р.). Наявність такого зв'язку і внутрішнього "байєрівського" напруження зумовлює вищу внутрішню енергію циклопропану порівняно з іншими циклоалканами і викликає його високу реакційну здатність, подібну до алкенів. Так, експериментально визначена теплота утворення $\Delta H_f^0$ (газ) складає для: циклопропану +53,3 кДж/моль; циклобутану +28,4; циклопентану −77,2 і циклогексану −123,4 кДж/моль. Це означає умовно, що циклізація пропану в циклопропан є більш ендотермічною реакцією, яка потребує додаткової енергії – енергії "напруження" порівняно з циклізацією гексану в циклогексан. Тому в реакціях, які проходять з розщепленням пропанового циклу, вивільняється той надлишок енергії "напруження", що і є проявленням його високої реакційної здатності.

Циклобутан менш напружений і стійкіший, ніж циклопропан, однак його здатність до реакцій приєднання переважає здатність брати участь у реакціях заміщення.

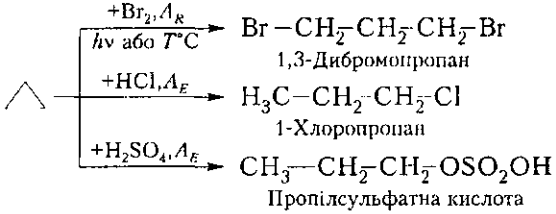
Найбільшу стійкість проявляють п'яти-, шестичленні та вищі цикли, для яких характерні реакції заміщення, подібно до алканів. Вони не розщеплюються на холоді при дії брому, розчину $KMnO_4$, озону тощо.

**1. Гідрування циклоалканів (каталітичний гідрогеноліз).** На прикладі реакції гідрування нижчих моноциклоалканів за однакових умов, крім температури, наочно спостерігаються відносна стійкість циклів та їх здатність до реакцій приєднання:

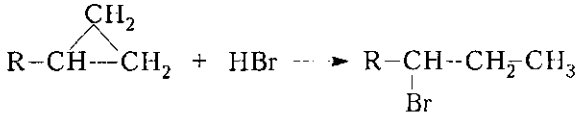


Остання реакція називається *зворотним каталізом М. Зелінського.*

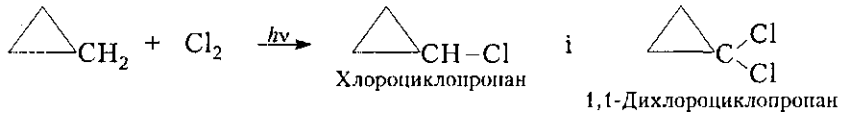
**2. Реакції приєднання.** До реакцій приєднання в першу чергу схильні циклопропан і циклобутан, причому останній вступає в них у жорсткіших умовах:



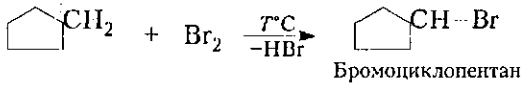

При дії галогеноводнів на похідні циклопропану реакція проходить за правилом Марковникова:




**3. Реакції заміщення.** Незважаючи на те, що реакції заміщення більш характерні для п'яти-, шестичленних і вищих циклів, циклопропан і циклобутан при хлоруванні на світлі утворюють суміш моно- і дихлоропохідних:

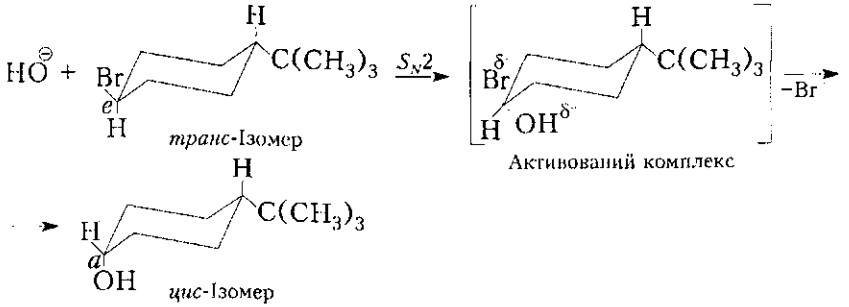



П'яти-, шестичленні і вищі цикли, подібно до алканів, вступають у реакції заміщення в основному за радикальним механізмом:



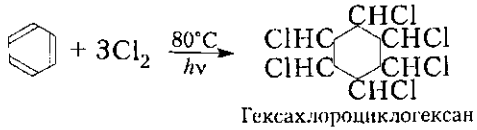

У реакції заміщення беруть участь не тільки атоми водню циклу, але й інші замісники за механізмами нуклеофільного заміщення $S_N1$ і $S_N2$. Реакції за $S_N2$-механізмом відбуваються з оберненням конфігурації біля атома вуглецю цикла, який атакується нуклеофілом. При цьому *транс*-ізомер перетворюється в *цис*- і навпаки, а новий замісник займає протилежне положення, ніж нуклеофуг (наприклад, екваторіальне положення замість аксіального). Так, при гідролізі *транс*-1-*трет*-бутил-4-бромоциклогексану утворюється *цис*-4-*трет*-бутил-1-циклогексанол з оберненою конфігурацією:



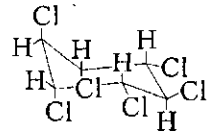



Крім того, замісник в аксіальному положенні заміщується легше, ніж в екваторіальному, внаслідок більшої енергетичної вигідності продукту реакції (*е*-ізомер стійкіший, ніж *а*-ізомер).

Серед полізаміщених похідних циклогексану заслуговує на увагу гексахлороциклогексан (гексахлоран) як ефективний інсектицид, який у промисловості одержують хлоруванням бензолу на світлі:



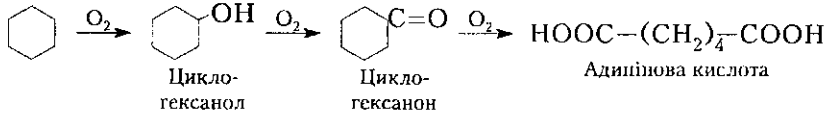

Гексахлоран являє собою суміш восьми стереоізомерів, в яких атоми хлору займають аксіальні або екваторіальні положення. Біологічну активність з них як інсектицид виявляє лише один так званий γ-*ізомер* (*приблизно* 12–16 % у кінцевій суміші) з розташуванням хлору в *a,a,a,e,e,e*-положеннях:



Для біциклічних і особливо поліциклічних сполук переважно спостерігаються реакції електрофільного заміщення за атомом вуглецю, який знаходиться в голові містка.

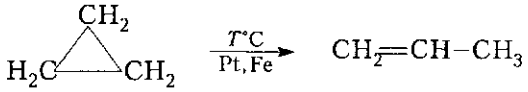
**4. Окиснення** циклоалканів залежить від їх будови. Так, циклопропан за нормальних умов не взаємодіє з розчином $KMnO_4$ за реакцією Вагнера. Інші циклоалкани при окисненні в жорстких умовах поряд з кисневмісними циклічними похідними (спирти, кетони) здатні утворювати дикарбонові кислоти з розривом циклу, але на відміну від алкенів зберігають загальну кількість атомів вуглецю. Промислове значення має процес окиснення циклогексану до адипінової кислоти в присутності нафтенату кобальту або мангану з одержанням проміжних

циклогексанолу і циклогексанону (гл. 17.3.1(5)). Останні сполуки можуть мати самостійне застосування:

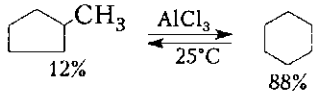



Наведена схема не враховує всієї різноманітності проміжних реакцій, що супроводжують окиснення циклогексану.

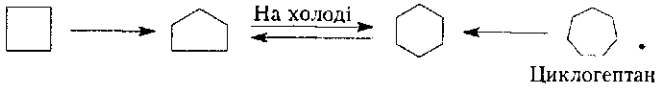
**5. Ізомеризація циклів.** Для циклоалканів характерна ізомеризація циклу з його розширенням або звуженням. Тільки циклопропан ізомеризується при нагріванні в присутності деяких металів з розщепленням до пропілену:



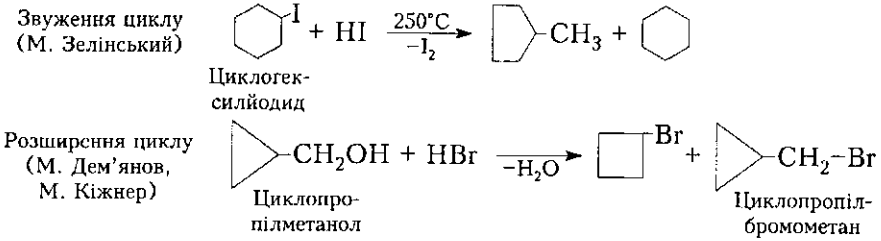

Ізомеризація циклоалканів відбувається в присутності кислот Льюїса через стадію утворення проміжних карбокатіонів аналогічно ізомеризації алканів (гл. 9.4.4(2)). Так, метилциклопентан у присутності $AlCl_3$ ізомеризується на 88% у циклогексан:




Існує певна залежність переходу одних циклів в інші під дією каталізатора (М. Зелінський):



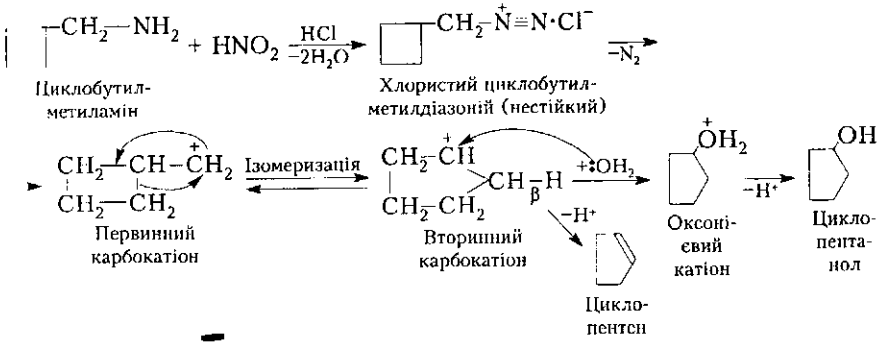

Процеси ізомеризації відбуваються також при реакціях заміщення в циклоалканах, причому цикл звужується або розширюється, як правило, на один атом вуглецю (М. Кіжнер, В. Марковников):



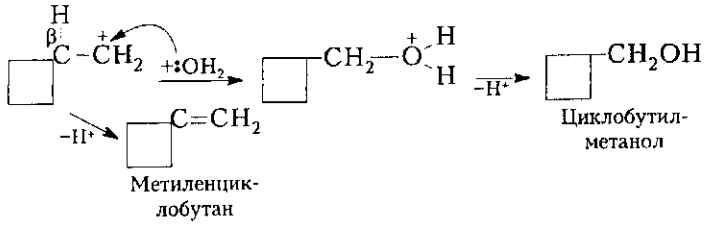

Розширення циклу показано на прикладі взаємодії нітритної кислоти з первинним циклічним аміном (М. Дем'янов), у результаті якої



повинен утворитися лише відповідний первинний спирт (гл. 19.3(4)). Але у дійсності процес відбувається складніше за такою схемою:

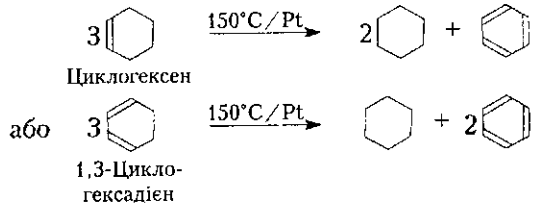



Крім того, паралельно проходять ще такі реакції:




Отже, у разі дії нітритної кислоти на первинний циклічний амін спостерігається розширення циклу й утворення суміші чотирьох сполук: циклопентанолу, циклобутилметанолу, циклопентену і метиленциклобутану, тобто реакція заміщення ускладнюється реакцією відщеплення.

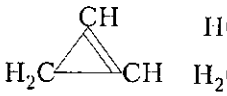
**6. Незворотний каталіз Зелінського.** Важливою властивістю циклічних сполук, головним чином шестичленних, при наявності одного або двох ненасичених зв'язків є їх здатність вступати в реакції незворотного диспропорціювання:

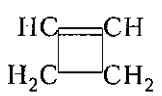


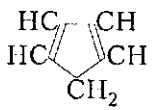

Цю реакцію використовують для добування ароматичних сполук з циклоалканової нафти ("ароматизація" нафти) (гл. 28.3).

## 27.4. Ненасичені аліциклічні вуглеводні

Циклічні сполуки, які містять один або більше подвійних (потрійних) зв'язків, називаються ненасиченими. Цикли з потрійним зв'язком починаючи з восьмичленного, як правило, нестійкі. Подвійні зв'язки розташовані як у самому циклі, так і в бічному ланцюгу, наприклад:

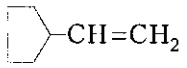

Циклопропен

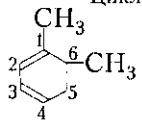

Циклобутен


Циклопентадієн

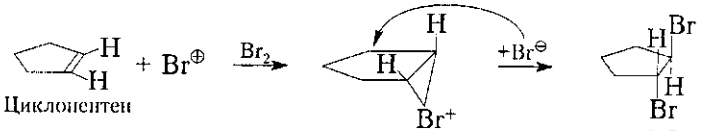

1,3-Циклогексадієн (спряжені π-зв'язки)


1,4-Циклогексадієн (ізольовані π-зв'язки)

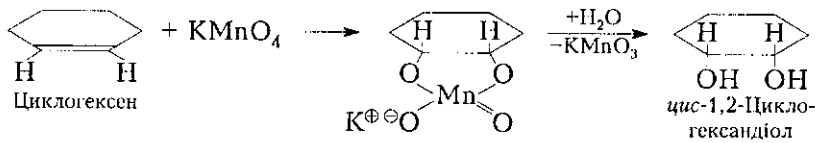

Вінілциклопентан


1,6-Диметил-1,3-циклогексадієн

Своїми властивостями циклоалкени принципово не відрізняються від аліфатичних ненасичених сполук. Головна їх відмінність полягає в підвищеній здатності ненасичених циклів до процесів ізомеризації під час реакцій. Крім того, бічний π-зв'язок реакційноздатніший, ніж розташований у циклі. Циклоалкенам притаманні чітко виявлені стереоселективні реакції *цис-* і *транс*-приєднання з одержанням різних геометричних ізомерів. Так, бромування циклопентену відбувається як *транс*-приєднання до π-зв'язку через містковий бромонієвий катіон з утворенням *транс*-ізомеру (гл. 10.3.1(2)):


Циклопентен — Бромонієвий катіон — *транс*-1,2-Дибромоциклопентан

При гідроксилюванні (окисненні) таких сполук розчином $KMnO_4$ за умов реакції Вагнера (*цис*-приєднання) одержують *цис*-ізомер (гл. 10.3.2):

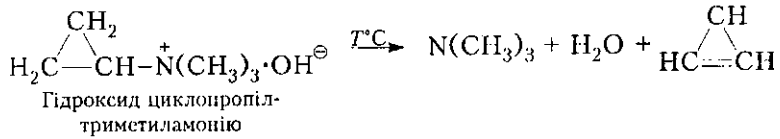

Циклогексен — *цис*-1,2-Циклогександіол

Добувають ненасичені циклічні сполуки за допомогою відомих методів для отримання як π-зв'язку в циклі (дегідратацією відповідних

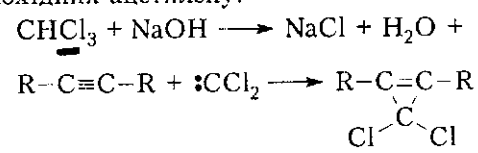


спиртів, дегідрогалогенуванням спиртовим лугом, дієновим синтезом тощо), так і самого циклу з ненасичених аліфатичних сполук.

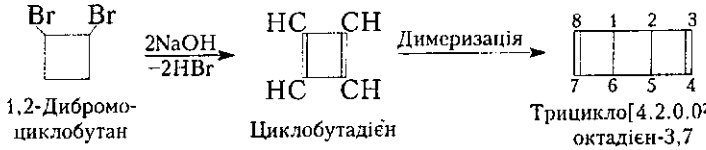
Циклопропен (нестійкий) і циклобутен одержують з гідроксидів четвертинного амонію за допомогою розщеплення за Гофманом (гл. 19.3.(5)):

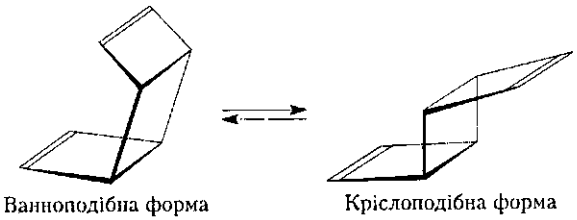

Гідроксид циклопропілтриметиламонію

Похідні циклопропену синтезують шляхом приєднання дихлорокарбену до похідних ацетилену:



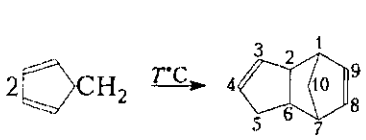
Завдяки високій реакційній здатності заслуговують на увагу циклодієни. Так, при дії спиртового розчину лугу на 1,2-дибромоциклобутан утворюється нестійкий циклобутадієн. Такий циклічний дієн швидко димеризується до ненасиченої трициклічної сполуки, що існує у вигляді двох конформерів у формі ванни та крісла:


1,2-Дибромоциклобутан — Циклобутадієн — Трицикло[4.2.0.$0^{2,5}$]-октадієн-3,7

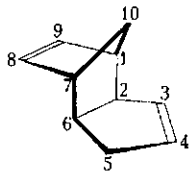

Ванноподібна форма — Кріслоподібна форма

Циклопентадієн застосовується для промислового органічного синтезу і добувається з газів коксування, продуктів піролізу деяких фракцій нафти у формі димеру.

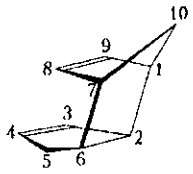
У молекулі циклопентадієну атоми водню метиленової групи проявляють підвищену реакційну здатність (С–Н-кислота) внаслідок впливу двох спряжених π-зв'язків і легко вступають у різноманітні реакції. Циклопентадієн легко димеризується до трициклічної сполуки, яка існує у вигляді двох ізомерів аналогічно циклобутадієну:



Трицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декадієн-3,8



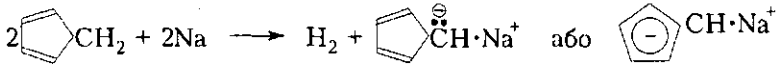
Кріслоподібна форма



Ванноподібна форма

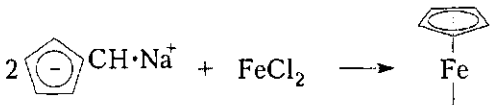
Одержаний трициклічний димер при 200–250°C легко дисоціює до вихідного циклопентадієну, що використовують на практиці для його безпосереднього застосування в органічному синтезі.

З лужними металами циклопентадієн утворює стабільний циклопентадієнільний аніон з ароматичними властивостями (гл. 28.1):



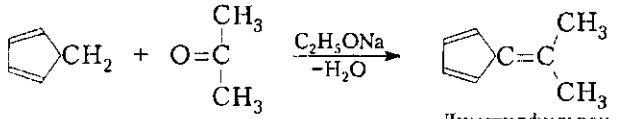
Циклопентадієнілнатрій

Такі циклопентадієнілметали широко використовуються для синтезу різноманітних сполук, у тому числі π-комплексних металоценів (гл. 26.3):

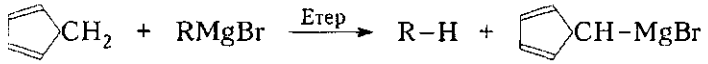


Фероцен

Завдяки високій рухливості водню метиленової групи циклопентадієн вступає в реакції димеризації, дієнового синтезу, конденсації з альдегідами і кетонами з утворенням *фульвенів*, реагує з реактивами Гріньяра тощо:



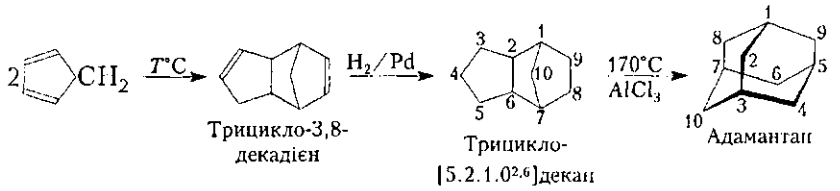
Диметилфульвен



Пентадієнілмагнійбромід

Розроблено метод синтезу каркасного циклоалкану адамантану з *циклопентадієну* за маршрутом: димеризація → гідрування → ізомеризація в присутності кислот Льюїса:





Трицикло-3,8-декадієн

Трицикло-[5.2.1.$0^{2,6}$]декан

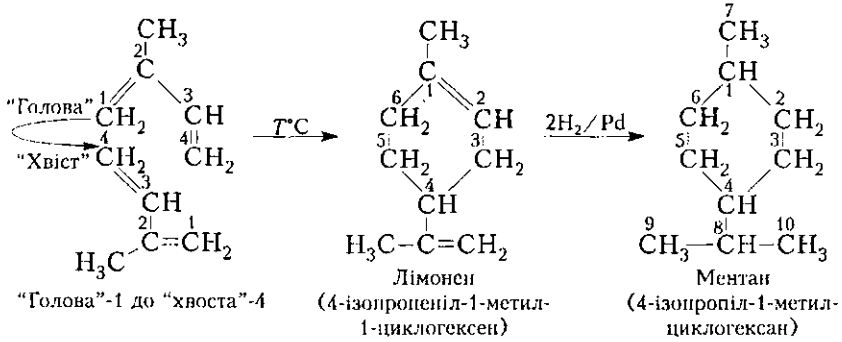
Адамантан

## 27.5. Терпени

Терпенами називаються природні, здебільшого циклічні вуглеводні загальної формули $(C_5H_8)_n$, де $n = 2 \div 8$, а $C_5H_8$ являє собою ланку ізопрену. Терпени поширені в природі у вигляді різноманітних ефірних олій рослинного походження (трояндова, цитринова, м'ятна тощо), смол хвойних дерев.

Велику групу сполук складають терпени з брутто-формулою $(C_5H_8)_2$, або $C_{10}H_{16}$. Існують також сесквітерпени, або півтораерпени $(C_5H_8)_3$, дитерпени $(C_5H_8)_4$, або $C_{20}H_{32}$ тощо. Більшість природних терпенів побудовано неначе з ланок ізопрену, сполучених між собою за типом "голова до хвоста" за так званим *"ізопреновим" правилом Ружички* (1920 р.), хоча в природних умовах вони утворюються складнішим шляхом.

Синтетичні терпени одержують багатьма методами. Наприклад, лімонен видобувають з ізопрену за допомогою дієнового синтезу:



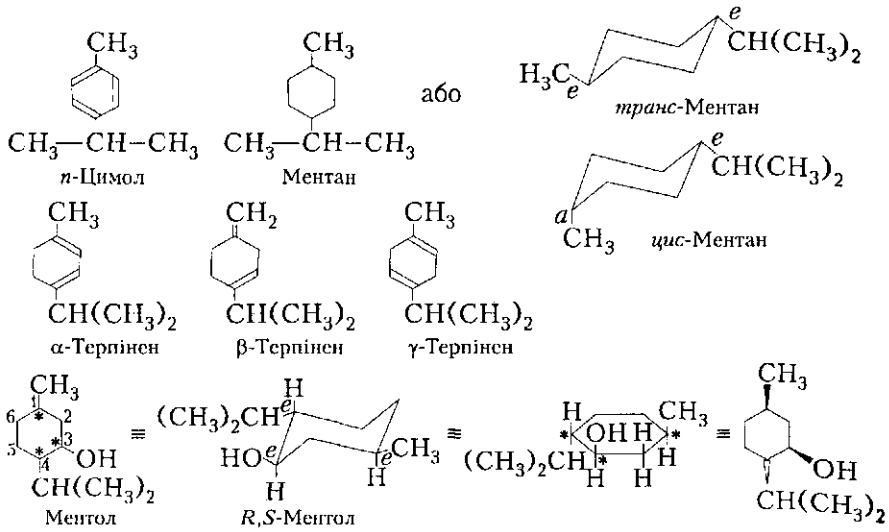
"Голова"-1 до "хвоста"-4

Лімонен (4-ізопропеніл-1-метил-1-циклогексен)

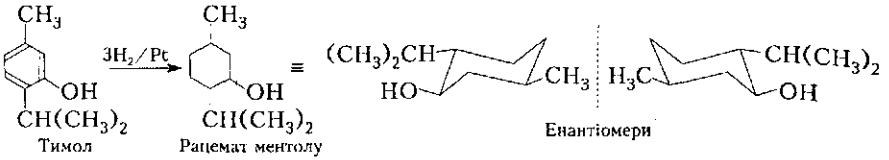
Ментан (4-ізопропіл-1-метил-циклогексан)

Кисневмісні похідні терпенів називаються *терпеноїдами*. Терпени зручно поділяти на моноциклічні, біциклічні, трициклічні тощо.

До основних *моноциклічних терпенів* відносяться похідні повністю або частково гідрованого *п*-цимолу (*п*-цимену): ментан (у вигляді двох стереоізомерів), лімонен, терпінени, ментол тощо. За правилами IUPAC найпростішим циклічним терпенам надаються напівсистематичні назви з фіксованою нумерацією атомів вуглецю циклу. У зв'язку з громіздкістю таких назв здебільшого вживаються емпіричні назви:




Ментол входить до складу олії перцевої м'яти, яка залежно від місця зростання може вміщати його до 80%. Молекула ментолу містить три хіральних атоми вуглецю й утворює вісім енантіомерів у вигляді чотирьох пар рацематів. Найстабільніший з них той енантіомер, який містить всі три замісники в екваторіальному положенні. Ним є природний ментол (в основному лівообертаючий) з питомим обертанням $[\alpha]_D^{20} = -49{,}6°$, у той час як синтетичний ментол, добутий гідруванням тимолу, завжди утворюється у вигляді рацемату:



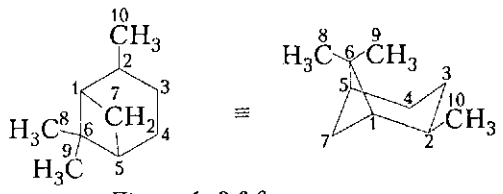

Ментол використовується в медицині як дезинфікуючий, заспокійливий засіб, а також у парфюмерній і харчовій промисловості.

Лімонен, який також проявляє оптичні властивості, під дією кислот ізомеризується до терпенів, що не містять хірального атома й оптичних властивостей не мають.

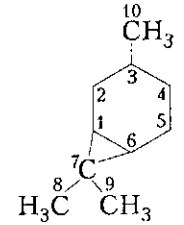
За хімічними властивостями терпени з двома подвійними зв'язками на зразок лімонену, терпіненів нагадують ненасичені сполуки і приєднують галогени, галогеноводні, гідратуються тощо.

*Біциклічні місткові терпени*, у свою чергу, поділяються на групи карану, пінану і борнану (камфану):

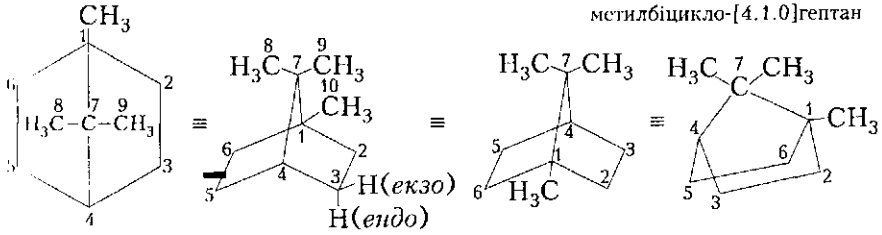




Пінан, або 2,6,6-триметилбіцикло-[3.1.1]гептан

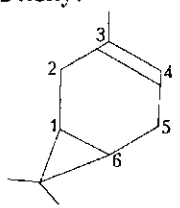


Каран, або 3,7,7-триметилбіцикло-[4.1.0]гептан

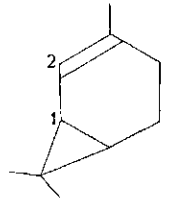



Борнан, або 1,7,7-триметилбіцикло[2.2.1]гептан

Каран у природі не зустрічається, але в деяких скипидарах існують ізомерні карени. Грецькою буквою Δ інколи позначають початок подвійного зв'язку:

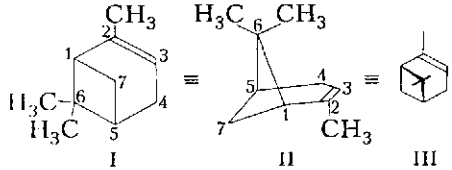


$\Delta^3$ – Карен, або 3,7,7,-триметилбіцикло-[4.1.0]гептен-3

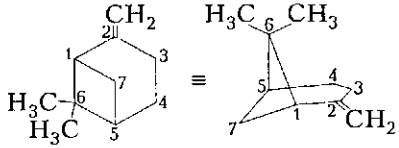


$\Delta^2$ – Карен, або 3,7,7,-триметилбіцикло-[4.1.0]гептен-2

Поширеними в природі біциклічними містковими терпенами є похідні пінану і борнану. Так, основу скипидару складає ненасичений пінан – α-пінен (β-пінен міститься меншою мірою). Скипидар добувають шляхом перегонки з водяною парою смоли хвойних дерев (живиці), він являє собою складну суміш моно- і біциклічних терпенів, в якій α-пінен становить до 60%:



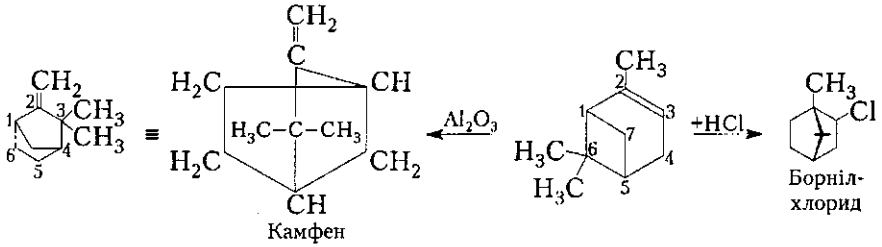

α-Пінен, або 2,6,6-триметилбіцикло-[3.1.1]гептен-2



β-Пінен, або 2-метилен-6,6-диметилбіцикло[3.1.1]гептан

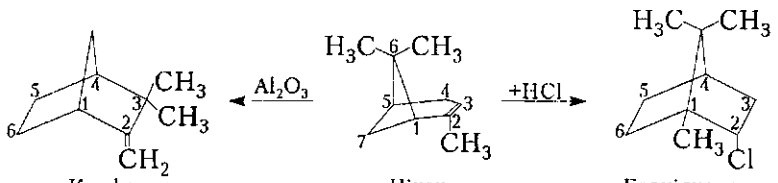
Інколи α-пінен позначають структурою III, що не зовсім коректно, оскільки при цьому змінюється фіксована нумерація циклу. Таку графічну формулу можна застосовувати тільки без нумерації.

α-Пінен використовують для одержання інших терпенів. При дії хлороводню він утворює борнілхлорид, а в присутності $Al_2O_3$ ізомеризується до камфену:



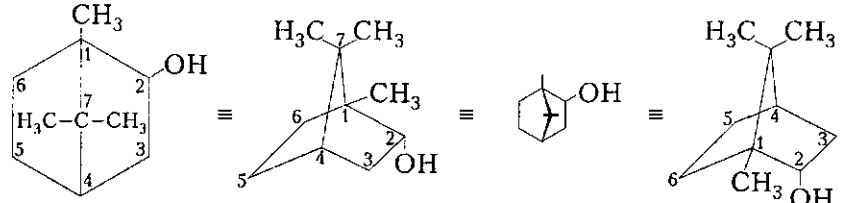

Камфен Борнілхлорид

Заслуговує на увагу схема таких реакцій для α-пінену у вигляді конформерних структур:



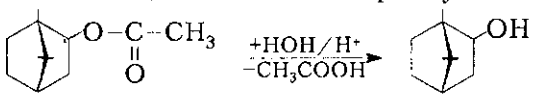

Камфен α-Пінен Борнілхлорид

Борнеол був уперше добутий з ефірної камфорної олії дерев, які ростуть на острові Борнео, звідкіля й утворилася його назва:



Борнеол

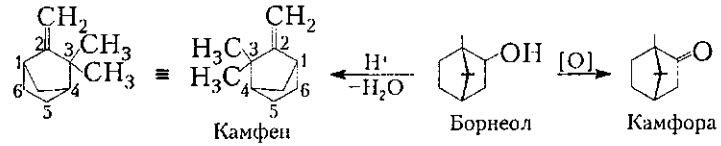
У природі він міститься також у хвойних деревах у вигляді естеру оцтової кислоти (до 40%), з якого легко гідролізується до борнеолу:




Борнілацетат

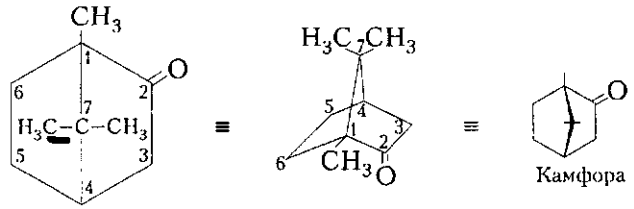
За хімічними властивостями борнеол типовий спирт, і його реакції часто супроводжуються ізомеризацією. Наприклад, при дегідратації він утворює камфен, а у разі окиснення – камфору:






Камфен Борнеол Камфора

Одна з найважливіших похідних борнану – камфора, яка має широке практичне застосування. Її добувають з ефірної олії камфорного лавра шляхом перегонки з водяною парою:

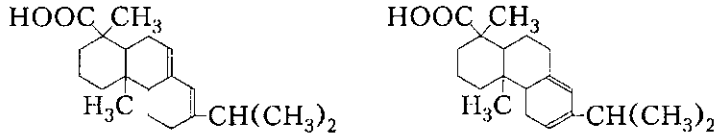


Камфора

Крім того, камфору одержують із скипидару (α-пінену), який попередньо ізомеризують до камфену і потім окиснюють, або при окисненні борнеолу. За хімічними властивостями камфора – кетон, здатний до ізомеризації в хімічних реакціях.

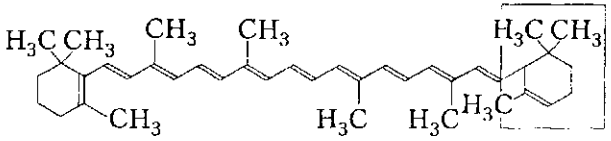
Камфора застосовується як пластифікатор для високомолекулярних сполук у виробництві целулоїду, целюлозної кіноплівки, а також у медицині для збудження серцевої діяльності.

У природі поширені також вищі терпени моно-, бі- або трициклічної будови. Наприклад, до похідних дитерпенів $C_{20}H_{32}$ відносяться так звані смоляні кислоти. Вони складають основу технічно важливої речовини каніфолі, яка залишається після відгонки скипидару із смоли хвойних рослин. Каніфоль відповідає формулі $C_{19}H_{29}COOH$ і складається з декількох ізомерних кислот, у першу чергу абієтинової і лівопімарової, зі спряженими системами зв'язків:



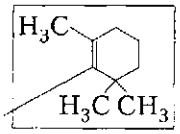
Абієтинова кислота Лівопімарова кислота

З тетратерпенів $C_{40}H_{64}$ заслуговують на увагу такі природні сполуки, як каротини, стероїди, деякі вітаміни, гормони. Наприклад, каротини – природні пігменти (брутто-формула $C_{40}H_{56}$) з ланцюгом спряжених зв'язків, зумовлюють колір моркви. Каротин, за яким назвали інших представників цієї групи природних сполук, існує в α-, β- і γ-формах залежно від будови кінцевого фрагмента (у формулі обведений рамкою) молекули:



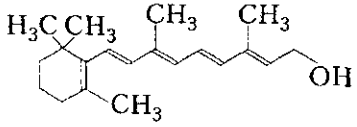
α-Каротин

Якщо кінцевий фрагмент виглядає так:



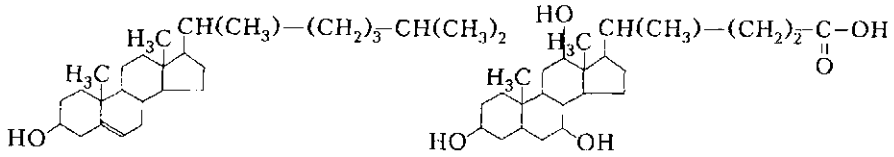
то це β-каротин. Інший ізомер каротину – лікопин являє собою спряжений лінійний ланцюг з восьми ланок ізопрену і зумовлює колір томатів.

До α-каротину будовою подібний вітамін $A_1$, який міститься в молоці, вершковому маслі, риб'ячому жирі. В організмі людини каротини легко перетворюються у вітамін $A_1$, тому їх ще називають провітамінами $A_1$:



Вітамін $A_1$

До стероїдів відносяться в основному сполуки, які мають угруповання атомів з ядра повністю гідрованого фенантрену і циклопентану, або циклопентанпергідрофенантрену. До стероїдів належать холестерин, жовчні кислоти, статеві гормони, вітамін D тощо. Наприклад, холестерин (холестерол за пропозицією УНКоХіТерН) бере участь у біосинтезі жовчних кислот і статевих гормонів, необхідних відповідно для засвоєння жирів і формування вторинних біологічних ознак статі:



Холестерин



Холева кислота

Жовчні кислоти на зразок холевої, дезоксихолевої та інших знаходяться в жовчі у вигляді похідних амінокислот з амідним зв'язком.

# РОЗДІЛ Е. Ароматичні вуглеводні

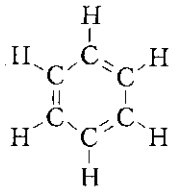
Ароматичними вуглеводнями (аренами) називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання – бензольне кільце (ядро), що проявляє особливі фізичні та хімічні властивості. До аренів відноситься найпростіший представник бензол (бензен) $C_6H_6$, його гомологи та похідні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

## Глава 28. Арени

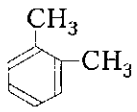
Бензол був першим ареном, з яким познайомилася людина. Брутто-формула бензолу $C_6H_6$ визначена М. Фарадеєм 1825 р. після виділення його з світильного газу (продукту піролізу китового жиру). Е. Мітчерліх 1833 р. присвоїв йому назву "бензин" (від бензойної кислоти, з якої він був добутий при нагріванні), але Ю. Лібіх дав йому сучасну назву – бензол (від нім. *öl* – олія). З часом кількість сполук, які були за складом і хімічними властивостями подібні до бензолу, неухильно зростала. Більшість таких сполук мала приємний аромат, що дало підставу А. Кекуле (1860 р.) назвати їх "ароматичними".

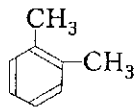
### 28.1. Особливості будови бензолу. Поняття про ароматичність

Велика роль в установленні будови бензолу належить А. Кекуле, який 1865 р. запропонував для нього формулу шестичленного циклу з трьома подвійними зв'язками. Але така формула не пояснювала, чому не існує двох ізомерів, наприклад 1,2-диметилбензолу з різним положенням метильних груп щодо подвійного зв'язку, якщо виходити із запропонованої структури з ізольованими подвійними зв'язками. Як встановлено В. Кернером, такі 1,2-дизаміщені гомологи бензолу являють собою одну сполуку, що спростовує думку про конкретну локалізацію подвійного зв'язку:



Формула Кекуле

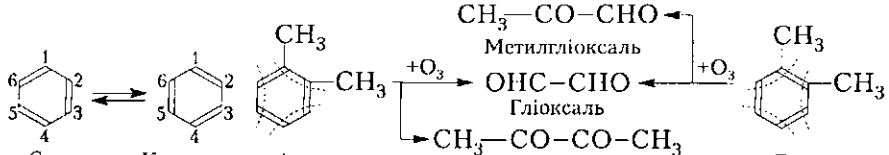




1,2-Диметилбензол

Для пояснення відсутності фіксованих ненасичених зв'язків у молекулі бензолу Кекуле 1872 р. висунув ідею осциляції, або переходу, подвійних зв'язків. Таке пояснення вказує на рівноцінність атомів вуглецю в молекулі бензолу, оскільки кожен з них сполучений з суміжними атомами вуглецю простим і подвійним зв'язками, що швидко міняються місцями (осцилюють).

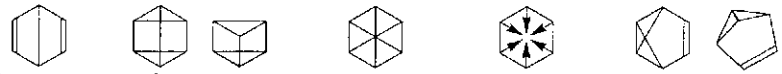
Ідея Кекуле про осциляцію ненасичених зв'язків у свій час була підтверджена результатами озонування 1,2-диметилбензолу (*о*-ксилолу):




Структури Кекуле А Б

Наприклад, ізомер А повинен утворювати гліоксаль і діацетил у співвідношенні 2:1, а ізомер Б – гліоксаль і метилгліоксаль у співвідношенні 1:2. Реально при озонуванні 1,2-диметилбензолу утворювалися всі три продукти із співвідношенням метилгліоксаль : гліоксаль : діацетил 3:2:1, що немовби свідчило на користь існування у вихідній суміші рівних кількостей структур А і Б. Як з'ясувалося пізніше, структур бензолу на зразок А і Б не існує, а результати озонування 1,2-диметилбензолу свідчать лише про рівноцінність всіх шести атомів вуглецю в бензольному ядрі.

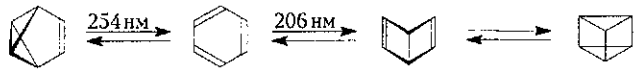
Крім структур Кекуле для бензолу були запропоновані декілька десятків формул, з яких заслуговує на увагу: структура Д. Дюара, призматичні А. Ладенбурга, діагональна А. Клауса, центрична Г. Армстронга – А. Байєра, бензваленові Е. Хюккеля:



Структура Дюара | Структури Ладенбурга | Структура Клауса | Структура Армстронга – Байєра | Структури Хюккеля

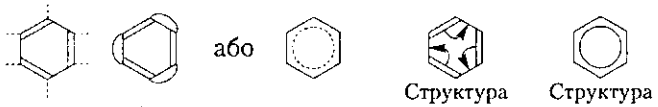


Слід відзначити, що за останні роки сполуки на зразок структур Дюара, Ладенбурга, Хюккеля як валентні ізомери бензолу синтезовані у дійсності. Так, при УФ-опромінюванні бензолу залежно від довжини хвилі утворюються бензвален (структура Хюккеля) або біцикло[2.2.0]-гексадієн-2,5 (структура Дюара), яка при подальшому опромінюванні перетворюється в призман (структура Ладенбурга):




Наведені валентні ізомери бензолу відрізняються один від одного кількістю π-зв'язків та їх розташуванням, не мають плоскої будови, нестійкі і при нагріванні легко ізомеризуються до вихідного бензолу.

З доелектронних уявлень про будову бензолу найближчим до сучасного пояснення був І. Тіле (1899 р.), який використав для цього теорію "парціальних" (від лат. *partialis* – частковий) валентностей. Згідно з цією теорією в ненасичених сполуках кожний атом вуглецю має часткову вільну валентність і в бензольному ядрі вони "замикаються" біля одинарного зв'язку один з одним, що вирівнює різницю між простими і подвійними зв'язками:




Структури Тіле | Структура Інгольда | Структура Полінга

Наприкінці XIX – на початку XX століття появилися численні наукові праці з хімії ароматичних сполук. Однак невиясненим залишилося головне питання – про взаємозв'язок будови бензолу та його хімічних властивостей. Незважаючи на існування трьох подвійних зв'язків, на відміну від алкенів, бензол важко вступає в реакції приєднання і краще в реакції заміщення. Так, бензол не приєднує галогенів, крім хлору, галогеноводнів, води, сульфатної кислоти; стійкий до дії окисників, не знебарвлює розчину $KMnO_4$. Бензол проявляє більшу термічну стійкість, ніж аліфатичні триєни, і витримує нагрівання до 900°С. Крім того, існування бензольного кільця в молекулі суттєвіше, ніж алкільні або алкенільні залишки, впливає на інші функціональні групи. Наприклад, під впливом бензольного ядра феноли проявляють більшу кислотність, ніж аліфатичні спирти, а ароматичні аміни – слабші основи порівняно з аліфатичними амінами. Пояснення цих та інших фактів стало можливим лише після того, як була встановлена будова бензолу із залученням квантово-механічних підходів.

Обгрунтування будови бензолу з погляду мезомерії було зроблено К. Інгольдом (1926 р.) після створення теорії ковалентного зв'язку. У

реальній молекулі бензолу електрони π-зв'язків зміщені до простих σ-зв'язків, унаслідок чого вони в ізольованому стані не існують, а вирівнюються між одинарними. Пізніше Л. Полінг запропонував на підставі квантово-механічних уявлень вважати відсутніми в молекулі бензолу ізольовані π-зв'язки, які, на його думку, існують у вигляді суцільної π-хмари.

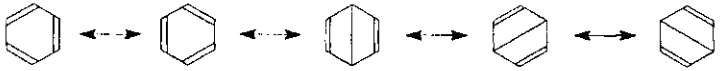
Фізичними методами встановлено, що молекула бензолу має будову плоского шестикутника, в якому всі зв'язки С–С однакові з довжиною $l$ = 0,140 нм (рис. 28.1). Нагадаємо, що $l_{C-C}$ для алканів становить 0,154 нм, а для алкенів – 0,134 нм (табл. 2.2). Бензол є неполярною сполукою, і його дипольний момент дорівнює нулю ($\mu = 0$).

Атом вуглецю знаходиться в стані $sp^2$-гібридизації, кути між зв'язками С–С–С дорівнюють 120°, а шість залишкових $p$-електронів розміщені перпендикулярно до площини кільця з паралельними осями й утворюють суцільну електронну хмару, чи π-хмару.

Отже, бензол являє собою типову сполуку з шестицентровими шестиелектронними делокалізованими π-зв'язками. Порядок зв'язку в бензолі дорівнює 1,667, який менший, ніж в етилені (2,0), але більший, ніж в етані (1,0), і складається, як припускають, з порядку простого σ-зв'язку (1,0) і частки (0,667) π-зв'язку. Зменшення частки π-зв'язку є доказом його делокалізації. Індекс вільної валентності атома вуглецю бензолу дорівнює 0,40, що значно менше, ніж в етилені (0,732) (гл. 2.4, рис. 2.30 і 2.31), і підтверджує меншу здатність бензолу до реакцій приєднання.

Пояснити на сучасному рівні будову бензолу можна за допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ) (гл. 2.2.3) або методу молекулярних орбіталей (МО) (гл. 2.2.5).

Так, метод ВЗ розглядає бензол як результат суперпозиції (накладання) п'яти основних резонансних структур – двох Кекуле (I–II) і трьох, подібних до структур Дюара (III–V):



I II III IV V

Квантово-механічні розрахунки показують, що внесок структур з мінімальною енергією I і II найбільший і складає для кожної 39%, у той час як для структур III–V – всього по 7%. Такі структури мають більшу енергію внаслідок дуже слабкого зв'язку в 1,4-положенні, який фактично формально "сполучає" між собою атоми вуглецю, оскільки відстань між ними дорівнює 0,280 нм. Правильніше було би зобразити структуру Дюара як  , де стрілки показують антипаралельність $p$-електронів у 1,4-положеннях, між якими існує слабка взаємодія.



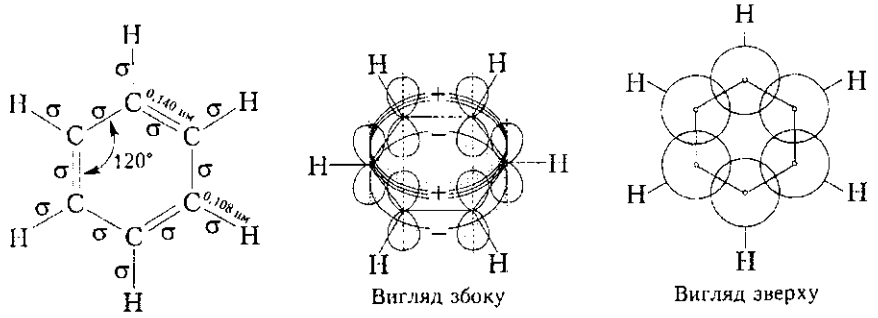



Рис. 28.1. Будова бензолу.

Для пояснення будови бензолу Е. Хюккель (1930 р.) використав з методу молекулярних орбіталей принцип лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) (гл. 2.2.5). Такий підхід отримав назву *розрахунок за методом МО ЛКАО у π-електронному наближенні Хюккеля*, або *метод Хюккеля*. При цьому вважається, що кожний атом вуглецю у $sp^2$-гібридному стані утворює два $\sigma_{C-C}$- і один $\sigma_{C-H}$-зв'язок (рис. 28.1). Шість залишкових $p$-АО атомів вуглецю утворюють відповідні шість МО, три з них ($\Psi_1$–$\Psi_3$) зв'язуючі, а три ($\Psi_4$–$\Psi_6$) розпушуючі (рис. 28.2), яким відповідають шість молекулярних хвильових функцій $\Psi_i$ ($i$=1, ..., 6) (гл. 2.2).

Означені шість $p$-електронів розміщуються таким чином, що на орбіталі $\Psi_1$ вони мають мінімальну енергію ($\alpha + 2\beta$) унаслідок від-

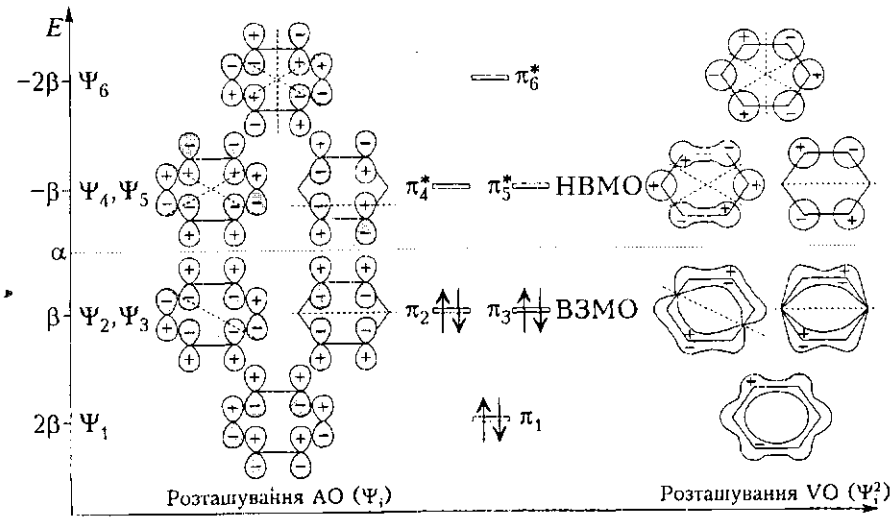



Рис. 28.2. Молекулярні діаграми бензолу.

сутності вузлової площини, тобто при утворенні суцільної π-хмари, яка охоплює всі шість атомів вуглецю, знаки їх функцій Ψ однакові. Зв'язуючі орбіталі $\Psi_2$ і $\Psi_3$ мають вже по одній вузловій площині, і тому їх енергія більша (α + β). Ще більша енергія (α − β) притаманна розпушуючим орбіталям $\Psi_4$ і $\Psi_5$ з двома вузловими площинами, а $\Psi_6$ з трьома вузловими площинами має максимальну енергію (α − 2β). В основному стані молекули бензолу розпушуючі орбіталі $\Psi_4 - \Psi_6$ вільні, не зайняті.

Необхідно пояснити, що у квантово-механічних розрахунках функції Ψ значення α і β відповідають енергії *p*-електронів і називаються кулонівським (α) і резонансним (β) інтегралами відповідно. Вони вимірюються в кілоджоулях на моль (кДж/моль) або електроновольтах (еВ), як правило, не розраховуються внаслідок значних математичних утруднень, а розглядаються як необхідні параметри. Допускають, що значення кулонівського інтеграла α дорівнює орбітальній енергії 2*p*-електрона, а значення резонансного інтеграла β однакові для різних атомів і описують додаткове зниження енергії молекули внаслідок можливого переходу 2*p*-електрона від ядра одного атома до іншого. Інакше кажучи, значення β дорівнює енергії взаємодії двох 2*p*-атомних орбіталей. Як правило, інтеграл β має від'ємний знак (−).

Таким чином, у молекулі бензолу відбувається делокалізація шести *p*-атомних орбіталей з утворенням на їх основі стабільного секстету π-електронів. Така делокалізація зумовлює всі специфічні властивості бензолу і приводить до зменшення вільної енергії порівняно з гіпотетичним 1,3,5-циклогексатриєном з ізольованими подвійними зв'язками. Значення зменшення енергії називається *енергією спряження (делокалізації)*, або *енергією резонансу*. Так само, як для 1,3-бутадієну (гл. 11.2, рис: 11.3), її можна розрахувати для бензолу. Наприклад, енергія шести π-електронів у бензолі:

$$E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Для гіпотетичного циклогексатриєну з ізольованими трьома π-зв'язками відповідна енергія:

$$E\pi = 3 \cdot 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

Різниця між ними становить 2β. Це і є енергія спряження, або делокалізації. Значення β розраховують, виходячи з теплоти гідрування. Так, при гідруванні циклогексену теплота, що виділяється, складає приблизно 120 кДж/моль. Тоді при гідруванні бензолу слід було б очікувати виділення 3·120 = 360 кДж/моль, а виділяється насправді приблизно 208 кДж/моль. Отже, різниця теплот гідрування, що складає 360−208=152 кДж/моль, і є тією самою енергією спряження. Вона свідчить про



значну термодинамічну стабілізацію молекули бензолу і дає можливість розрахувати значення β, яке дорівнює 152:2=76 кДж/моль.

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

Тепер визначення ароматичного характеру сполук за допомогою калориметричних методів вимірювання теплот гідрування або згоряння майже не застосовується. Значно зручніше користуватися ЯМР-спектроскопією (рис. 28.3).

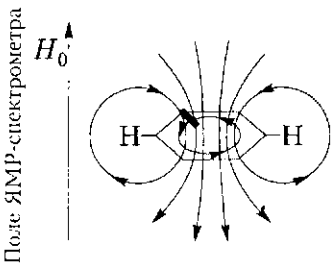



Рис. 28.3. Напрямок магнітного поля та кільцевий струм бензолу.

У магнітному полі спектрометра площина бензольного кільця внаслідок теплового руху може бути розташована перпендикулярно до напрямку прикладеного поля $H_0$. У результаті збуджується потік спряжених π-електронів уздовж кільця, який називають кільцевим струмом. Такий струм, у свою чергу, індукує вторинне магнітне поле, напрямок якого зовні кільця збігається з напрямком прикладеного поля $H_0$. У результаті сумарна напруженість магнітного поля біля атомів водню зростає. Збільшення магнітного поля приводить до того, що протони дезекрануються і вступають у резонансну взаємодію один з одним при нижчому значенні напруженості магнітного поля. Це проявляється на спектрах у вигляді сигналу, зміщеного у слабке поле при 6,5–8,5 м.ч., на відміну від алкенів, сигнали протонів яких проявляються при 4,6–5,5 м.ч.

Метод ЯМР-спектроскопії застосовують також для визначення антиароматичності. При цьому циркуляція π-електронів протилежна, ніж для бензолу, що викликає протилежне зміщення сигналів зовнішніх протонів у бік сильнішого поля.

Таким чином, критерій ароматичності характеризує:

1) схильність до реакцій заміщення, а не приєднання;

2) відносна стійкість ароматичних сполук у деяких реакціях;

3) делокалізація π-електронів у плоскій, замкнутій системі, яка знижує вільну ентальпію сполуки на значення енергії спряження;

4) підпорядкування правилу Хюккеля;

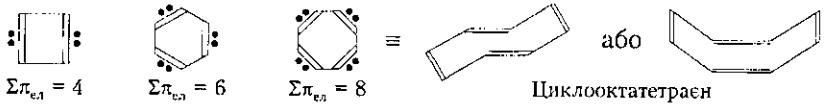
5) наявність у молекулі діамагнітної анізотропії (неоднаковість магнітних властивостей протонів залежно від напрямку магнітного поля).

Слід підкреслити, що перші два пункти на сьогодні деякою мірою втратили своє вирішальне значення, оскільки не в стані охопити і пояснити всі існуючі випадки проявлення ароматичних властивостей.

Головними критеріями ароматичності вважають відповідну делокалізацію електронів подвійних зв'язків, наявність діамагнітної анізотропії та підпорядкування правилу Хюккеля.

*Правило Хюккеля* (1931 р.): замкнуті циклічні сполуки з π-зв'язками проявляють ароматичний характер і називаються *ароматичними* за умов, якщо вони мають плоску будову і містять $4n + 2$ π-електронів, де $n = 0$, 1, 2 та інші цілі числа натурального ряду. Для збільшення термодинамічної стійкості всі π-електрони повинні знаходитися лише на зв'язуючих молекулярних орбіталях основного стану молекули. Наприклад, бензол містить 6 π-електронів (позначені крапками) і проявляє типові ароматичні властивості. Правило Хюккеля з деяким наближенням можна застосовувати і до сполук з двома або трьома конденсованими бензольними циклами (нафтален, антрацен тощо).

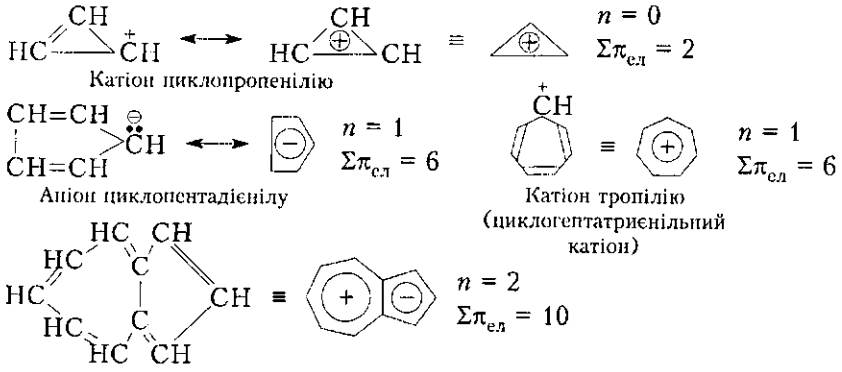
Сполуки, енергія яких значно зростає при делокалізації π-електронів, а їх кількість не відповідає правилу Хюккеля, називаються *антиароматичними*. До них належать сполуки з $4n$ π-електронами, наприклад циклобутадієн (4 π-електрони), циклооктатетраєн (8 π-електронів) та інші:




$\Sigma\pi_{ел} = 4$ $\Sigma\pi_{ел} = 6$ $\Sigma\pi_{ел} = 8$ Циклооктатетраєн

Циклооктатетраєн не плоский, а існує у формі конформерів крісла або ванни.

Правилу Хюккеля підпорядковуються не тільки сполуки, які є гомологами або похідними бензолу – так звані *бензоїдні ароматичні сполуки*, а й ті, що не містять бензольного кільця, в тому числі іони – так звані *небензоїдні ароматичні сполуки*, наприклад:





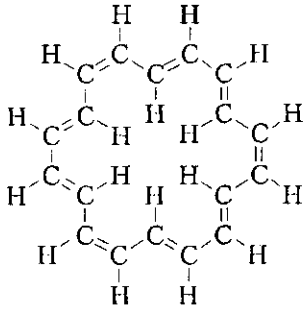

*Катіон циклопропенілію* являє собою найпростішу сполуку з ароматичним характером, в якій два *p*-електрони узагальнюються між трьома атомами вуглецю. Він легко утворюється і проявляє високу стабільність у вигляді солей трифенілпохідних циклопропенілію.

*Циклопентадієнільний аніон* утворюється з циклопентадієну при взаємодії з натрієм або іншою сильною основою. Завдяки секстету *p*-електронів, делокалізованих на п'ятьох атомах вуглецю, він проявляє відповідну стійкість, утворює значну кількість похідних (нагадаємо π-комплексні металоценові сполуки, описані в гл. 26.3).

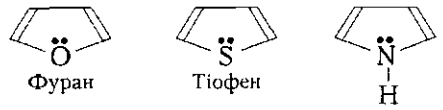
*Циклогептатриєнільний катіон (катіон тропілію)* утворюється при відщепленні гідрид-аніона $:H^-$ від 1,3,5-циклогептатриєну у разі дії сполук на зразок $AlCl_3$, $PCl_5$. Це плоска молекула, в якій шість *p*-електронів рівномірно розподілені між сімома атомами вуглецю.

*Біциклічна сполука азулен* у вигляді біполярного іона проявляє ароматичні властивості внаслідок утворення стійкого секстету в п'яти- і семичленних циклах при переході одного електрона з гептатриєнового циклу до пентадієнового. Кожний цикл азулену проявляє свої автономні хімічні властивості катіона або аніона завдяки їх протилежним зарядам.

Існують небензоїдні ароматичні сполуки з кількістю *p*-електронів понад 10. Наприклад, анулен-18, або циклооктадеканонаєн, для якого $n = 4$ і $\Sigma\pi_{ел} = 4 \cdot 4 + 2 = 18$, має таку формулу плоскої будови:



Анулен-18




До небензоїдних ароматичних сполук належать також гетероциклічні сполуки (гл. 38), в яких до стійкого секстету належить пара *n*-електронів гетероатома: фуран, тіофен, пірол.

Крім того, існують сполуки, енергія яких практично не змінюється при делокалізації π-електронів у циклічній системі. Такі сполуки називаються *неароматичними*. Наприклад, радикали, що утворилися з циклопропену (циклопропеніл-радикал) або циклопентадієну (циклопентадієніл-радикал), неароматичні. До них можна віднести також катіон-радикал бензолу (рис. 28.4).

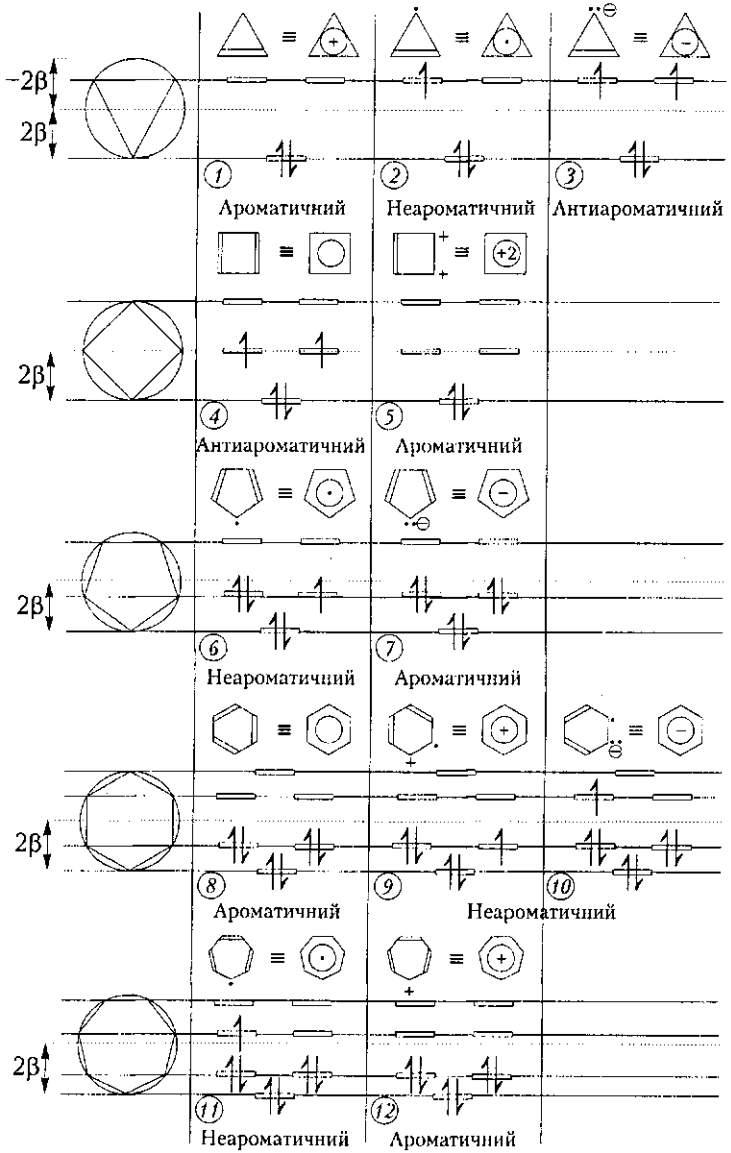



Рис. 28.4. Графічна ілюстрація енергій МО Хюккеля для: *1* – катіона циклопропенілію, *2* – радикала циклопропенілію, *3* – аніона циклопропенілію, *4* – циклобутадієну, *5* – дикатіона циклобутендіїлу, *6* – радикала циклопентадієнілу, *7* – аніона циклопентадієнілу, *8* – бензолу, *9* – катіон-радикала бензолу, *10* – аніон-радикала бензолу, *11* – радикала циклогептатриєнілу, *12* – катіона тропілію.



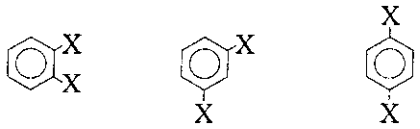
Підпорядкування сполук з ароматичним характером правилу Хюккеля наочно ілюструє графік енергетичних рівнів молекулярних орбіталей (рис. 28.4).

Для побудови графіка енергетичних рівнів при *n*-членному циклі в коло радіусом 2β вписується відповідний *n*-кутник обов'язково однією вершиною вниз. Точки перерізу вершин багатокутника з колом визначають енергією відповідних МО. Горизонтальна пряма, що проходить крізь центр кола, відповідає енергії *p*-АО на ізольованих або незв'язуючих орбіталях. З рис. 28.4 виходить, що на першому енергетичному рівні зв'язуючої МО розташовано два електрони, а на наступних – по чотири, що відповідає алгебраїчному виразу правила Хюккеля $4n + 2$. Якщо кількість електронів на енергетичних рівнях, крім першого, не відповідає чотирьом, сполука не має ароматичних властивостей.

Таким чином, бензол проявляє ароматичні властивості, і його зображення умовно допускається як формулою Кекуле  , так і формулою Полінга  .

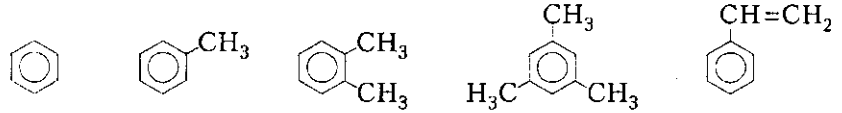
## 28.2. Ізомерія, номенклатура

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

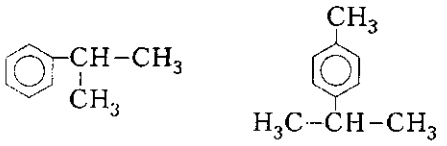



*орто*-Ізомер (*о*-, або 1,2-) | *мета*-Ізомер (*м*-, або 1,3-) | *пара*-Ізомер (*п*-, або 1,4-)

Правила IUPAC дозволяють використовувати сім родоначальних вуглеводнів з тривіальними назвами:




Бензол* (бензен) | Толуол (толуен) | *о*-Ксилол (*о*-ксилен) | Мезитилен (1,3,5-триметилбензол) | Стирол (стирен)



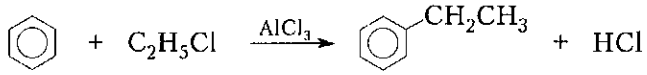

Кумол (кумен, або ізопропілбензол) | *п*-Цимол (*п*-цимен, або *п*-метилізопропілбензол)

*Згідно з правилами IUPAC для ароматичних вуглеводнів слід застосувати назви із закінченням *-ен*, наприклад: не бензол, а бензен; не толуол, а толуен подібно до їх загальної назви – арени (див. пропозиції УНКоХіТерН у гл. 8.2). На сьогодні поширеніші залишаються традиційні назви із закінченням *-ол*.

$$\underset{\text{Бромобензол}}{C_6H_5{-}Br} + 2Na + Br{-}CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Толуол}}{C_6H_5{-}CH_3} + 2NaBr$$

Механізм цієї реакції буде розглянутий у гл. 29.2.3.

*Реакція Фріделя – Крафтса.* При дії галогеналкілів, алкенів, спиртів на бензол та його гомологи в присутності каталізаторів на зразок кислот Льюїса утворюються відповідні арени (Ш. Фріделъ – Дж. Крафтс, 1877 р.):



Механізм цієї реакції буде розглянутий далі (гл. 28.5.1(1)).

**5. Циклотримеризація алкінів** описана в гл. 12.3.3.

**6. Одержання з кисневмісних аренів.** *Відновлення ароматичних кетонів.* Аналогічно аліфатичним кетонам при відновленні ароматичних утворюються гомологи бензолу:

$$\underset{\text{Метилфенілкетон}}{C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} \xrightarrow[Zn + HCl]{+4(H)} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$$

Для цього переважно застосовують відновлення кетонів амальгамою цинку і хлоридною кислотою за Клемменсеном (гл. 16.3.1.1) або гідразином у присутності сильної основи за Кіжнером (гл. 16.3.1.2.2(3)).

*Декарбоксилювання солей ароматичних кислот.* Аналогічно одержанню алканів (гл. 9.2.2(2)) при сплавленні солей ароматичних кислот з лугами синтезують арени:

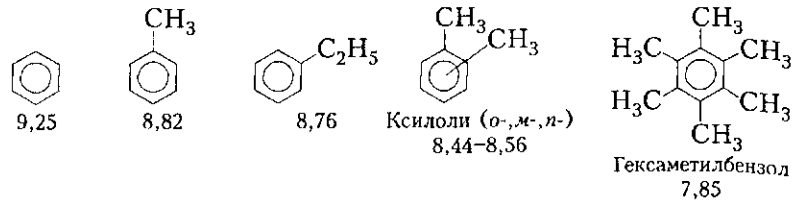
$$\underset{\substack{\text{Натрієва сіль}\\ \text{бензойної кислоти}}}{C_6H_5{-}C\overset{O}{\underset{ONa}{<}}} + NaOH \xrightarrow{T^\circ C} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

## 28.4. Фізичні властивості

Бензол та його гомологи здебільшого прозорі рідини, температура кипіння яких дещо вища, ніж алканів з тією ж кількістю атомів вуглецю. Бензол завдяки своїй симетричності неполярна речовина з $\mu = 0$, але його гомологи проявляють дипольний момент у межах 0,4–0,6 D, що свідчить про суттєву поляризацію системи зв'язків ароматичного ядра під впливом замісника.

Значення енергії іонізації (еВ) показують, що електронодонорні властивості гомологів бензолу зростають із збільшенням кількості алкільних груп при ядрі. У випадку акцепторних замісників значення ЕІ відповідно змінюються у зворотному напрямку:






Порівняння значень ЕІ бензолу і, наприклад, етилбензолу показує, що етилбензол легше взаємодіє з електрофільними реагентами. Сполуки на зразок гексаметилбензолу із сильними електроноакцепторними сполуками на зразок тринітробензолу утворюють молекулярні комплекси з переносом заряду (КПЗ) (гл. 30.2(3)).

В УФ-спектрах арени інтенсивно поглинають при 170–210 нм і менш інтенсивно при 240–270 нм. УФ-спектри аренів відрізняються від спектрів спряжених дієнів або поліенів і мають складніший характер. Так, бензол у ділянці 240–270 нм проявляється рядом смуг тонкої структури з відстанню між ними 5–6 нм, що може бути надійним критерієм визначення бензольного кільця. Наявність замісника біля ядра, особливо з п-електронами на гетероатомах, викликає батохромне зміщення максимуму поглинання (гл. 7.2.1.1).

В ІЧ-спектрах валентні коливання $\nu_{C=C}$ бензольного кільця мають смуги середньої інтенсивності при 1600–1585 $см^{-1}$ і 1500–1400 $см^{-1}$. Крім того, $\nu_{CH}$ аренів при 3100–3020 $см^{-1}$ також проявляють середню інтенсивність. Деформаційні коливання $\delta_{CH}$ з інтенсивними смугами 900–650 $см^{-1}$ часто використовують для визначення аренів (табл. 7.3).

У спектрах ПМР протони бензольного ядра, як було зазначено, проявляються в слабкішому полі (6,5–8,5 м.ч.) порівняно з алкенами (4,6–5,5 м.ч.) (табл. 7.4).

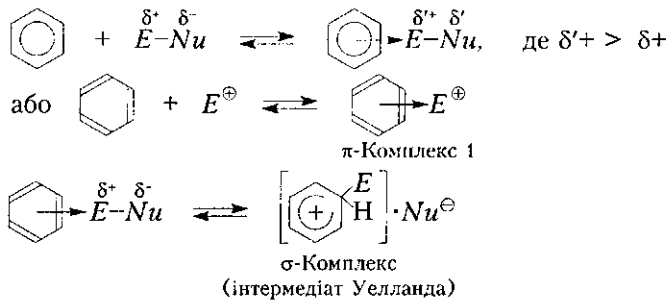
## 28.5. Хімічні властивості

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

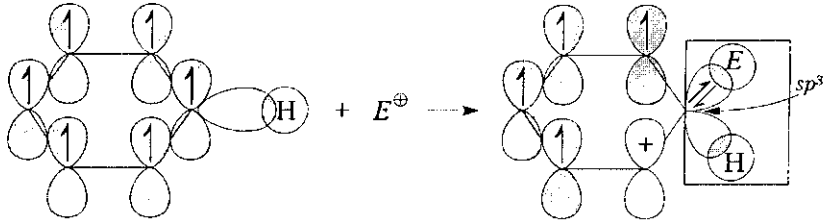
### 28.5.1. Реакції заміщення

З трьох існуючих видів реакцій заміщення $S_E$, $S_N$ і $S_R$ аренам найбільш властиві *реакції електрофільного заміщення* $S_E$. Реакції $S_E$ для аренів виявляють багато спільного з реакціями електрофільного приєднання $A_E$ до алкенів (гл. 10.3.1(2)). Так, на першій стадії відбувається утворення π-комплексу 1 між електрофілом у вигляді катіона $E^+$ або сильнополярної молекули $^{\delta+}E{-}Nu^{\delta-}$ і бензолом унаслідок взаємодії

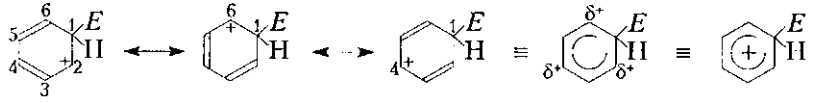
(перекривання) вакантних або напіввакантних орбіталей електрофілу з суцільною π-хмарою бензольного ядра. Даний π-комплекс швидко перетворюється в σ-комплекс:




При цьому пара *p*-електронів ароматичного секстету виходить із спряженого бензольного кільця й утворює новий σ-зв'язок (C–*E*), а чотири *p*-електрони, які залишилися, делокалізуються на п'ятьох атомах вуглецю. Таким чином, σ-комплекс являє собою спряжений циклопентадієнільний карбокатіон без ароматичного характеру (це показано розірваним колом), в якому п'ять атомів вуглецю знаходяться в $sp^2$-гібридному стані, а один – у $sp^3$-стані. Обидва замісники *E* і H розташовані в площині, перпендикулярній до площини бензольного кільця:




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



Позитивний заряд у такому інтермедіаті Уелланда переважно концентрується на другому, четвертому і шостому атомах вуглецю по відношенню до тетрасдричного атома вуглецю.

З енергетичного профілю реакції (рис. 28.5) виходить, що утворення нестійкого π-комплексу *1* через перехідний стан $ПС_1$ відбувається досить легко і з малою енергією активації $\Delta G^{\neq}_1$. Для утворення σ-комплексу через $ПС_2$ необхідна енергія активації $\Delta G^{\neq}_2$, яка частково



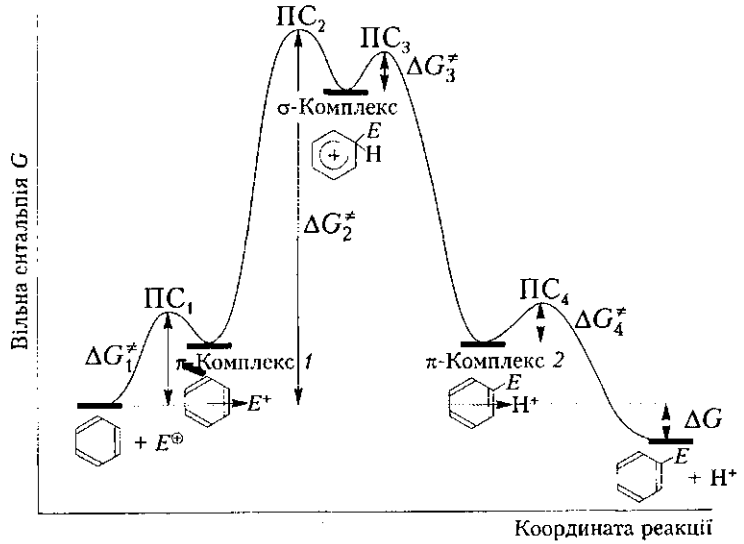
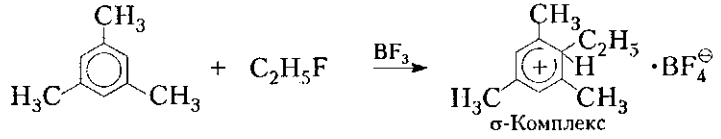



Рис. 28.5. Енергетична діаграма реакції $S_E$ для бензолу.

надходить завдяки енергії, що виділяється при утворенні σ-комплексу, та енергії, що виділяється при делокалізації циклопентадієнільного карбокатіона. Отже, утворення σ-комплексу в цілому не вимагає значної затрати енергії. Слід пам'ятати, що σ-комплекс – реальна проміжна сполука, а не проміжний стан молекули або активований комплекс. В деяких випадках σ-комплекс може бути виділений у вигляді солі при низьких температурах. Наприклад, при алкілюванні мезитилену стилфлуоридом у присутності $BF_3$ і температурі −80°C утворюється кристалічна речовина оранжевого кольору з температурою топлення −15°C, яка в певних умовах проводить електричний струм:

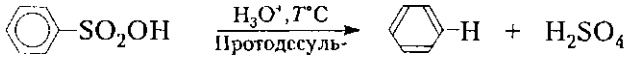



Загалом σ-комплекс малостійкий порівняно з ароматичним спряженим секстетом і легко перетворюється в бензольну структуру внаслідок відщеплення головним чином протона через стадію утворення π-коплексу *2* з енергіями активації $\Delta G^{\neq}_3$ і $\Delta G^{\neq}_4$ відповідно:

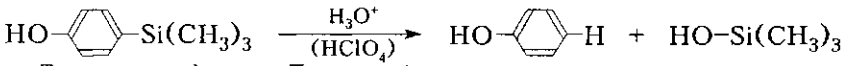


Вважають, що такий двостадійний механізм заміщення в ароматичному ядрі (приєднання електрофілу $E$ та відщеплення $H^+$) відноситься до реакції електрофільного приєднання з подальшим відщепленням (приєднання – відщеплення), що скорочено позначається як електрофільне заміщення $S_E$.

Існують випадки, коли атакуючий реагент заміщує не атом водню в бензольному ядрі, а присутній там замісник. Такі реакції називаються *ipso-заміщенням*. Відомий ряд таких реакцій – електрофільних і особливо нуклеофільних, при яких відхідні групи утворюються відносно легко:




Бензолсульфонова кислота




*п*-Триметилсилілфенол — Протодесилілування

Відмінність між реакціями $A_E$ для алкенів і $S_E$ для аренів зумовлена тим, що остання стадія для алкенів полягає у приєднанні нуклеофілу до карбокатіона (гл. 10.3.1.(2)), а для аренів – у енергетично вигіднішому відщепленні протона і відновленні ароматичної структури. Внаслідок малого впливу π-комплексів на перебіг реакції ними часто нехтують і розглядають лише σ-комплекс, стадія утворення якого і визначає швидкість реакції в цілому (швидкістьвизначальна стадія).

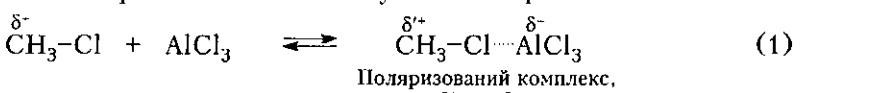
До найважливіших реакцій $S_E$ для бензолу та його гомологів належать: алкілювання, галогенування, нітрування, сульфування та ацилювання.

**1. Алкілювання аренів** за Фріделем–Крафтсом проходить при дії на них алкілгалогенідів, спиртів, алкенів у присутності каталітичної кількості кислот Льюїса за схемою:

$$C_6H_6 + R{-}Hal \rightarrow C_6H_5{-}R + HHal$$

Як алкілюючі агенти ще застосовуються діазометан, естери та етери, тіоли, сульфіди, алкілсульфати, етиленоксиди.

Існує два крайніх випадки механізму цього процесу, найбільш досліджених при застосуванні алкілгалогенідів. Так, вважають, що кислоти Льюїса здатні взаємодіяти з R–Hal завдяки координації електронно-дефіцитного атома металу з галогеном алкілгалогеніду з утворенням поляризованого комплексу (1) або карбокатіона (2):




Поляризований комплекс, $\delta'+ > \delta+$






Схема 1 характерна в основному для найпростіших первинних галогеналканів, а схема 2 – для вторинних і особливо третинних. За схемами 1 і 2 утворюються відповідно сильнополяризована сполука в недисоційованому стані із значно підсиленою електрофільністю атома вуглецю і карбокатіон, які є ефективними алкілюючими агентами.

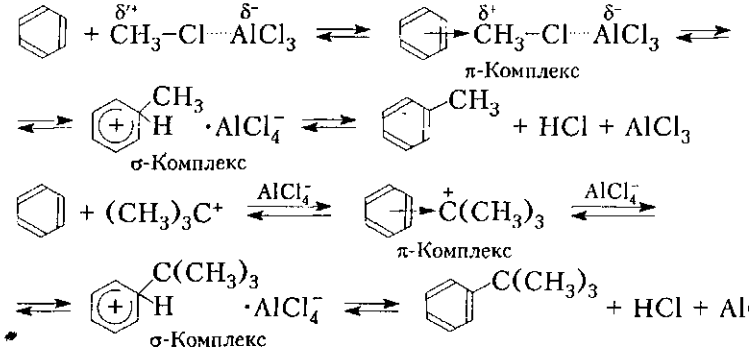
Загалом швидкість алкілювання залежить від природи галогену та алкільного радикала алкілгалогеніду, точніше від стабільності карбокатіона, що утворюється з алкілгалогеніду (гл. 5.1.1). Це відтворено у таких рядах:

$$R{-}F > R{-}Cl > R{-}Br > R{-}I;$$
$$(C_6H_5)_3C{-}Br > C_6H_5CH_2{-}Br \approx CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br > (CH_3)_3C{-}Br >$$
$$> (CH_3)_2CH{-}Br > CH_3CH_2{-}Br > CH_3{-}Br$$

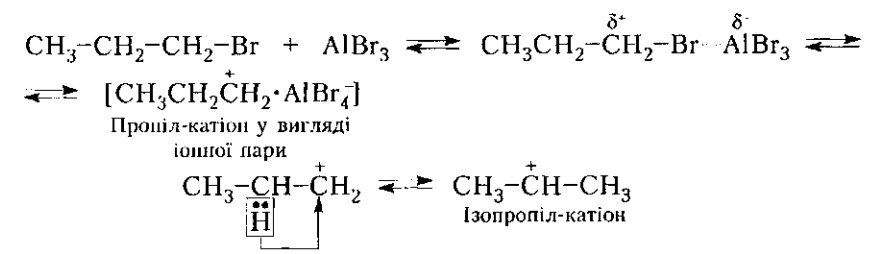
Крім того, утворення карбокатіонів або сильнополярних комплексів залежить від активності каталізаторів, ефективність яких у реакціях алкілювання аренів зменшується в ряду:

$$AlBr_3 > AlCl_3 > GaCl_3 > FeCl_3 > ZrCl_4 > BF_3 > ZnCl_2 > SnCl_4$$

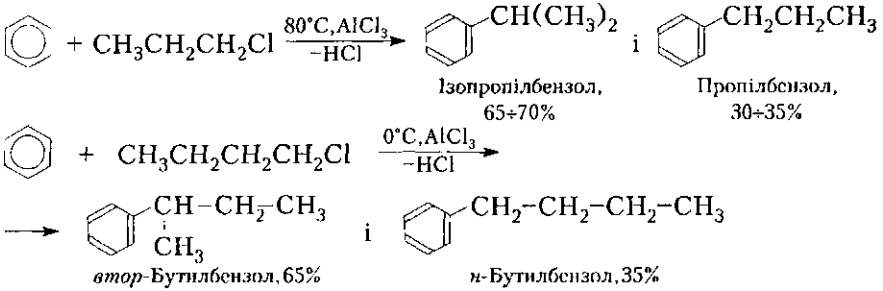
Утворення σ-комплексу через стадію π-комплексу проходить також двома маршрутами:




Реакції алкілювання ускладнюються ізомеризацією алкілгалогеніду з лінійної будови до розгалуженої, а також малокерованим процесом поліалкілювання. При цьому первинні карбокатіони або поляризовані комплекси первинних галогеналкілів в умовах реакції здатні ізомеризуватися завдяки 1,2-гідридному зміщенню в стабільніші вторинні карбокатіони, які далі алкілюють бензольне ядро:

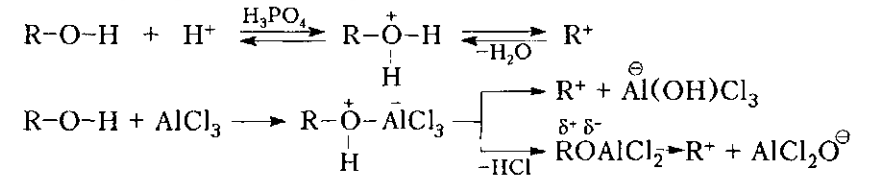



У разі дії на бензол пропілхлориду або *н*-бутилхлориду утворюються переважно розгалужені алкілпохідні ізопропілбензол або *втор*-бутилбензол, кількість яких зростає з підвищенням температури:




Бензол алкілюється важче, ніж його гомологи, що пояснюється електронодонорним впливом алкільного замісника на активність бензольного кільця щодо реакцій заміщення (гл. 28.7). Тому при дії алкілгалогенідів на бензол або його гомологи проходить малокерована реакція поліалкілювання з утворенням не стільки моно-, скільки ди-, три- і навіть гексалкілбензолів. Для запобігання цьому реакцію проводять у значному надлишку арену і при енергійному перемішуванні.

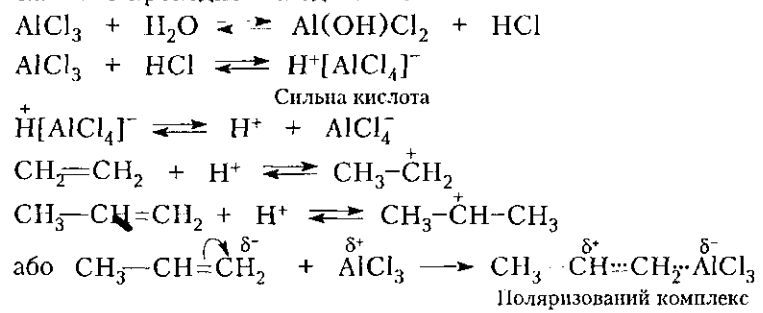
При алкілюванні спиртами крім галогенідів металів застосовують ще фосфатну кислоту, сульфатну або $Al_2O_3$ для газової фази. Найлегше при цьому реагують спирти на зразок *трет*-бутилового, бензилового $C_6H_5CH_2–OH$, алілового, ди- та трифенілметанолу $(C_6H_5)_3C–OH$, а найважче – метиловий і етиловий. Алкілюючим агентом виступає карбокатіон, утворення якого проходить за схемами:



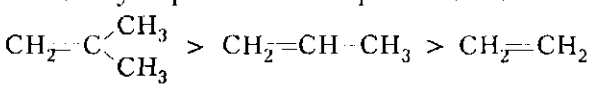

На відміну від алкілювання галогеналканами в присутності каталізаторів на зразок $AlCl_3$, у випадку спиртів кількість такого каталізатора слід збільшити (до еквімолярних співвідношень із спиртами) внаслідок його втрати в реакціях утворення карбокатіона.



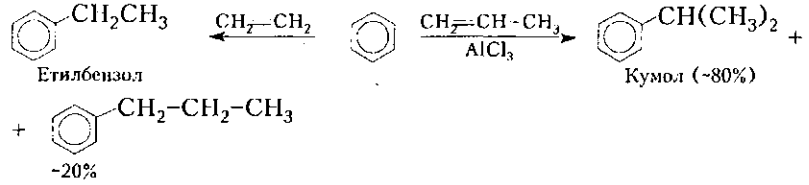
При застосуванні алкенів з метою алкілювання аренів використовують ті самі каталізатори, що і при застосуванні спиртів. Утворення карбокатіонів проходить за однією із схем:



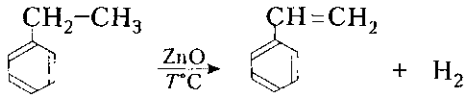

Карбокатіони або поляризовані електрофільні комплекси реагують з ароматичним ядром за наведеним механізмом, причому реакційна здатність алкенів до процесу алкілювання збільшується відповідно зростанню стійкості утворених з них карбокатіонів:




Методом алкілювання бензолу алкенами в промисловості добувають етилбензол і кумол:



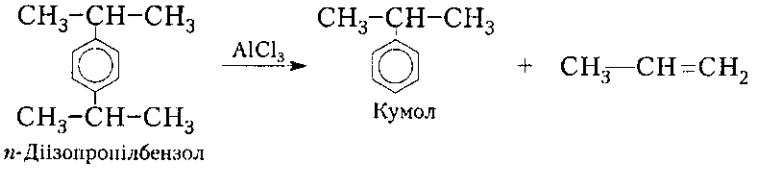

З кумолу одержують технічно важливі гідропероксид кумолу, фенол і ацетон (гл. 34.1.1.1(4)), а з етилбензолу – мономер стирол:




Крім згаданих процесів ізомеризації та утворення поліалкілпохідних процес алкілювання ускладнюється ще зворотними реакціями дезалкілювання, диспропорціювання, які також каталізуються кислотами Льюїса.

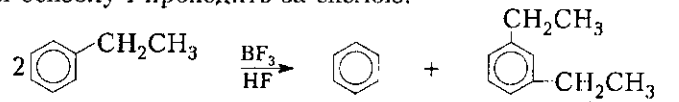
Реакцію дезалкілювання використовують, наприклад, для одержання додаткового кумолу. Так, при алкілюванні бензолу пропіленом завж-

ди утворюється крім кумолу в значній кількості діізопропілбензол, і його направляють далі на дезалкілювання:



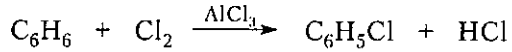

*n*-Діізопропілбензол Кумол

Реакція диспропорціювання дозволяє регулювати продукти алкілювання бензолу і проходить за схемою:




45% *м*-Діетилбензол, 45%

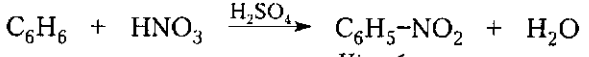
**2. Галогенування аренів** відбувається, як правило, у присутності кислот Льюїса за схемою:




Хлоробензол

Механізм галогенування аренів буде розглянуто у гл. 29.1(2).

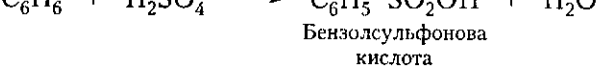
**3. Нітрування аренів.** Бензол нітрується переважно нітруючою сумішшю, що складається з нітратної та сульфатної кислот:




Нітробензол

Механізм нітрування аренів наведений у гл. 30.1(1).

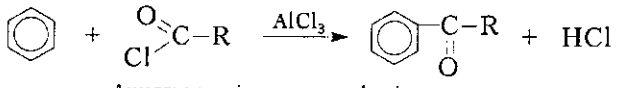
**4. Сульфування аренів.** При дії на бензол або його гомологи концентрованої сульфатної кислоти проходить їх сульфування:




Бензолсульфонова кислота

Механізм утворення бензолсульфонових кислот подано у гл. 31.1.

**5. Ацилювання аренів.** При дії ацилюючих агентів на бензол або його гомологи в присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса утворюються ароматичні кетони:

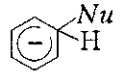



Ацилгалогенід Алкіларилкетон

Даний метод часто використовують для одержання нерозгалужених алкіларенів за допомогою відновлення добутих при цьому арилкетонів. Механізм ацилювання розглянуто у гл. 35.1.1(4).



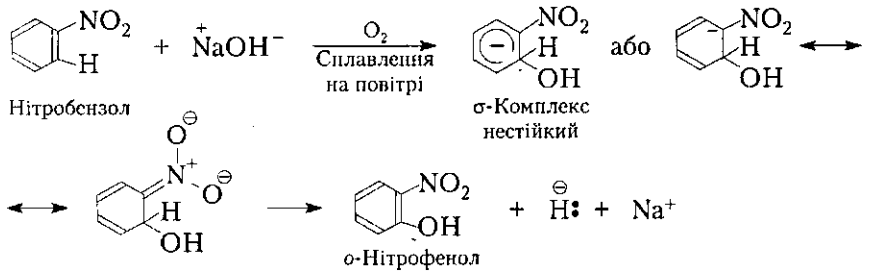
*Реакції нуклеофільного заміщення.* Незаміщений бензол з нуклеофільними реагентами не взаємодіє, оскільки циклопентадієнатний аніон надзвичайно нестійкий:




Циклопентадієнатний аніон

Електронна хмара циклопентадієнатного аніона не здатна до делокалізації ще двох зайвих електронів нуклеофілу.

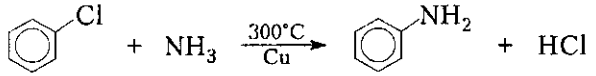
Арени реагують з сильними нуклеофілами лише у присутності в бензольному кільці сильних електроноакцепторних груп на зразок нітрогрупи $NO_2$ в *о*- або *п*-положенні щодо заміщуваної групи, що вперше помітив П. Лачінов 1870 р. При цьому заміщуватися нуклеофілом здатні як атоми водню ароматичного ядра, так і функціональні групи біля нього. Так, при сплавленні нітробензолу з лугом атом водню бензольного кільця заміщується гідроксильною групою. Стабілізація проміжного σ-комплексу пояснюється здатністю надлишку електронної густини частково розміщуватися на електронно-дефіцитному атомі азоту, що підтверджується однією з резонансних структур:




Нітробензол σ-Комплекс нестійкий *о*-Нітрофенол

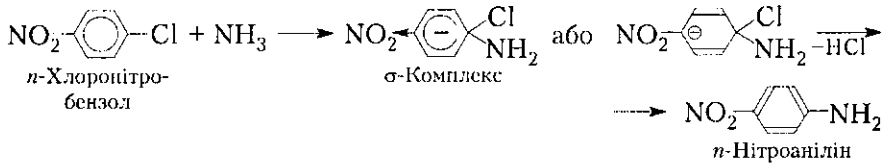
Дана реакція потребує окисника для зв'язування відхідного гідрид-іона, інакше вона буде відбуватися, як правило, за нітрогрупою з утворенням азосполук. Присутність двох (або трьох) електроноакцепторних груп в *о*-, *п*-положеннях значно полегшує реакції нуклеофільного заміщення (гл. 30.2(3)). Наведений процес відноситься до реакції *гідроксилювання* (введення гідроксильної групи), яка проходить за $S_N$-механізмом.

Іншою важливою реакцією нуклеофільного заміщення є реакція *амінування* (введення аміногрупи):




Дана реакція відбувається важко, в жорстких умовах. При наявності в *о*- або *п*-положенні до галогену акцепторних замісників, як було

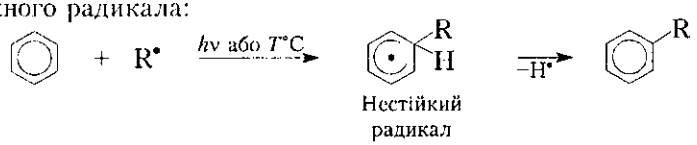
зазначено, реакція нуклеофільного заміщення галогену проходить легше. σ-Комплекси, які утворюються при цьому, стабілізуються групою $NO_2$:




*n*-Хлоронітробензол — σ-Комплекс — *n*-Нітроанілін

Інші реакції нуклеофільного заміщення наведені в гл. 30.2(3).

*Реакції радикального заміщення.* Бензол є відносно інертним до реакцій радикального заміщення, що пояснюється малою стабільністю проміжного радикала:

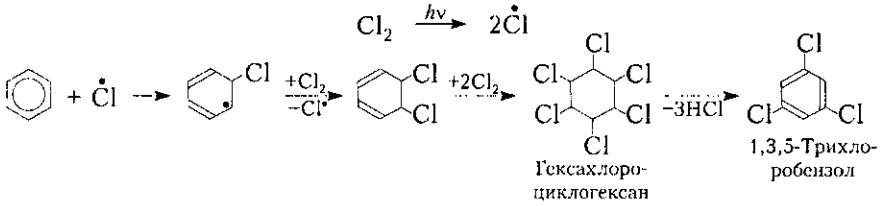



Нестійкий радикал

## 28.5.2. Реакції приєднання

Реакції приєднання не притаманні аренам, і тому їх відомо не багато. Приєднання водню (гідрування) було розглянуто в гл. 27.2(7) і 27.3(1).

Для бензолу характерна реакція послідовного приєднання одної, двох і трьох молекул хлору на світлі або під дією УФ-опромінювання за радикальним механізмом з одержанням продукту повного приєднання гексахлороциклогексану (гл. 27.3(3)), який легко відщеплює три молі хлороводню й утворює 1,3,5-трихлоробензол:

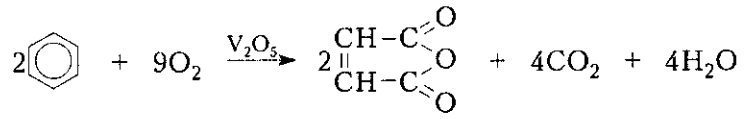



Гексахлороциклогексан — 1,3,5-Трихлоробензол

## 28.5.3. Реакції окиснення аренів

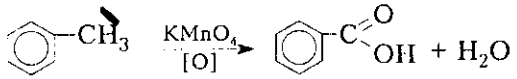
Завдяки ароматичному характеру бензол не окиснюється навіть при дії нітратної кислоти. Тільки в присутності каталізатора $V_2O_5$ відбувається окиснення бензолу молекулярним киснем до малеїнового ангідриду:



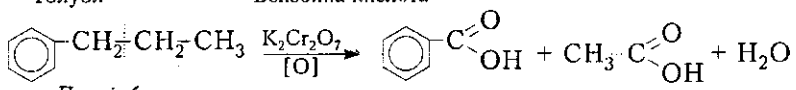



Малеїновий ангідрид

На відміну від бензолу його гомологи відносно легко окиснюються $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $HNO_3$ до ароматичних кислот. Незалежно від довжини нерозгалуженого алкільного замісника при окисненні завжди утворюється кислота, в якій карбоксильна група сполучена безпосередньо з бензольним ядром (гл. 36.1.1(1)):

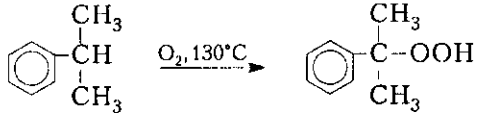



Толуол — Бензойна кислота



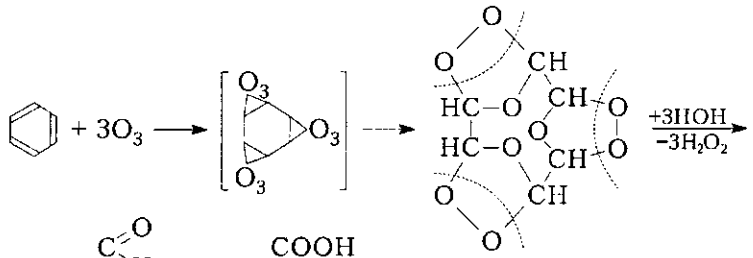

Пропілбензол

Заслуговує на увагу окиснення кумолу молекулярним киснем у присутності каталізатора:




Кумол — Гідропероксид кумолу або ізопропілбензолу

Окиснення аренів озоном найчастіше застосовують з метою встановлення їх будови, про що йшла мова раніше. Процес проходить аналогічно озонуванню алкенів (гл. 10.3.2):

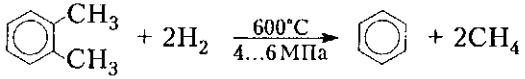



Триозонід нестійкий — Гліоксаль — Щавлева кислота

## 28.6. Промислове використання аренів

Бензол добувають у промисловості не тільки шляхом виділення з нафти або продуктів її переробки, сухої перегонки кам'яного вугілля, дегідроциклізації гексану, але і за допомогою деметилювання толуолу або ксилолів:

$$C_6H_5{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[4...6\,МПа]{600°C} C_6H_6 + CH_4$$




Толуол також добувають з кам'яновугільної смоли і дегідроциклізацією гептану. Він використовується як розчинник і сировина для органічного синтезу.

Ксилоли виділяють з кам'яновугільної смоли у вигляді фракцій, які містять одночасно суміш всіх трьох ізомерів (*о*-, *м*-, *п*-). Вони використовуються як розчинники, компоненти моторного палива. *п*-Ксилол застосовується як сировина у виробництві терефталевої кислоти, необхідної для одержання синтетичного волокна лавсан.

Основні напрямки використання бензолу наведено на рис. 28.6.

## 28.7. Правила орієнтації при заміщенні у бензольному ядрі

Якщо в бензольному ядрі присутній будь-який замісник, то він впливає на характер наступних реакцій заміщення активуючим або дезактивуючим чином. Місце вступу другого замісника (орієнтація вступу) визначається переважно природою вже існуючого. Це пов'язано з тим, що поява першого замісника порушує електронну симетричність делокалізованих π-зв'язків бензольного кільця і викликає їх певну поляризацію, в результаті чого на інших атомах вуглецю виникають часткові ефективні заряди.

Загалом реакційна здатність атома вуглецю в бензольному ядрі визначається:

1) положенням і природою вже існуючого замісника,
2) природою діючого реагенту (електрофіл або нуклеофіл),
3) умовами проведення реакції.

За традиційною класифікацією усі відомі замісники діляться на дві основні групи.

1. *Замісники I роду* (електронодонорні, або *о*-, *п*-орієнтанти, в реакціях $S_E$): R– ($CH_3$–, $C_2H_5$– тощо), HO–, RO– ($CH_3O$–, $C_2H_5O$– тощо), $-NR_2$ ($-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$ тощо), $:\ddot{O}:^{\ominus}$–, –N=N–, $C_6H_5$–, F–, Cl–, Br–, I–, –SH, RS– ($CH_3S$– тощо).



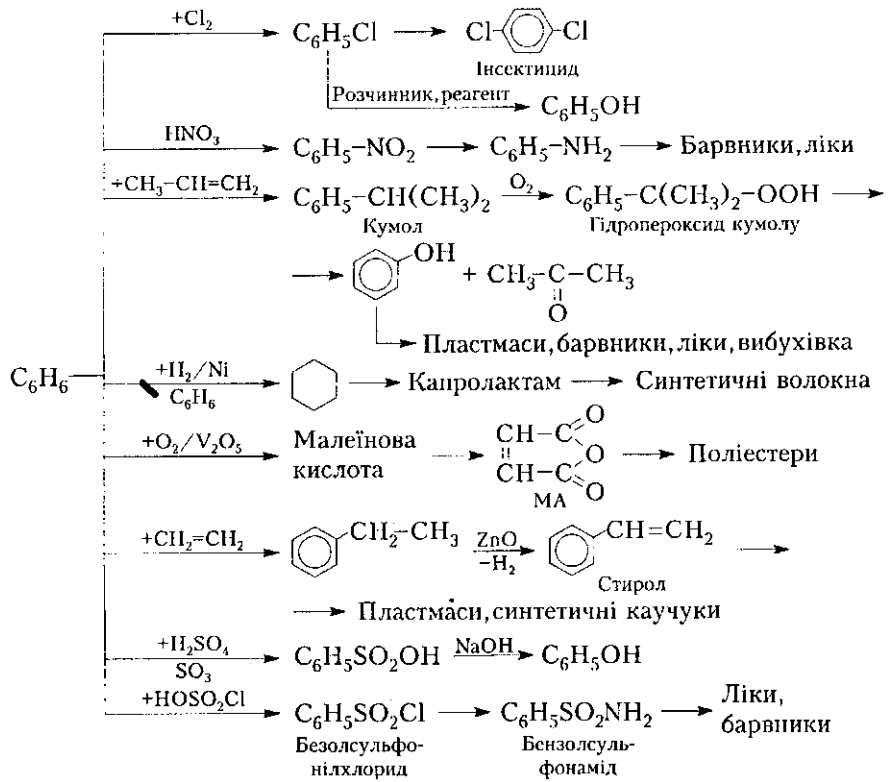
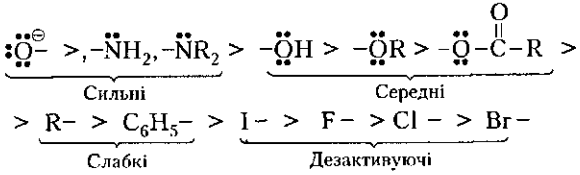



Рис. 28.6. Схеми технічного використання бензолу.

Усі замісники I роду, крім галогенів, активують бензольне кільце або підвищують електронну густину в *о*- і *п*-положеннях у реакціях $S_E$ (рис. 28.7). За характером орієнтуючої дії вони поділяються на сильні, середні, слабкі і дезактивуючі орієнтанти:



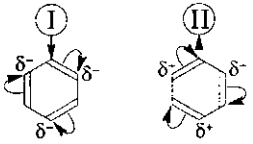
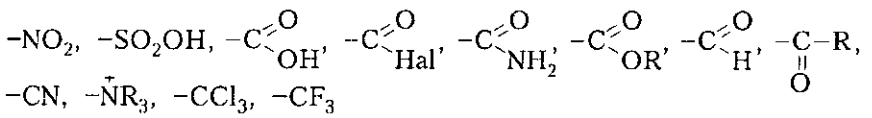
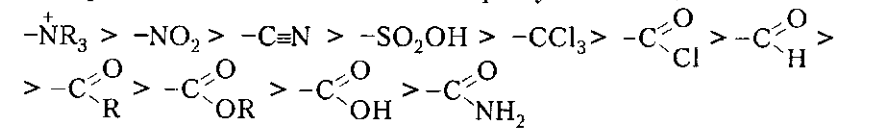




Рис. 28.7. Вплив природи замісника на розподіл електронної густини бензольного кільця.

2. *Замісники II роду* (електроноакцепторні, або *м*- орієнтанти в реакціях $S_E$):



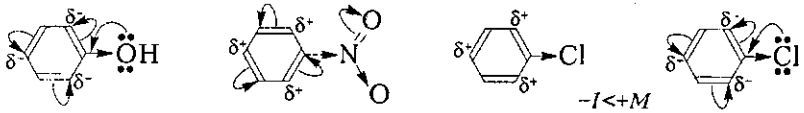
Наведені замісники дезактивують бензольне кільце, утруднюють реакцію $S_E$ і направляють електрофіли в основному в *м*-положення (рис. 28.7). За силою дезактивуючої дії їх розміщення частково збігається з рядом сили їх негативного *M*-ефекту (гл. 3.2.2):



Відносна активуюча сила замісників у наведеному ряду змінюється в зворотному напрямку (зменшується справа наліво).

Відомо, що замісники у бензольному кільці впливають на його електронну систему π-зв'язків завдяки індукційному (±*I*) і мезомерному (±*M*) ефектам. Нагадаємо, що *M*-ефект проявляють замісники з *n*-електронами на гетероатомі, сполученому безпосередньо з бензольним ядром, або замісники з π-зв'язками, що спряжені з ядром, наприклад $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{S}H$,  , $-CH=CH_2$ тощо. Не проявляють *M*-ефекту такі замісники, для яких відсутнє їх спряження з бензольним кільцем, наприклад $-CCl_3$, $-CF_3$, $-\overset{+}{N}R_3$, $-CH_2OH$, $-CHCl_2$, $-CH_2NH_2$ тощо (гл.3).

Напрямки дії *I*- та *M*-ефекту можуть збігатися або не збігатися:



$-I_{OH} < +M_{OH}$ Фенол — $-I,-M$ Нітробензол — $-I<+M$ Хлоробензол (статичний стан) (динамічний стан)

При незбігу напрямків дії електронних ефектів вирішальне значення зміщення електронної густини належить мезомерному ефекту, який найбільше проявляється в динамічних умовах у процесі реакції. Наприклад, у статичному стані (до реакції) в молекулі хлоробензолу переважає негативний індукційний ефект хлору, завдяки якому електронна густина бензольного ядра зменшується і в *о*-, *n*-положеннях утворюються часткові позитивні заряди. У процесі реакції розподіл електронної густини змінюється на протилежний унаслідок *p*-π-спряження між *n*-електронами хлору і π-зв'язком бензолу. Тому галогени, що проявляють *–I*-ефект у статичних умовах, у динамічних виявляють електронодонорні властивості аналогічно вінілхлориду (гл. 13.3.2). На рис. 28.8 наведені розрахункові значення часткових зарядів деяких сполук.



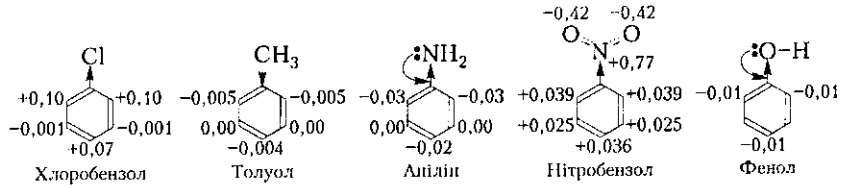



Рис. 28.8. Розподіл часткових зарядів на атомах вуглецю в статичних умовах.

Електронодонорні властивості в динамічних умовах (перевага *M*-ефекту над *I*-ефектом) притаманні також іншим замісникам I роду (–OH, $-OCH_3$, $-NR_2$ тощо). Вважають, що для галогенів *–I*-ефект достатній для зниження реакційної здатності бензольного ядра в реакціях $S_E$, але недостатній для впливу на напрям орієнтації, для якої характерна перевага дії *+M*-ефекту. Тому швидкість реакції електрофільного заміщення, наприклад для хлоробензолу, завжди менша, ніж для бензолу (проявлення дезактивуючої дії хлору).

Наведена класифікація замісників не універсальна. Крім неї існує інша, яка наближається до враховування дії кожного електронного ефекту окремо. Згідно з цією класифікацією всі замісники поділяються на дві групи:

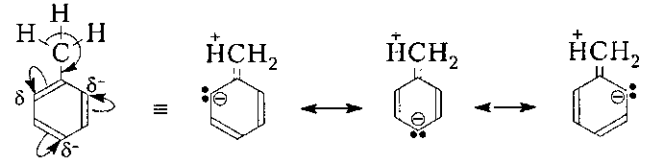
А – замісники, які сприяють реакціям електрофільного заміщення;

Б – замісники, які утруднюють реакції електрофільного заміщення.

Для кожної такої групи замісники, у свою чергу, поділяються на певні види залежно від проявлення електронних ефектів.

Розглянемо замісники групи А.

1. *Замісники, які проявляють +I- та +M-ефекти.* Це алкільні групи і $C_6H_5-$, які направляють електрофіл в *о*- і *n*-положення. *M*-ефект алкільних груп існує завдяки гіперкон'югації (σ-π-спряження) С–Н-зв'язків алкілу з бензольним кільцем (гл. 3.3), що підсилює надлишок електронної густини в *о*- і *n*-положеннях:



Подібні міркування стосуються резонансних структур толуолу, в яких негативний заряд може розміщатися саме в *о*- або *n*-положенні.

2. *Замісники, які проявляють незначний –I-ефект і значний +M-ефект.* До них належать –OH, $NR_2$, $-NH_2$, $-OCH_3$ тощо, які значно сприяють (прискорюють) реакціям $S_E$ і направляють електрофіл в *о*- і *n*-положення.

До замісників групи Б відносяться такі.

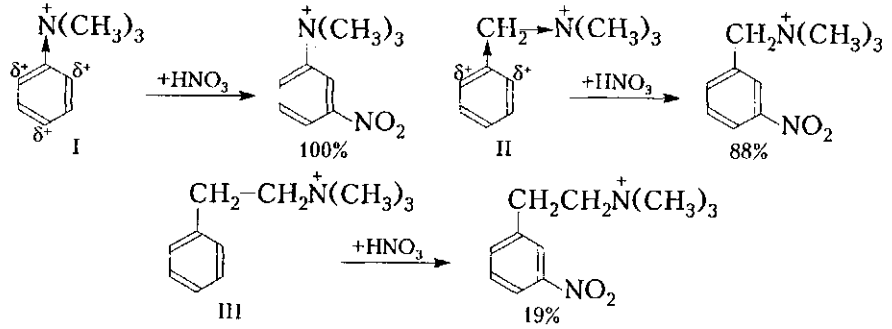
1. *Замісники, які проявляють більший −I-ефект, ніж +M-ефект.* Це галогени, дезактивуюча дія яких була розглянута раніше. Слід відзначити, що перевага +*M*-ефекту над −*I*-ефектом для галогенів у динамічних умовах приводить деякою мірою до невизначеності віднесення цього типу замісників до конкретної групи.

2. *Замісники, які проявляють одночасно −I та −M-ефекти.* До них належать $-NO_2$, $-CN$, $-C(=O)X$, (де X = H, Hal, −OR тощо). Такі електроноакцепторні групи суттєво дезактивують реакції електрофільного заміщення і направляють електрофільний реагент переважно в *м*-положення.

3. *Замісники, які проявляють тільки −I-ефект.* До такого виду можна віднести онієві групи з повним позитивним зарядом на атомі, який безпосередньо сполучений з бензольним кільцем, $-\overset{+}{N}R_3$, а також $-CCl_3$, $-CF_3$ тощо. Наведені групи зменшують загальну швидкість реакції і направляють електрофіл у *м*-положення.

Крім названих існують замісники змішаного типу, які проявляють одночасно −*I*-, +*I*- і *M*-ефекти. До них належать $-CH_2Hal$, $-CHHal_2$, $-CH_2NO_2$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2OH$ тощо. Проявлення +*I*-ефекту відбувається внаслідок σ-π-спряження С–Н-зв'язків з бензольним кільцем, а −I-ефекту – внаслідок присутності акцепторних груп біля атома вуглецю, сполученого з бензольним кільцем. Замісники даного типу в реакціях $S_E$ утворюють приблизно однакову кількість *о*-, *м*- і *п*-ізомерів.

При розташуванні замісників у бічному ланцюгу їх орієнтуючий вплив на перебіг реакції за $S_E$-механізмом зменшується з віддаленням від бензольного ядра. Затухання орієнтуючого впливу замісника можна простежити, наприклад, при мононітруванні сполук I–III за кількістю утвореного *м*-ізомеру:

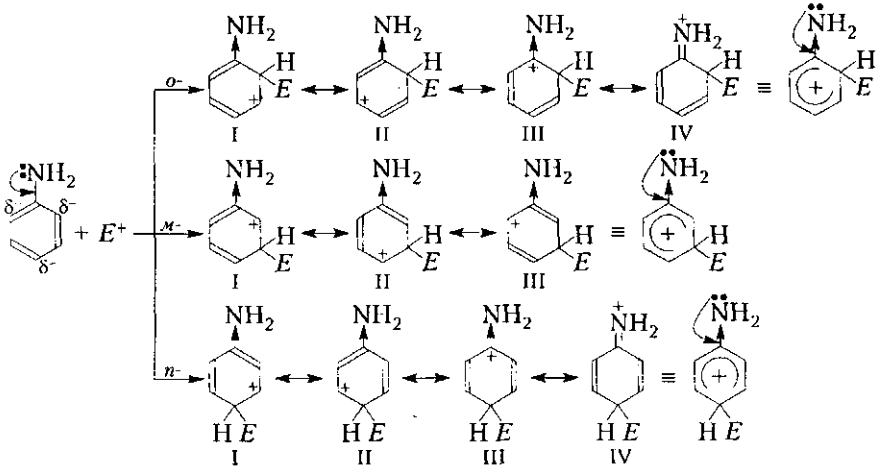



Так, фенілтриметиламоній I завдяки сильному −*I*-ефекту триметиламонійної групи настільки збіднений електронною густиною в *о*- і



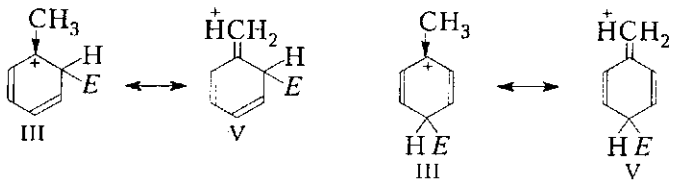
*п*-положеннях, що в умовах реакції перетворюється виключно в *м*-ізомер. Для бензилтриметиламонію II починає проявлятися σ-π- спряження метиленових С–Н-зв'язків з бензольним ядром, однак −*I*-ефект триметиламонійної групи в цілому його переважає. Для фенетилтриметиламонію III вплив амонійного катіона зведений до мінімуму.

Вирішальним чинником, який визначає напрям реакції електрофільного заміщення, вважається вплив замісника на стійкість проміжного σ-комплексу або здатність останнього делокалізувати свій позитивний заряд. Розглянемо це на прикладах реакцій електрофільного заміщення для аніліну з використанням резонансних структур. Для аміногрупи $-NH_2$, яка сприяє реакції $S_E$, можна навести такі можливі структури σ-комплексів залежно від місця атаки електрофільним реагентом:



У випадку *о*- і *п*-заміщень σ-комплекс стабілізується внаслідок можливості делокалізувати свій позитивний заряд чотирма структурами – I–IV, в той час як *м*-заміщення дозволяє це зробити за допомогою тільки трьох структур I–III. Особливо значний внесок у делокалізацію позитивного заряду вносять структури IV, для яких позитивний заряд розміщується на гетероатомі азоту. Внаслідок цього вони найстійкіші (енергетично найвигідніші) з наведених, тобто саме в структурах на зразок IV замісник бере безпосередню участь у делокалізації позитивного заряду. Атакуючий електрофіл при цьому займає переважно *о*- і *п*-положення.

При розміщенні в бензольному ядрі алкілів з +*I*- і +*M*-ефектами стабілізація σ-комплексу відбувається внаслідок зміщення електронної густини до бензольного ядра завдяки цим ефектам і основна частка делокалізації заряду належить структурам III і V:

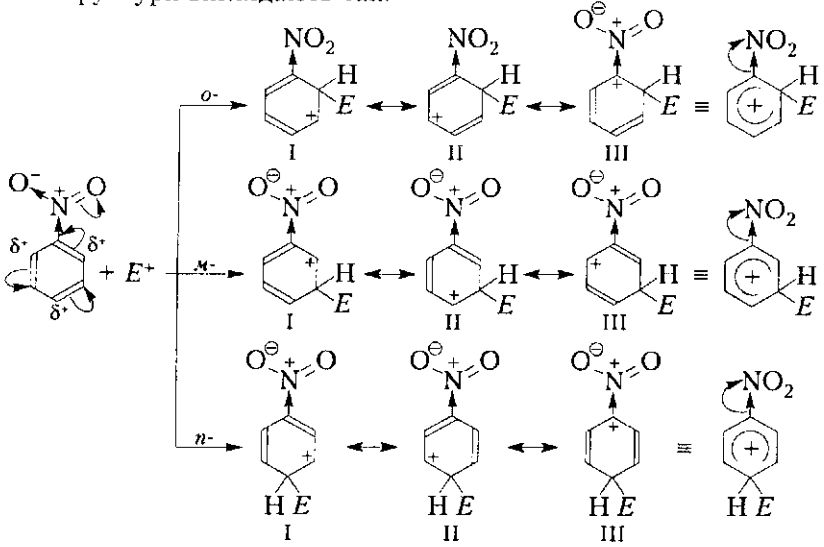


Вважають, що частина позитивного заряду σ-комплексу при гіперкон'югації здатна розосереджуватися на атомах водню алкільної групи. Наявністю надспряження для алкілів частково пояснюється більша швидкість реакції нітрування толуолу порівняно з *трет*-бутилбензолом, приблизно в 1,6 раза. Нагадаємо, що сила дії +*I*-ефекту алкілів має зворотний напрямок (гл. 3.1.2):

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$$

Крім того, необхідно враховувати вплив на реакції $S_E$, особливо для *о*-положення, стеричних перешкод для алкілів на зразок *трет*-бутилу, що в цілому знижує загальну швидкість процесу.

У випадку замісників з −*I*- та −*M*-ефектами, що дезактивують реакції електрофільного заміщення, наприклад для нітробензолу, граничні структури виглядають так:



З наведених σ-комплексів при *о*- і *п*-заміщенні структури III енергетично вкрай невигідні, оскільки позитивні заряди знаходяться на двох суміжних атомах і ймовірність існування такої структури надзвичайно мала. Тоді кількість структур, за допомогою яких відбувається делокалізація позитивного заряду для *о*- і *п*- положень, фактично змен-



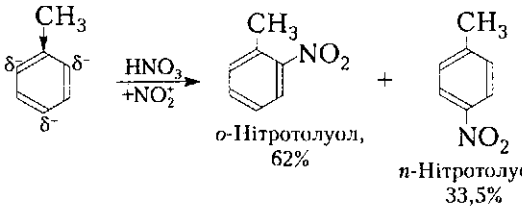
шується до двох (I–II), у той час як для *м*-заміщення вона дорівнює трьом (I–III). Тому при електрофільному заміщенні в основному утворюються *м*-похідні, причому введення електрофілу в *м*-положення проходить з меншою швидкістю, ніж, наприклад, для бензолу внаслідок електроноакцепторного впливу нітрогрупи на стійкість σ-комплексу.

Розглянуті σ-комплекси у вигляді резонансних структур допомагають у кожному конкретному випадку визначити найімовірніший напрямок перебігу реакції електрофільного заміщення, тобто кінцеве утворення *о*- і *п*-ізомерів або переважно *м*-ізомеру.

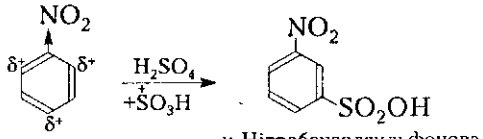
Крім орієнтуючої дії замісників на вихід продуктів реакції також впливають, і в деяких випадках суттєво, природа, активність і концентрація каталізатора, температура, стеричні чинники.

У спрощеному вигляді реакції заміщення для монопохідних бензолу можна звести в принципі до чотирьох основних випадків:

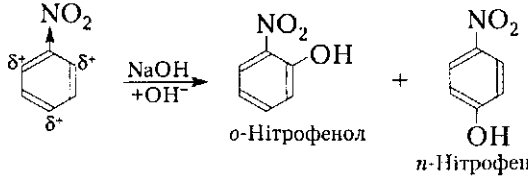
1) *замісник електронодонорний, реагент електрофільний:*



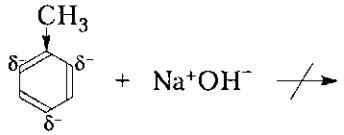

2) *замісник електроноакцепторний, реагент електрофільний:*




3) *замісник електроноакцепторний, реагент нуклеофільний:*




4) *замісник електронодонорний, реагент нуклеофільний:*



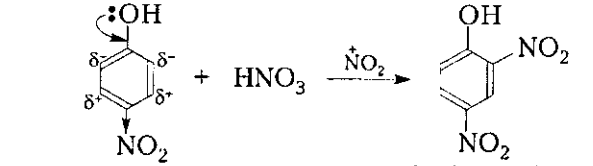
Такі реакції з утворенням проміжного σ-комплексу практично невідомі.

Розглянуті правила орієнтації деякою мірою відносні і вказують лише напрямок реакцій заміщення або співвідношення між *о*-, *м*- і *п*-ізомерами.

Для двозаміщених аренів правила заміщення складніші. При цьому місце вступу третього замісника визначається існуванням *узгодженої орієнтації* (дія електронних ефектів збігається за напрямком і підсилює електронну густину на одних і тих самих атомах вуглецю) або *неузгодженої* (напрямок дії електронних ефектів не збігається). Для визначення виду орієнтації корисно розглядати дію кожного замісника окремо як для монопохідного. Якщо при цьому під впливом замісників знаки ефективних зарядів на атомах вуглецю бензольного кільця збігаються, то орієнтація називається узгодженою, якщо не збігаються – неузгодженою.

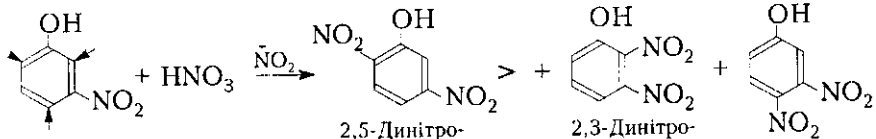
Розглянемо основні закономірності правил орієнтації для двозаміщених аренів.

1. У разі наявності замісників I та II родів узгоджена орієнтація спостерігається при їх розташуванні в *о*- і *п*-положеннях, а неузгоджена – при *м*-положенні. Місце вступу третього замісника при узгодженому варіанті визначити легко, оскільки електронні ефекти існуючих замісників підсилюють один одного. Наприклад, при нітруванні 4-нітрофенолу утворюється переважно 2,4-динітробензол. При цьому гідроксильна група та нітрогрупа синхронно збільшують негативний заряд в *о*-положенні по відношенню до ОН-групи й атакуючий електрофіл $NO_2^+$ заміщує водень переважно в *о*-положенні:



4-Нітрофенол (узгоджена орієнтація) — 2,4-Динітрофенол

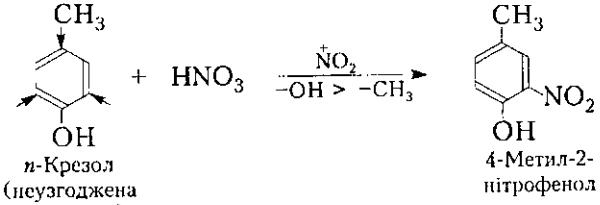
При неузгодженому варіанті місце вступу третього замісника визначається в основному природою електронодонорного замісника I роду, крім випадків, пов'язаних з проявленням орто-ефекту (гл. 30.2(2)). Так, для 3-нітрофенолу дії електронних ефектів не збігаються (протилежні), і при його нітруванні місце вступу електрофілу визначає замісник I роду – ОН-група. Електронодонорний вплив гідроксильної групи активує *о*-положення до взаємодії з електрофілом більшою мірою, ніж *п*-положення, внаслідок чого 2,5-динітрофенолу утворюється більше, ніж інших можливих продуктів нітрування:



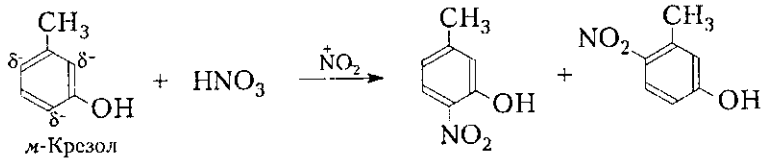
3-Нітрофенол (неузгоджена орієнтація) — 2,5-Динітрофенол — 2,3-Динітрофенол — 3,4-Динітрофенол

2. У випадку двох замісників I роду, розташованих при неузгодженому варіанті орієнтації в *о*- і *п*-положеннях, вступ третього замісника визначається переважно силою електронодонорних замісників, згідно з рядом орієнтуючої сили: $-NH_2 > -OH > -OR > -OCO-R > R- > Hal-$.

Так, у молекулі *п*-крезолу орієнтуюча сила гідроксильної групи переважає слабкі донорні властивості алкілу, і електрофіл направляється переважно в *о*-положення відносно гідроксилу:

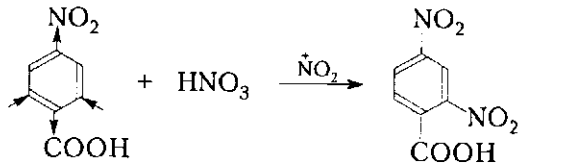


*п*-Крезол (неузгоджена орієнтація) — 4-Метил-2-нітрофенол



*м*-Крезол (узгоджена орієнтація)

3. У випадку двох замісників II роду вони суттєво зменшують електронну густину бензольного ядра, і реакції електрофільного заміщення відбуваються важко, з малою швидкістю. При їх розташуванні в *о*- і *п*-положеннях (неузгоджений варіант) місце вступу нової групи визначається сильнішим за орієнтуючою дією замісником або замісником, що проявляє меншу дезактивуючу дію, згідно з наведеним раніше рядом:



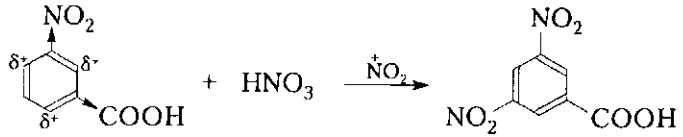

4-Нітробензойна кислота (неузгоджена орієнтація)

2,4-Динітробензойна кислота

$$-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} > -SO_3H > -CN > -NO_2$$

Нагадаємо, що наведений ряд є зворотним до дезактивуючої дії, яка гальмує реакцію, і показує зростання відносної активності замісників у процесах $S_E$. Тому карбоксильна група −COOH менше дезактивує *о*-положення, ніж нітрогрупа.

При розташуванні замісників II роду в *м*-положенні реакція електрофільного заміщення проходить також важко, але орієнтація узгоджена. При цьому утворюються, як правило,продукти симетричного заміщення:

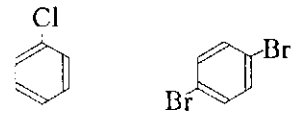



Узгоджена орієнтація

3,5-Динітробензойна кислота

# Глава 29. Галогенопохідні аренів

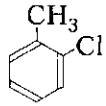
Ароматичні галогенопохідні діляться на дві великі групи: 1) сполуки, галоген яких міститься в бензольному ядрі і 2) сполуки з галогеном у боковому ланцюгу:



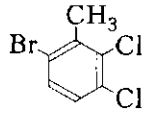

Хлоробензол



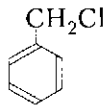

1,4-Дибромобензол (*п*-дибромобензол)



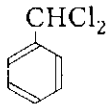

1-Метил-2-хлоробензол (*о*-хлоротолуол)



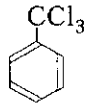

1-Бромо-2-метил-3,4-дихлоробензол



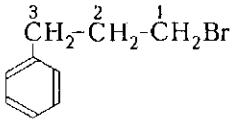

Бензилхлорид




Бензиліденхлорид




Бензилідинхлорид




1-Бромо-3-фенілпропан

Назву галогенопохідних будують за правилами номенклатури IUPAC (поширені також тривіальні назви). Їх ізомерія пов'язана з положенням атома галогену в ядрі або в боковому ланцюгу.

## 29.1. Методи одержання

Залежно від умов проведення процесу існують три основних різновиди одержання галогенопохідних аренів.

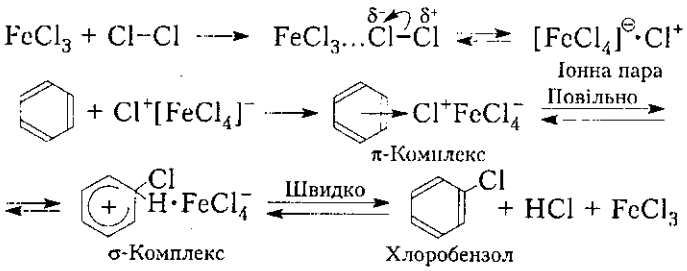
**1. Приєднання галогену до бензольного ядра** розглянуто в гл. 28.5.2.

**2. Заміщення атома водню атомом галогену в бензольному кільці.** Галогенування бензольного ядра – основний метод одержання ароматичних галогенопохідних. Як відомо, реакційна здатність галогенів до взаємодії з алкенами змінюється в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Аналогічно вони взаємодіють і з аренами. Найпоширеніший метод галогенування в промисловості – хлорування, менш поширений – бромування.

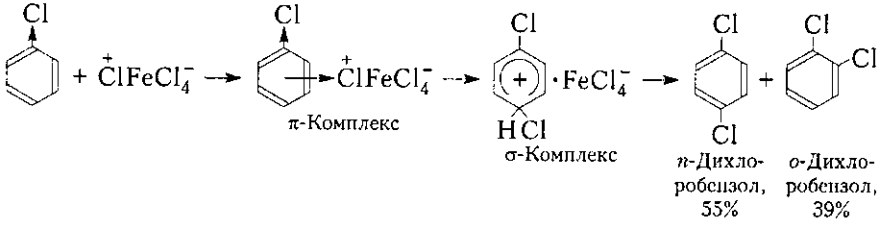
Реакції галогенування проходять за механізмом електрофільного заміщення у присутності як електронно-дефіцитних каталізаторів – кислот Льюїса ($AlBr_3$, $FeCl_3$, $ZnBr_2$), деяких перхлоратів ($AgClO_4$), $I_2$, так і електронодонорних – $H_2O$, діоксан, $CH_3COOH$, піридин, $CS_2$.

Галогенуючими агентами найчастіше використовують $Cl_2$, $Br_2$, гіпогалогеніти (HOBr, HOCl), міжгалогенні сполуки (Cl–I, Cl–Br), галогенаміни RNH–Cl з позитивно поляризованим атомом хлору.

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



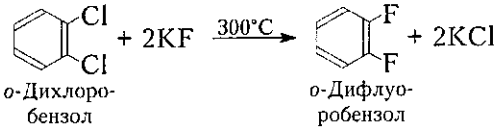

Подальше хлорування відбувається важко внаслідок дезактивуючого впливу присутнього хлору. Останній знижує електронну густину, особливо в *о*-положенні, внаслідок чого утруднюється утворення π- і σ-комплексів і гальмується швидкість процесу в цілому:




У випадку флуору пряма дія галогену на арени практично не застосовується внаслідок значного теплового ефекту реакції (гл. 10.3.1(2)). При цьому відбувається приєднання флуору до бензольного кільця з утворенням перфлуороциклоалканів і одночасно розщеплюється зв'язок С–С кільця з утворенням флуоралканів. З препаративною метою для одержання флуоробензолу застосовують розведення флуору інертним азотом (температура в межах від –15 до –75°С, розчинник ацетонітрил).

Як правило, ароматичні флуоропохідні добувають за допомогою діазосполук (гл. 33.2.1) або шляхом заміщення хлору флуором (гл. 9.4.1.1 і 13.1.1):






Даним методом можна синтезувати гексафлуоробензол з гексахлоробензолу.

При йодуванні мала реакційна здатність йоду викликає необхідність застосування таких умов реакції, які зміщували б рівновагу процесу в бік одержання йодарену. Тому йодування ароматичних вуглеводнів проводять у присутності окисників на зразок $H_2SO_4$, $HNO_3$, $H_2O_2$, HgO тощо для зв'язування сильного відновника HI, який здатний відновлювати йодобензол до бензолу. Утворення електрофілу $I^+$ можна уявити так:

$$I_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons I^+ + HSO_4^- + HI$$

$$2HI + HNO_3 \xrightarrow{\text{Зв'язування HI}} I_2 + H_2O + HNO_2$$

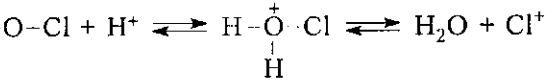
Найактивнішим галогенуючим агентом вважають перхлорати хлору і брому:




При застосуванні міжгалогенних сполук утворення електрофілу відбувається з того атома галогену, електронегативність якого менша, наприклад:

$$Cl\text{–}Br \rightleftharpoons Cl^- + Br^+ \quad \text{або} \quad Cl\text{–}I \rightleftharpoons Cl^- + I^+$$

Для гіпогалогенітів виникнення електрофілів спостерігається лише в присутності протонних кислот:

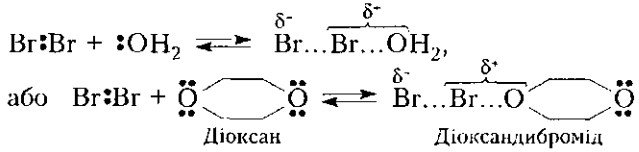



Вважають також, що електрофіл може бути у вигляді сильно поляризованого комплексу $H_2O^+\text{–}Cl$, оскільки прямого доказу існування $Cl^+$ або $Br^+$ у вигляді катіонів поки немає.

На перебіг реакції галогенування впливає активність каталізаторів. Так, кислоти Льюїса за активуючою дією при бромуванні розташовуються в ряд (Б. Тронов): $FeBr_3 > AlBr_3 > ZnBr_2 > SbBr_3 > CuBr_2 > > PBr_3$.

У випадку електронодонорних (нуклеофільних) каталізаторів утворення електрофільного галогену проходить завдяки поляризації зв'язку молекули галогену під дією нуклеофілу. При цьому електрофільний

галоген характеризується розосередженим зарядом, певними розмірами, і тому його активність менша, ніж електрофілу, одержаного у присутності кислоти Льюїса:



Загалом реакційна здатність галогенів змінюється у певних межах залежно від полярності розчинників (нітробензол, ацетонітрил, диметилсульфоксид) і поляризуючої дії каталізатора. Наприклад, для реакції бромування або хлорування в одному розчиннику існує ряд зменшення реакційної здатності галогенів у присутності: $Br_2 + AgClO_4 > Br_2 + FeBr_3 > Br_2 + AlBr_3 > Br_2 + ZnBr_2 > Br_2 + CuBr_2 > Br_2 + PBr_3 > Br_2 + CS_2 > Br_2 + CH_3COOH > Br_2 + H_2O \approx Br_2 +$ діоксан.

**3. Заміщення атома водню атомом галогену в бічному ланцюгу.** У боковий ланцюг атом галогену вводять при нагріванні в присутності радикальних ініціаторів або під дією опромінювання за механізмом радикального заміщення. Наприклад, хлорування толуолу виглядає так:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5{-}CCl_3$$

Механізм цієї реакції полягає в перетвореннях:

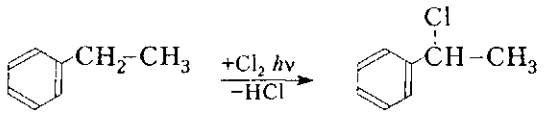
$$Cl_2 \xrightarrow[T°C]{h\nu} Cl_2^* \quad \text{(збуджений стан)}$$

$$Cl_2^* \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

$$C_6H_5{-}CH_3 + \dot{Cl} \longrightarrow \underset{\text{Бензил-радикал}}{C_6H_5{-}\dot{C}H_2} + HCl$$

$$C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl + \dot{Cl} \quad \text{тощо}$$

Перебігу такої реакції сприяють легкість утворення і велика стійкість бензильного радикала завдяки $\pi$-$p$-спряженню неспареного вільного електрона з $\pi$-зв'язками бензольного кільця (гл. 5.1.3). Тому при галогенуванні аренів з більшими за метильний бічними ланцюгами атака реагентом у першу чергу відбувається в $\alpha$-положенні до бензольного кільця з одержанням стійких радикалів бензильного типу:



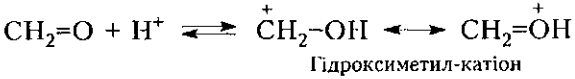
Метилфенілхлорометан, або $\alpha$-хлоретилбензол



Введення атома галогену можливе також за допомогою реакції хлорометилювання при обробці арену формальдегідом і хлороводнем у присутності кислот Льюїса (*реакція Г. Блана*, 1923 р.):

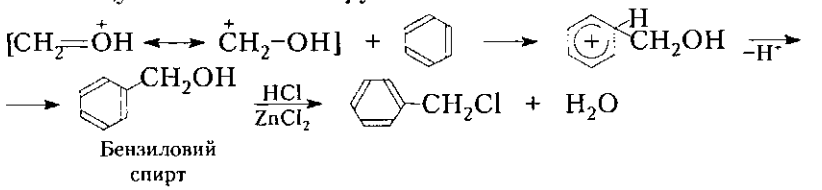
$$C_6H_6 + CH_2{=}O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5{-}CH_2Cl + H_2O$$

Реакція відбувається через стадію утворення бензилового спирту, електрофільним реагентом при цьому вважають гідроксиметил-катіон, який одержують за реакцією:



Гідроксиметил-катіон

На другому етапі процесу гідроксильна група бензилового спирту легко заміщується атомом хлору:



Бензиловий спирт

Аналогічно проводять бромометилювання, йодометилювання і флуорометилювання.

## 29.2. Фізичні і хімічні властивості

Галогенопохідні аренів – рідини або кристалічні речовини, практично нерозчинні у воді. Значення дипольних моментів $\mu$ галогенаренів свідчать, що вони, подібно до галогеналкенів, менш полярні, ніж галогеналкани, внаслідок протилежного проявлення взаємодії $n$-електронів галогену з $\pi$-зв'язками (+$M$-ефект) і негативного $I$-ефекту галогену:

| | $\mu$, D | | $\mu$, D |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5Cl$ | 1,56 | $CH_3Cl$ | 1,83 |
| $C_6H_5Br$ | 1,53 | $CH_3Br$ | 1,79 |
| $C_6H_5I$ | 1,30 | $CH_3I$ | 1,60 |

Це приводить до укорочення довжини зв'язку C–Hal, наприклад від 0,177 нм у $CH_3{-}Cl$ до 0,170 нм у $C_6H_5{-}Cl$.

### 29.2.1. Реакції нуклеофільного заміщення

Унаслідок протилежного напрямку дії електронних ефектів атом галогену в бензольному ядрі реакційно неактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції *іпсо*-заміщення, особливо при взаємодії з

нуклеофільними реагентами. Так, за нормальних умов хлоробензол не взаємодіє з такими нуклеофільними реагентами, як $Na^+OH^-$, алкоголяти $RO^-Na^+$, а також з аміаком $NH_3$ та його похідними, ціанідами $K^+CN^-$ тощо. Це пояснюється енергетичною невигідністю утворення відповідного проміжного циклопентадієнатного аніона:



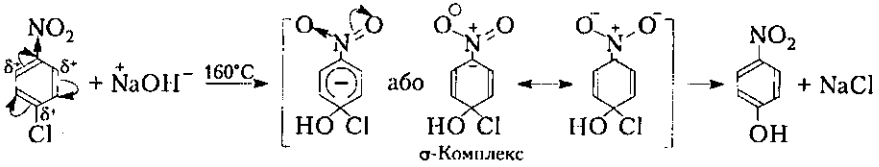
Тільки створюючи досить жорсткі умови процесу в присутності солей купруму (I) або металічної міді під тиском, можна реалізувати нуклеофільне заміщення, що використовують у промисловості для одержання фенолу та аніліну:

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[Cu]{250^\circ C} C_6H_5OH + NaCl$$

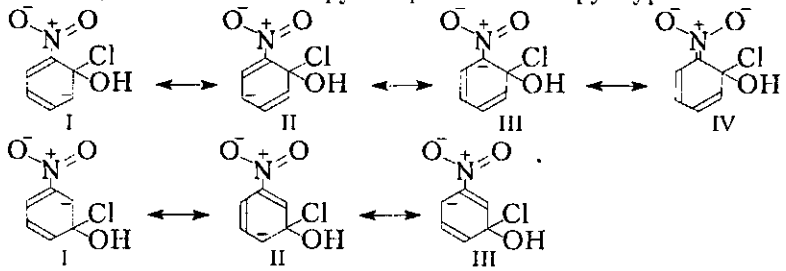
$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[Cu]{200^\circ C} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

Роль мідного каталізатора остаточно ще не з'ясована, але найімовірніше, він зменшує електронну густину на атомі вуглецю, який сполучений з галогеном, при його взаємодії з бензольним кільцем.

Здатність галогенаренів до реакції $S_N$ помітно зростає у разі розташування в *о*- або *п*-положенні відносно галогену сильних електроноакцепторних груп на зразок $-NO_2$ або $-CN$ (гл. 28.5.1), які завдяки своїм $-I$- та $-M$-ефектам підсилюють позитивний заряд на атомі вуглецю C–Cl-зв'язку і полегшують тим самим атаку його нуклеофільним реагентом:



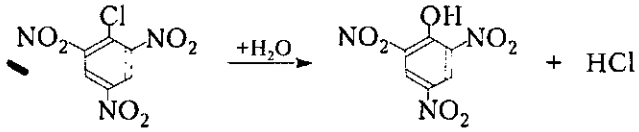

При *м*-положенні акцепторної групи до атома галогену електроноакцепторна нітрогрупа не здатна ефективно делокалізувати негативний заряд за допомогою свого $-M$-ефекту на відміну від випадку їх *о*- і *п*-положень, що наочно ілюструють резонансні структури:





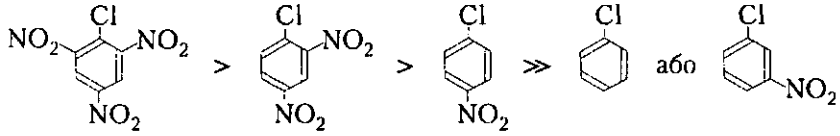

Порівнюючи їх між собою, спостерігаємо, що для *м*-ізомеру загальна кількість можливих структур менша: відсутня структура IV для *о*-ізомеру, внесок якої у стабілізацію σ-комплексу значний завдяки розміщенню негативного заряду на атомах кисню нітрогрупи.

У міру зростання кількості акцепторних груп у бензольному ядрі здатність галогену до *ipso*-заміщення збільшується, 2,4,6-тринітрохлоробензол практично при кімнатній температурі утворює 2,4,6-тринітрофенол:

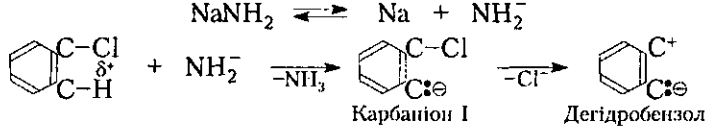



2,4,6-Тринітрохлоробензол — 2,4,6-Тринітрофенол

Здатність сполук даного виду до реакцій нуклеофільного заміщення галогену змінюється таким чином:

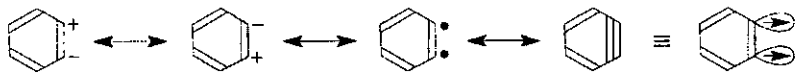



Розглянуті досі реакції $S_N$ галогену відбувалися за механізмом приєднання – відщеплення через стадію σ-комплексу. Але для галогенаренів реакції нуклеофільного заміщення можуть проходити за іншим механізмом відщеплення – приєднання, так званим *ариновим механізмом* (арин – це ареи з одним потрійним зв'язком) через стадію утворення інтермедіату *дегідробензолу*. Ариновий механізм реалізується для неактивованих ніякими каталізаторами галогенів у присутності сильних основ (амідів лужних металів $Na^+NH_2^-$ в рідкому $NH_3$, літійалкілів $R^-Li^+$ ). Так, з хлоробензолу добувають анілін за такою схемою. Під дією сильної основи ($NH_2^-$) від молекули хлоробензолу з *о*-положення відщеплюється активований протон з утворенням карбаніона I, який дуже швидко відщеплює аніон хлору. При цьому виникає специфічна електронейтральна частинка, яка називається дегідробензолом:



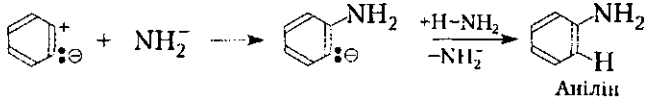

Карбаніон I — Дегідробензол

Структура дегідробензолу може бути наведена у вигляді набору резонансних структур:



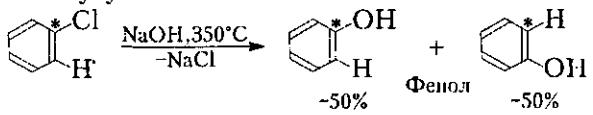
Припускають, що в структурі з потрійним зв'язком *p*-орбіталі, які утворюють третій зв'язок (π-зв'язок), не перекриваються з *p*-орбіталями бензольного кільця. Вони розташовані в тій самій площині, що і бензольне кільце, і між собою взаємодіють слабо.

Одержаний дегідробензол дуже швидко приєднує нуклеофіл до будь-якого з двох атомів вуглецю потрійного зв'язку з утворенням проміжного, наприклад, амід-аніона:



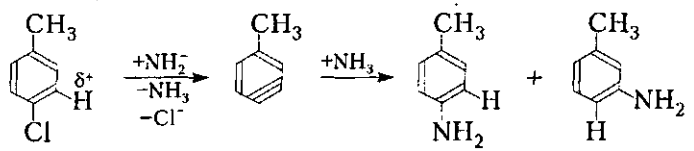

Анілін

Рівноцінність атомів вуглецю потрійного зв'язку в дегідробензолі доведена за допомогою "міченого" ізотопом $^{14}C^*$ хлоробензолу, на який діяли розчином лугу:




При цьому отримали фенол, 50% якого мали зв'язок ізотопний вуглець – кисень (C*–OH), а 50% – гідроксильну групу в *о*-положенні до ізотопного вуглецю.

У разі наявності в бензольному кільці крім галогену другого замісника співвідношення продуктів нуклеофільного заміщення галогену за ариновим механізмом відщеплення – приєднання може бути різним. Це пояснюється тим, що електронна густина дегідробензольної структури під впливом другого замісника несиметрична і внаслідок цього ймовірність атаки нуклеофілом атомів вуглецю потрійного зв'язку різна. Так, при амінуванні *п*-хлоротолуолу поряд з *п*-толіламіном утворюється *м*-толіламін, причому в більшій кількості, ніж 50%:

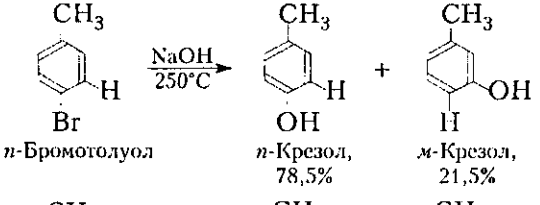



*п*-Толіламін, 38%  *м*-Толіламін, 62%

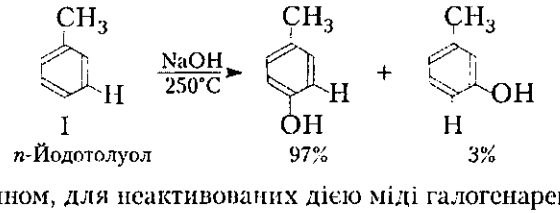
Перевага *м*-ізомеру над *п*-ізомером може бути пояснена електронодонорним впливом метильної групи на потрійний зв'язок і внаслідок цього більшим позитивним зарядом на вуглеці в *м*-положенні.



Для *бромо-* та йодопохідних аренів реакції $S_N$ за ариновим механізмом відбуваються меншою мірою. Це пов'язано з тим, що $-I$-ефект брому та йоду слабкіший, ніж хлору, внаслідок чого вони проявляють менший вплив на активацію атому водню в о-положенні, наприклад:



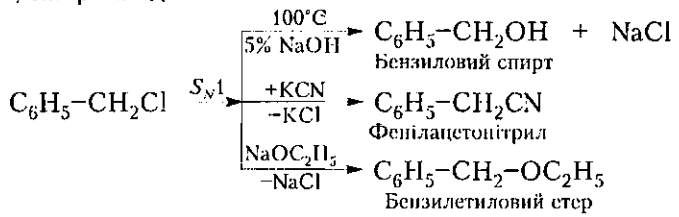

*п*-Бромотолуол  *п*-Крезол, 78,5%  *м*-Крезол, 21,5%



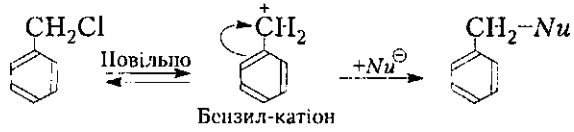

*п*-Йодотолуол  97%  3%

Таким чином, для неактивованих дією міді галогенаренів у присутності сильних основ або при високих температурах (350°C) нуклеофільне заміщення галогенів проходить, як правило, за ариновим механізмом. Але з певною ймовірністю допускають, що перебіг реакції $S_N$ для неактивованих галогенаренів при високих температурах відбувається одночасно за двома різними механізмами.

Реакції нуклеофільного заміщення для ароматичних галогенопохідних з галогеном у бічному ланцюгу в а-положенні до бензольного кільця проходять за механізмом $S_N1$ і набагато легше, ніж для арилгалогенідів, наприклад:




Легкість перебігу таких реакцій, як було зазначено, пов'язана з малою енергією активації, що необхідна для утворення високостабільного бензильного карбокатіона:

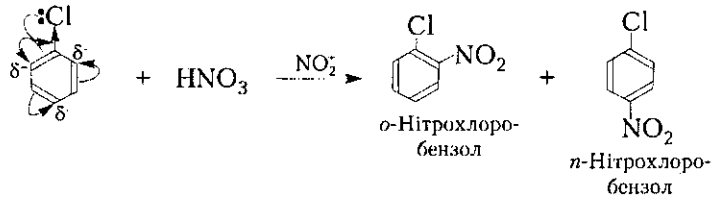



Бензил-катіон

Стійкість бензильного карбокатіона зумовлена π-*p*-спряженням вільної *p*-АО атома вуглецю бічного ланцюга з π-зв'язками бензолу (гл. 3.2.2 і 5.1.1). Висока реакційна здатність хлору в бензилхлориді використовується для реакцій бензилювання – введення в структуру будь-яких молекул бензильної $C_6H_5CH_2$-групи.

### 29.2.2. Реакції електрофільного заміщення

До реакцій електрофільного заміщення галогенаренів відносяться реакції заміщення атомів водню бензольного кільця. Згідно з правилами орієнтації галогени є дезактивуючими замісниками, які утруднюють електрофільне заміщення і направляють атакуючий електрофіл переважно в *o*- і *n*- положення (гл. 28.7). Вплив галогенів у бензольному ядрі на перебіг електрофільного заміщення можна оцінити за допомогою мононітрування арилгалогенідів (табл.29.1) або хлоробензолу:




Збільшення кількості *o*-ізомеру при нітруванні йодобензолу порівняно з хлоробензолом пояснюється більшим впливом $-I$-ефекту хлору, ніж йоду. Отже, атом хлору у першу чергу дезактивує *o*-положення.

З галогенаренів найбільшу реакційну здатність до реакцій електрофільного заміщення проявляють флуоро- та йодобензоли. Якщо прийняти реакційну здатність бензолу до цієї реакції умовно за одиницю, то для галогенаренів вона буде складати відповідно: для $C_6H_5I$ – 0,22, $C_6H_5F$ – 0,16, $C_6H_5Cl$ – 0,033 і $C_6H_5Br$ – 0,030. Наведені значення переконливо підтверджують дезактивуючу дію галогенів у

Таблиця 29.1. **Вихід мононітропохідних галогенаренів**

| Сполука | Кількість нітропохідних, % | | |
|---|---|---|---|
| | *o*-ізомер | *м*-ізомер | *n*-ізомер |
| $C_6H_5Cl$ | 29,3 | 0,9 | 69,5 |
| $C_6H_5Br$ | 36,5 | 1,2 | 62,3 |
| $C_6H_5I$ | 37,9 | 2,1 | 60,0 |



реакціях електрофільного заміщення. Менший дезактивуючий вплив флуору та йоду пояснюють: для флуоробензолу тим, що флуор при реакції проявляє найбільший з галогенів позитивний *M*-ефект унаслідок утворення *p*-π-спряження між 2*p*-електронами флуору і π-електронами бензольного кільця (електронами одного енергетичного рівня з однаковими розмірами, а значить з однаковою енергією); для йодобензолу тим, що дезактивуючий вплив йоду на бензольне ядро унаслідок незначного $-I$-ефекту менший порівняно з хлором і бромом.

### 29.2.3. Інші реакції галогенаренів

До інших найважливіших реакцій галогенаренів відносяться процеси металування. Так, при їх взаємодії з магнієм у тетрагідрофурані або діетиловому етері утворюються реактиви Гриньяра:

$$C_6H_5Cl + Mg \xrightarrow{ТГФ} \underset{\text{Фенілмагнійхлорид}}{C_6H_5MgCl}$$

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{Етер} \underset{\text{Фенілмагнійбромід}}{C_6H_5MgBr}$$

Літій з галогенаренами в середовищі етеру або вуглеводнів дає високореакційний фенілліті́й:

$$C_6H_5Br + 2Li \longrightarrow C_6H_5Li + LiBr$$

Аналогічно одержують фенілнатрій. Такі сполуки є проміжними речовинами в реакціях Вюрца – Фіттіга (гл. 28.3(4)) і сприяють утворенню побічних продуктів:

$$C_6H_5Br + Na \longrightarrow NaBr + C_6H_5^{\bullet}$$

$$C_6H_5^{\bullet} + Na \longrightarrow C_6H_5Na$$

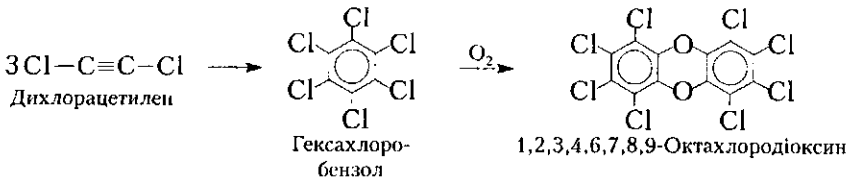
$$C_6H_5Na + C_6H_5Br \longrightarrow NaBr + C_6H_5{-}C_6H_5$$

Актуальною є проблема охорони навколишнього середовища від органічних сполук, що містять галогени, особливо хлор. Так, продукти хлорування фенолу, наприклад 2,4-дихлорофенол (гербіцид 2,4-Д) або хлораніл, застосовуються як гербіциди, напівпродукти і виробляються у великих кількостях. Необхідно пам'ятати, що такі продукти хлорування фенолу загрожують забрудненням довкілля, оскільки здатні в певних умовах утворювати вкрай токсичні сполуки – діоксини.

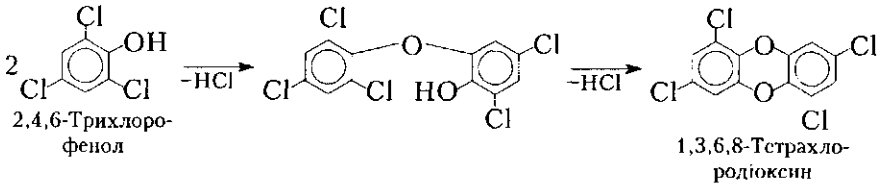
Діоксини небезпечні тим, що виникають за різних умов (при кімнатній і вищих температурах, в лужному і кислому середовищі, при опромінюванні) з хлорованих фенолів або нехлорованих феполів і

хлору, а також з продуктів піролізу дихлоретану, трихлоретилену, полівінілхлориду.

Наприклад, дихлорацетилен, що може утворюватись при нагріванні трихлоретилену (поширений розчинник у хімчистці), легко тримеризується до гексахлоробензолу. Останній на повітрі димеризується до відповідного діоксину:




Інший шлях утворення діоксинів з трихлорофенолу:

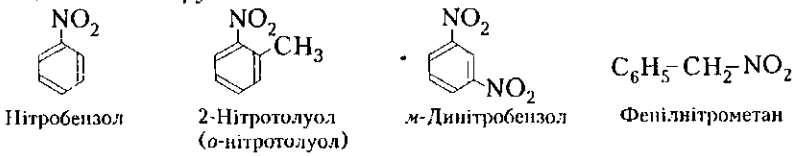



Опинившись у воді, діоксини поширюються в природі і врешті-решт попадають до організму людини. Вони знижують імунітет до вірусних захворювань і негативно впливають на генетичні властивості людини.

Тому вкрай важливо при добуванні органічних хлоропохідних, особливо ароматичних, контролювати існуючі технології на всіх етапах процесу аж до одержання кінцевих продуктів та утилізації відходів виробництва.

# Глава 30. Нітропохідні аренів

Аналогічно галогенопохідним нітроарени поділяються на сполуки з нітрогрупою в ароматичному ядрі і бічному ланцюгу. Назва нітроаренів утворюється шляхом додавання префікса *нітро-* до назви ароматичної сполуки. Часто застосовують раціональні назви з позначенням інших функціональних груп:

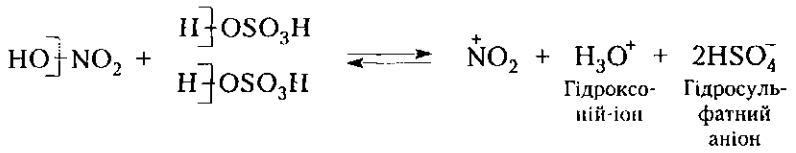



Будову нітрогрупи розглянуто в гл. 18.2.

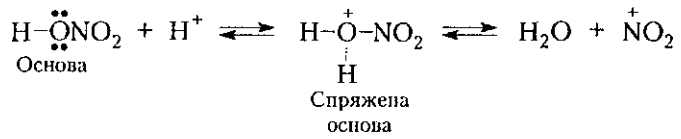
## 30.1. Методи одержання

**1. Пряме нітрування аренів.** Реакція нітрування належить до реакцій електрофільного заміщення (гл. 28.5.1(3)). Для її проведення використовують переважно нітруючу суміш нітратної та сульфатної кислот. При цьому процес сульфування практично не відбувається, оскільки швидкість нітрування приблизно в 1000 разів більша, ніж сульфування.

Утворення електрофілу – катіона нітронію $\overset{+}{N}O_2$ може бути подано таким чином:




Припускають, що нітроній-катіон може виникати з протонованої нітратної кислоти, оскільки для неї характерні слабкі амфотерні властивості, хоча не такі явні, як для амфотерних сполук $Zn(OH)_2$ або $Al(OH)_3$:




Доказом існування нітроній-катіона служать найефективніші нітруючі агенти, що застосовуються у вигляді солей на зразок перхлорату нітронію $^+NO_2 \cdot ClO_4^-$ або тетрафлуороборату нітронію $^+NO_2 \cdot BF_4^-$. Останній утворюється за реакцією:

$$N_2O_5 + 2HF + 2BF_3 \rightleftharpoons 2\overset{+}{N}O_2 \cdot BF_4^- + H_2O$$

Названі солі нітронію були виділені та ідентифіковані методом спектроскопії КР (смуга при 1400 $см^{-1}$), за допомогою кріоскопії (визначення температури замерзання) та рентгеноструктурного аналізу. Крім того, на користь існування катіона нітронію свідчить те, що електропровідність нітруючої суміші в умовах електролізу значно вища, ніж електропровідність окремо взятих $HNO_3$ і $H_2SO_4$.

Нітроній-катіон має лінійну будову (рис. 30.1). Два його σ-зв'язки N–O розміщені лінійно, а два π-зв'язки N–O розміщені у взаємно перпендикулярних площинах.

Енергетична стабільність катіона нітронію виникає внаслідок часткової взаємодії неподілених пар електронів атомів кисню з вакантною *p*-орбіталлю атома азоту.

Процес нітрування бензолу починається з виникнення π-комплексу, який повільно перетворюється в σ-комплекс:




Енергетична діаграма реакції нітрування (рис. 30.2) свідчить, що основною стадією цього процесу є виникнення σ-комплексу з енергією активації $\Delta G^{\neq}_1$. Далі σ-комплекс легко перетворюється в нітробензол з незначною енергією активації $\Delta G^{\neq}_2$.

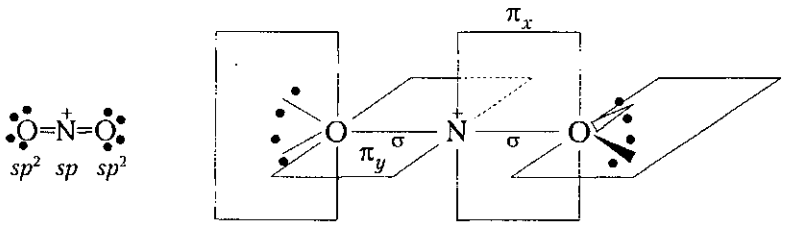



Рис. 30.1. Будова нітроній-катіона.



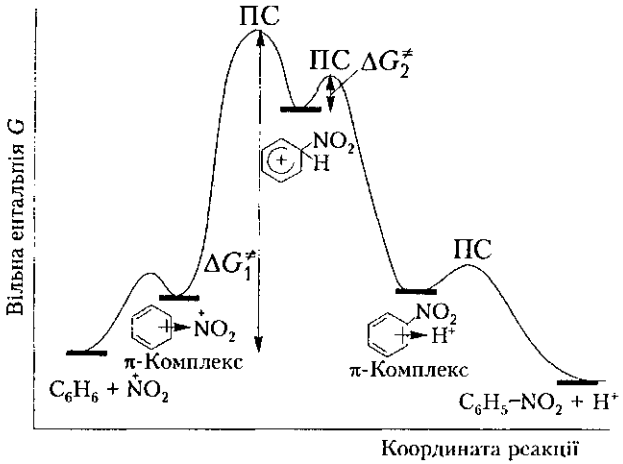
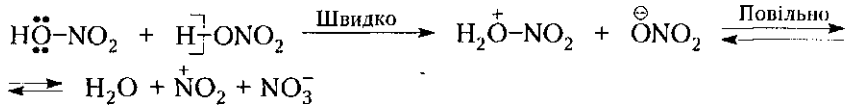


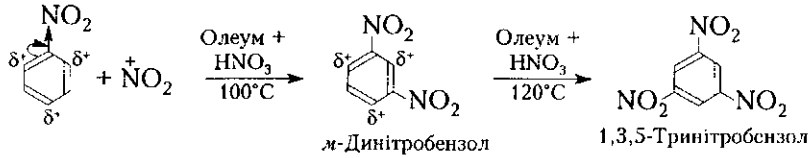

Рис. 30.2. Енергетична діаграма реакції нітрування бензолу.

Замість нітруючої суміші застосовують суміш нітратів на зразок $KNO_3$ або $NaNO_3$ з концентрованою сульфатною кислотою. Це дозволяє звести до мінімуму кількість води в реакційному середовищі, яка зменшує концентрацію нітруючого агента $(NO_2)^+$.

Ефективним нітруючим агентом є також концентрована нітратна кислота (100%). Вважають, що для безводної $HNO_3$ нітроній-катіон утворюється у результаті рівноважних реакцій:




Безводну нітратну кислоту в суміші з олеумом як ефективний нітруючий агент застосовують при необхідності введення другої нітрогрупи до бензольного кільця, яке вже дезактивоване першою нітрогрупою:




Для введення третьої нітрогрупи умови реакції повинні бути ще жорсткішими, і вона потребує тривалого часу. Часто для цього використовують солі нітронію на зразок тетрафлуороборату нітронію, що дозволяє знизити температуру реакції до кімнатної, навіть при одержанні тринітробензолу.

З інших нітруючих агентів, які застосовуються в органічному синтезі, слід згадати суміші концентрованої сульфатної кислоти з ацетилнітратом $CH_3-CO-ONO_2$ або алкілнітратами на зразок етилнітрату $C_2H_5-ONO_2$:

$$\underset{\text{Етилнітрат}}{C_2H_5ONO_2} + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O_2 + H_3\overset{+}{O} + 2HSO_4^- + \underset{\text{Етилсульфат}}{C_2H_5OSO_2OH}$$

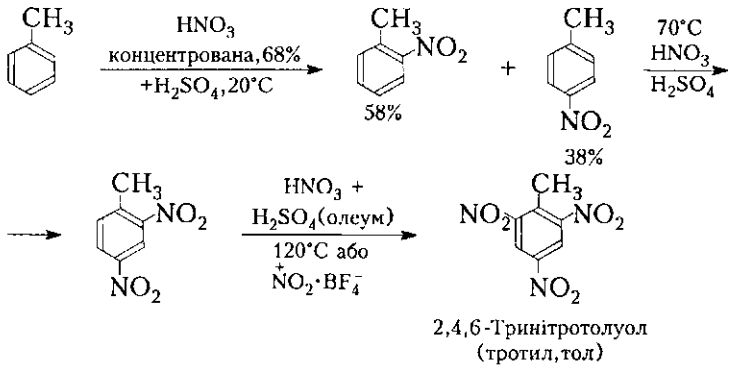
За умов відсутності сульфатної кислоти ацетилнітрати перетворюються в м'які нітруючі агенти.

Відомі нітруючі агенти можна розташувати в ряд за зменшенням їх реакційної здатності:

$$N_2O_5 + BF_3 \text{ або } + H_2SO_4 > \overset{+}{N}O_2\cdot BF_4^- > \underset{100\%}{HNO_3} + H_2SO_4 > \underset{\text{Олеум}}{KNO_3 + H_2SO_4} > \underset{\text{Концентрована}}{HNO_3} + H_2SO_4 > \underset{100\%}{HNO_3} > CH_3-C(=O)-ONO_2 > C_2H_5ONO_2$$

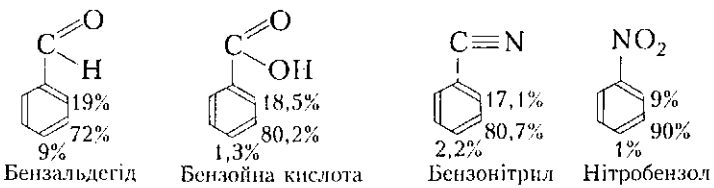
Гомологи бензолу нітруються набагато легше, ніж бензол, унаслідок активуючого впливу електронодонорних алкільних замісників. При цьому найбільший активуючий вплив проявляє $CH_3$-група завдяки її здатності брати участь у σ-π-спряженні (гіперкон'югації) і мінімальним стеричним перешкодам для реагенту.

Згідно з правилами орієнтації вступ $NO_2$-групи до моноалкілзаміщених бензолу відбувається переважно в *о-* і *п*-положеннях, наприклад:




Нітрування монопохідних бензолу з електроноакцепторними замісниками II роду проходить з суттєво сповільненою швидкістю порівняно з нітруванням бензолу. Приблизний вихід всіх можливих ізомерів, серед яких переважають *м*-ізомери, такий:

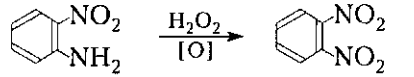




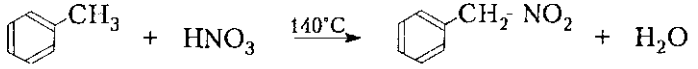

Утворення *о*-ізомеру в значній кількості всупереч правилам орієнтації пояснюється проявленням *орто-ефекту*, про що буде сказано далі.

Нітрування таких похідних бензолу, як феноли, ароматичні аміни, галогенарени тощо, розглянуто у відповідних розділах.

**2. Окиснення аренамінів.** Аміногрупа $-NH_2$ здатна окиснюватися до нітрогрупи під дією окисників, які при цьому не повинні діяти на бензольне ядро. Окиснення аренамінів використовують для утворення *о*-динітроаренів, синтез яких прямим нітруванням неможливий унаслідок дезактивуючої дії $NO_2$-групи в *о*-положенні:




**3. Нітрування бічного ланцюга аренів.** Нітрування бічного ланцюга гомологів бензолу проходить за умов реакції М. Коновалова (розведена нітратна кислота, 10–14%) (гл. 9.4.1.2):




Реакція нітрування алкільної складової арену відбувається за механізмом радикального заміщення $S_R$ (гл. 9.4.1.2):

$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftharpoons 2\dot{N}O_2 + H_2O$$
$$C_6H_5-CH_3 + \dot{N}O_2 \rightleftharpoons C_6H_5\dot{C}H_2 + HNO_2$$
$$C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{N}O_2 \rightleftharpoons C_6H_5-CH_2NO_2$$

Препаративним методом синтезу нітропохідних з $NO_2$-групою в бічному ланцюгу є реакція В. Мейєра (гл. 13.1.3.1 і 18.1(2)):

$$C_6H_5CH_2Br + AgNO_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2NO_2 + AgBr$$

## 30.2. Фізичні і хімічні властивості

Мононітроарени – сильнополярні рідкі або кристалічні речовини, мають запах мигдалю і дуже отруйні, у воді не розчиняються. Ди- та полінітроарени, як правило, кристалічні речовини.

Присутність семіполярного зв'язку в нітрогрупі зумовлює значні дипольні моменти нітросполук, більші (4,0–6,0 D), ніж нітроалканів (3,5–4,0 D). Унаслідок цього вони мають вищі температури кипіння і топлення порівняно з нітроалканами.

Нітроарени інтенсивно поглинають в ультрафіолетовій частині спектра при 250 нм і менш інтенсивно при 275 і 340 нм. Перші два максимуми поглинання відносяться до $\pi$-$\pi^*$-переходу подвійного зв'язку відповідно бензолу і нітрогрупи, а третій – до $n\rightarrow\pi^*$-переходу в нітрогрупі.

ІЧ- і ПМР-спектроскопічні характеристики нітроаренів у цілому подібні до відповідних властивостей нітроалканів (гл. 18.2).

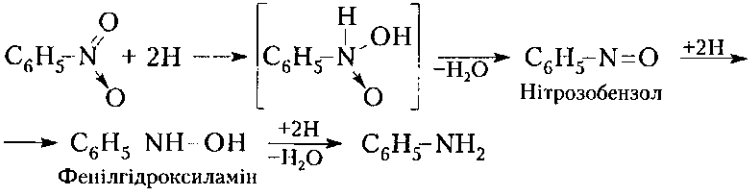
**1. Реакції відновлення нітрогруп.** Відновлення нітроаренів, у першу чергу нітробензолу, до амінів – одна з їх найважливіших реакцій. Вперше відновлення нітробензолу до аніліну сірководнем було здійснено М. Зініним 1842 р.:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S \xrightarrow{50^\circ C} C_6H_5NH_2 + 3S + 2H_2O$$

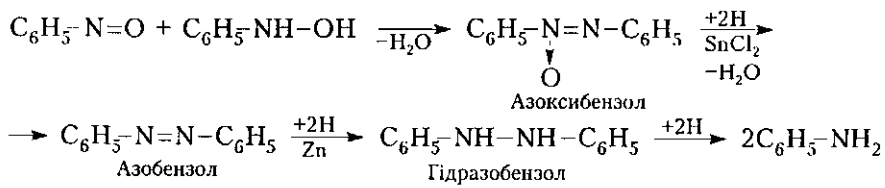
Тепер існує значна кількість відновників як промислового, так і препаративного призначення (гл. 32.1).

Механізм цієї реакції у присутності хімічних відновників або електрохімічним методом складний, багатоступінчастий і залежить у першу чергу від pH середовища і природи відновника (Ф. Габер, 1930 р.).

Для кислого та нейтрального середовища (pH ≤ 7) процес починається з приєднання водню до нітрогрупи та утворення нітрозобензолу, який далі відновлюється до аніліну через стадію одержання фенілгідроксиламіну:

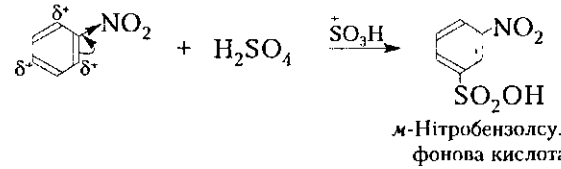



Для лужного середовища (pH > 7) процес починається аналогічно попередньому з одержанням нітрозобензолу і фенілгідроксиламіну, які взаємодіють між собою, утворюючи азоксибензол. Останній далі послідовно відновлюється до аніліну з виникненням ряду проміжних сполук:





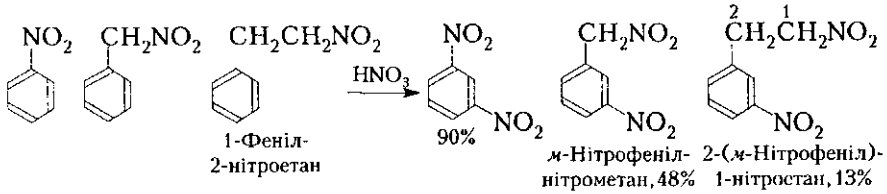

**2. Реакції електрофільного заміщення.** Згідно з правилами орієнтації нітрогрупа, як електроноакцепторний замісник, дезактивує процес і утруднює вступ нового електрофілу, направляючи його переважно в *м*-положення (гл. 28.7). Тому при сульфуванні нітробензолу утворюється, як правило, *м*-нітробензолсульфонова кислота:



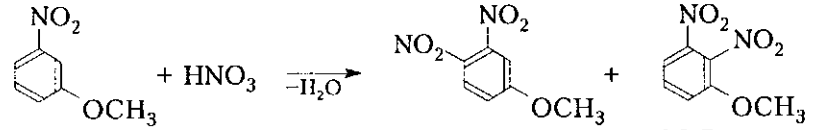

*м*-Нітробензолсульфонова кислота

Аналогічно проходить процес добування *м*-динітробензолу з нітробензолу, який розглянуто раніше.

Дезактивуюча сила нітрогрупи залежно від місця її розташування відносно ароматичного ядра проявляє чіткий затухаючий характер. З віддаленням нітрогрупи від ядра її вплив на місце вступу нового замісника суттєво слабне. Так, при мононітруванні нижченаведених сполук кількість *м*-ізомеру порівняно з нітробензолом зменшується таким чином:




*Поняття про орто-ефект.* Цікавим випадком при електрофільному заміщенні дипохідних аренів є орто-ефект, який не підпорядковується основним правилам орієнтації для двозаміщених аренів (гл. 28.7). Згідно з орто-ефектом при розміщенні електроноакцепторного замісника (II роду) в *м*-положенні по відношенню до електронодонорного (I роду), тобто у випадку неузгодженої орієнтації, вступ третього електрофілу практично завжди відбувається в *о*-положенні до цього електроноакцепторного замісника (II роду). Так, при нітруванні *м*-метоксинітробензолу утворюється суміш приблизно однакової кількості речовин, де $NO_2$-група, що вступає, розміщена в *о*-положенні по відношенню до нітрогрупи-замісника:

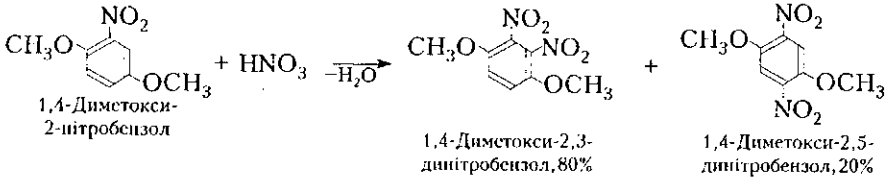



*м*-Метоксинітробензол (неузгоджена орієнтація)

3,4-Динітрометоксибензол, 41%

2,3-Динітрометоксибензол, 51%

При нітруванні 1,4-диметокси-2-нітробензолу основним продуктом реакції є 1,4-диметокси-2,3-динітробензол, в якому друга нітрогрупа розміщується між першою і метоксильною групами замісників. При цьому у більшості випадків, які не підпорядковуються орто-ефекту, вступ третього замісника між двох існуючих не відбувається внаслідок стеричних перешкод:

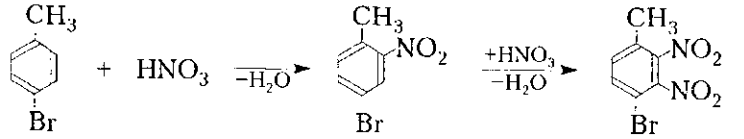



1,4-Диметокси-2-нітробензол

1,4-Диметокси-2,3-динітробензол, 80%

1,4-Диметокси-2,5-динітробензол, 20%

Існування орто-ефекту підтверджує і така реакція:

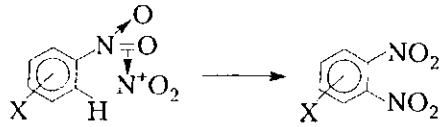



*п*-Бромотолуол

4-Бромо-2-нітротолуол

4-Бромо-2,3-динітротолуол

Наведені приклади, а також утворення помітної кількості *о*-ізомерів при нітруванні монозаміщених бензолу з електроноакцепторними замісниками (гл. 30.1(1)) пояснюють впливом в *о*-положенні (місця можливої атаки електрофілом ($^+NO_2$)) акцепторного замісника. Такий вплив відбувається, як вважають, шляхом первинної, можливо циклічної, координації атакуючого електрофілу з *п*-електронами гетероатома замісника (O, N) або його π-електронами. Не виключено, що основну роль при утворенні координаційного проміжного стану відіграє взаємодія електрофільного атома реагенту з найелектронегативнішими атомами замісника:

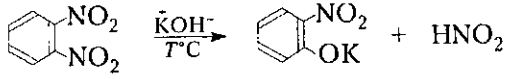



Загалом для більшості електроноакцепторних замісників, які мають гетероатом з неподіленими парами електронів або π-зв'язки, необхідно враховувати можливість проявлення орто-ефекту.

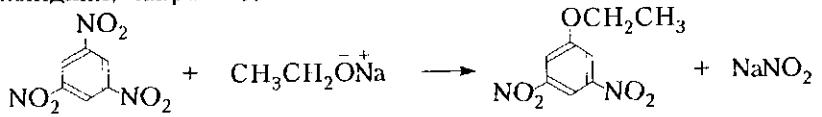
**3. Реакції нуклеофільного заміщення.** Відомо, що нітрогрупа знижує здатність аренів вступати в реакції електрофільного заміщення, але одночасно підвищує їх активність до реакцій нуклеофільного заміщення (гл. 28.5.1). Так, при розміщенні двох нітрогруп в *о*- або



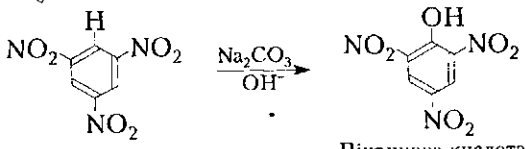
*п*-положенні відбувається *ipso*-заміщення $NO_2$-групи нуклеофілом під дією, наприклад, лугу:




Ще легше реакції нуклеофільного заміщення проходять для тринітропохідних, наприклад:

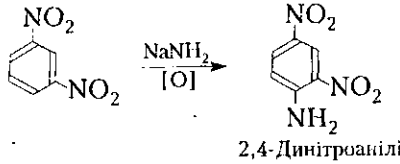



Поряд з *ipso*-заміщенням нітрогрупи для таких сполук можливі реакції заміщення нуклеофілом атома водню бензольного кільця. Такі реакції проводять у присутності окисника, наприклад гексаціаноферату калію $K_3[Fe(CN)_6]$, для зв'язування нуклеофугу гідрид-аніона:




Пікринова кислота

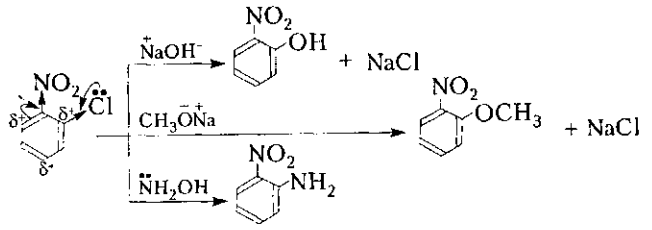
Важче проходить аналогічна реакція для *м*-динітробензолу при дії основ на зразок KOH або $NaNH_2$ у присутності окисника:




2,4-Динітроанілін

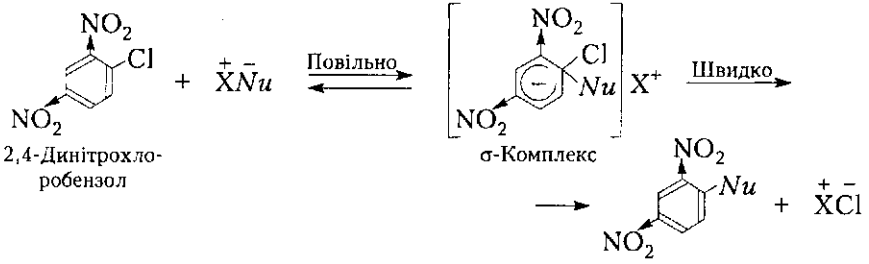
Таким чином, змінюючи кількість нітрогруп, їх взаємне розташування та умови реакції, можна проводити нуклеофільне заміщення як самої нітрогрупи (*ipso*-заміщення), так і атома водню.

Важливу роль в органічному синтезі відіграють реакції нуклеофільного заміщення атома галогену для тих сполук, які містять як мінімум одну нітрогрупу в *о*- або *п*-положенні відносно галогену:



Таке розташування електроноакцепторної нітрогрупи та інертного в бензольному кільці галогену дозволяє підвищити реакційну здатність останнього (гл. 29.2.1).

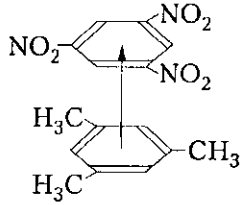
Збільшення кількості електроноакцепторних груп, як відомо, підсилює реакційну здатність (рухливість) галогену завдяки більшій делокалізації негативного заряду в σ-комплексі:




де X*Nu* = NaOH, NaOR, KCN, HO–$NH_2$, H–$NH_2$, NaI тощо.

Ще легше заміщується хлор у пікрилхлориді під дією трьох нітрогруп (гл. 29.2.1).

У результаті впливу трьох нітрогруп на розподіл електронної густини бензольного ядра воно стає певною мірою електронно-дефіцитним (електрофільним) і може взаємодіяти з деякими нуклеофілами або ароматичними сполуками, електронна густина яких підсилена донорними групами, наприклад 1,3,5-триметилбензолом або гексаметилбензолом. При цьому утворюється молекулярна (комплексна) сполука донорно-акцепторного характеру з переносом заряду (КПЗ) на зразок π-комплексних сполук деяких ЕОС (гл. 26.3):

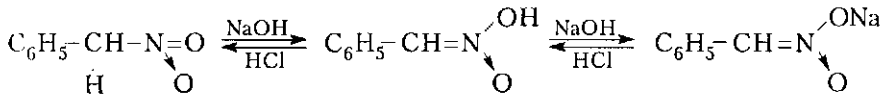



Такі комплекси поводяться як індивідуальні речовини, характеризуються певними температурами топлення, часто забарвлені. Наявність кольору зумовлена появою максимуму поглинання в УФ- та видимій частині спектра. Утворення КПЗ відбувається з перерозподілом електронної густини, в результаті якого молекула-акцептор отримує деяку частину заряду від молекули-донора. Такий перерозподіл електронної густини характеризується ступенем переносу заряду.

**4. Реакції сполук з нітрогрупою в бічному ланцюгу.** Сполуки даного типу за хімічними властивостями подібні до аліфатичних нітропохідних (гл. 18.3). Так, відновлення нітросполук з $NO_2$-групою в бічному ланцюгу утворює відповідні аміни (гл. 18.3(1)):

$$\underset{\text{Фенілнітрометан}}{C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2} \xrightarrow{3H_2/Ni} \underset{\text{Бензиламін}}{C_6H_5{-}CH_2NH_2} + 2H_2O$$

Для сполук на зразок фенілнітрометану в лужному середовищі проявляється *аци*-нітротаутомерія внаслідок підвищеної активності атомів водню в α-положенні щодо групи $NO_2$ (C–H-кислотність) (гл. 18.3(3)):



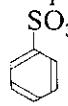

Фенілнітрометан (нітроформа) — *аци*-Фенілнітрометан (*аци*-форма) — Натріева сіль *аци*-фенілнітрометану

Ароматичні *аци*-форми можна виділити і схарактеризувати, на відміну від аліфатичних нітропохідних.

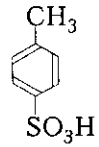
Утворення *аци*-форми нітросполук з $NO_2$-групою в бічному ланцюгу дозволяє відрізняти останні від нітросполук з $NO_2$-групою в ядрі, які до таутомерних перетворень у лужному середовищі не схильні.

# Глава 31. Сульфопохідні аренів

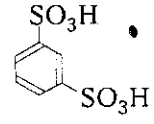
Сульфопохідні аренів, або ароматичні сульфонові кислоти, містять одну або більше сульфогруп $-SO_3H$ у бензольному ядрі. Їх назва складається з назви арену з додаванням закінчення *сульфонова кислота* або скорочено *сульфокислота*:



Бензолсульфонова кислота (бензолсульфокислота)



*n*-Толуолсульфонова кислота (*n*-толуолсульфокислота, або *n*-толілсульфокислота)



1,3-Бензолдисульфонова кислота (*м*-бензолдисульфокислота)

## 31.1. Методи одержання

Реакція сульфування, на відміну від більшості реакцій електрофільного заміщення, оборотна, оскільки вода, присутня в реакційному середовищі, зміщує рівновагу реакції у бік вихідних сполук. Це свідчить про те, що енергії активації прямої та зворотної стадій приблизно однакові, внаслідок чого їх швидкості мало відрізняються між собою:

$$C_6H_5{-}H + HOSO_2OH \overset{S_E}{\rightleftharpoons} C_6H_5{-}SO_2OH + H_2O$$

Для зміщення рівноваги в бік одержання сульфопохідних необхідно створювати відповідні умови (вилучення з реакційної суміші води методом азеотропної перегонки з тетрахлорометаном, збільшення концентрації сульфуючого реагенту, застосування сульфуючих реагентів, які не утворюють при реакції води).

Як сульфуючі реагенти найчастіше використовують сульфатну кислоту з концентрацією 80–100%, оксид сірки (VI) $SO_3$, його розчини в сульфатній кислоті з вмістом триоксиду сірки 20–25% або 60–65% (олеум), хлоросульфонову кислоту $Cl{-}SO_2OH$, піридинсульфотриоксид $C_5H_5N{\cdot}SO_3$, діоксансульфотриоксид, сульфурилхлорид $SO_2Cl_2$.



Вважається, що в реакції сульфування бере участь в основному два види сульфуючих агентів: 1) гідросульфонієвий катіон, або протонований оксид сірки $^+SO_3H$ у вигляді $H_3O^+{\cdot}SO_3$, для розведеної сульфатної кислоти і 2) триоксид сірки $SO_3$ у вигляді піросульфатної кислоти $H_2S_2O_7$ ($H_2SO_4{\cdot}SO_3$), або іонної пари $HO{-}O_2S^+...{}^-OSO_2OH$, для висококонцентрованої сульфатної кислоти.

Названі сульфуючі агенти утворюються з безводної $H_2SO_4$ за такими рівняннями:

Для 100%-ної сульфатної кислоти (моногідрату триоксиду сірки), яка іонізована на 0,2–0,3%

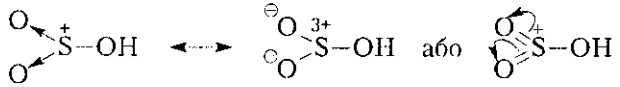
$$\begin{cases} 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2\overset{+}{O}SO_2OH + HSO_4^- \\ H_2\overset{+}{O}SO_2OH \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{S}O_2OH \\ 2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3\overset{+}{O} + HSO_4^- \\ H_3\overset{+}{O}(\overset{+}{H}) + SO_3 \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O}{\cdot}SO_3(\overset{+}{S}O_2OH) \\ H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons HO{-}O_2\overset{+}{S}...\overset{\ominus}{O}SO_2OH(H_2S_2O_7) \end{cases}$$

При появі води в 100%-ній $H_2SO_4$ починається її дисоціація з генерацією катіонів гідроксонію $H_3O^+$ (протона $H^+$) і гідросульфатних аніонів $HSO_4^-$, що зменшує в цілому концентрації сульфуючих агентів завдяки зміщенню рівноваги наведеної реакції наліво:

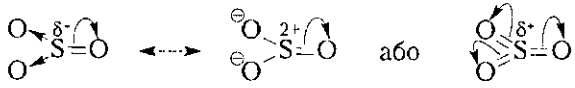
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

Унаслідок цього швидкість сульфування помітно падає. Так, при використанні 99,5%-ної сульфатної кислоти замість 100%-ної швидкість сульфування хлоробензолу зменшується на декілька порядків.

Електрофільний центр у гідросульфонієвому катіоні розміщений на атомі сірки внаслідок різної електронегативності кисню (3,5) і сірки (2,5), що викликає зміщення електронної густини до атомів кисню:



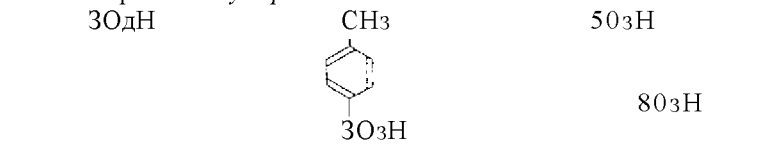
У випадку триоксиду сірки електронно-дефіцитність на атомі сірки зростає ще більше, внаслідок чого він є ефективнішим сульфуючим агентом, ніж гідросульфонієвий катіон:



Слід відзначити, що триоксид сірки, незважаючи на високу сульфуючу ефективність, менш селективний, ніж гідросульфонієвий катіон, завдяки значному об'ємному розмірові його іонної пари $HO{-}O_2S^+{\cdot}{}^-OSO_2OH$, або

# Глава 31. Сульфопохідні аренів

Сульфопохідні аренів, або ароматичні сульфонові кислоти, містять одну або більше сульфогруп -ЗОзН у бензольному ядрі. їх назва складається з назви арену з додаванням закінчення *сульфонова кислота* або скорочено *сульфокислота:*



Бензолсульфонова кислота (бензолсульфокислота)

п-Толуолсульфонова кислота (п-толуолсульфокислота, або п-толілсульфокислота)

1,3-Бензолдисульфонова кислота (л-бензолдисульфокислота)

## 31.1. Методи одержання

Реакція сульфування, на відміну від більшості реакцій електрофільного заміщення, оборотна, оскільки вода, присутня в реакційному середовищі, зміщує рівновагу реакції у бік вихідних сполук. Це свідчить про те, що енергії активації прямої та зворотної стадій приблизно однакові, внаслідок чого їх швидкості мало відрізняються між собою:

$$C_6H_5\text{-}H + HOSO_3OH \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}SO_3OH + H_2O$$

Для зміщення рівноваги в бік одержання сульфопохідних необхідно створювати відповідні умови (вилучення з реакційної суміші води методом азеотропної перегонки з тетрахлорометаном, збільшення концентрації сульфуючого реагенту, застосування сульфуючих реагентів, які не утворюють при реакції води).

Як сульфуючі реагенти найчастіше використовують сульфатну кислоту з концентрацією 80-100%, оксид сірки (VI) ЗОд, його розчини в сульфатній кислоті з вмістом триоксиду сірки 20-25% або 60-65%



(олеум), хлоросульфонову кислоту С1-5020Н, піридинсульфотриоксид С-Н,М-80.^, діоксансульфотриоксид, сульфурилхлорид ЗОзСІ^.

Вважається, що в реакції сульфування бере участь в основному два види сульфуючих агентів: 1) гідросульфонієвнй катіон, або протоііований оксид сірки ""ЗОзН у вигляді НзО'"'ЗОз, для розведеної сульфатної кислоти і 2) триоксид сірки 50^ у вигляді піросульфатної кислоти Н^З^О, (Н^ЗО^-ЗОр, або іонної пари НО-Оз3^-.-О3ОзОН, для нисококонцентрованої сульфатної кислоти.

Названі сульфуючі агентп утворюються з безводної НзЗО^ за такими рівняннями:

Для 100%-ної сульфатної кислоти (моногідрату іриоксиду сірки), яка іонізована на 0,2-0,3%

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O_3O_2OH + HSO_4$$

$$H_2O_3O_2OH \rightleftharpoons H_2O + 2SO_3OH$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4$$

$$H_3O^+ + SO_3 \rightleftharpoons H_3O\text{-}SO_3^-$$

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons HO\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_3H$$

При появі води в 100%-ній Н^ЗО^ починається її дисоціація з генерацією катіонів гідроксоАю $H_nC)^$ (протона Н*) і гідросульфатних аніонів НЗО;^, що зменшує в цілому концентрації сульфуючих агентів завдяки зміщенню рівноваги наведеної реакції наліво:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

Унаслідок цього швидкість сульфування помітно надає. Так, при іііикористанні 99,5%-ної сульфатної кислоти замість 100%-ної швидкість сульфування хлоробензолу зменшується на декілька порядків.

Електрофільний центр у гідросульфонієвому катіоні розміщений І(а атомі сірки внаслідок різної електронегативності кисню (3,5) і сірки (2,5), що викликає зміщення електронної густини до атомів кисню:

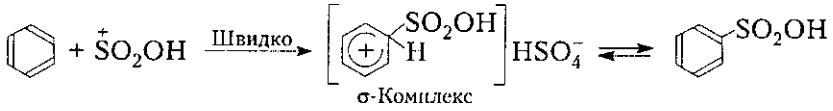
$$\overset{\delta+}{S}\text{-}OH \qquad \overset{\delta+}{S}\text{-}OH \quad \text{або} \quad \overset{\delta+}{S}\text{-}OH$$

У випадку триоксиду сірки електропно-дефіцитність на атомі сірки :іростає ще більше, внаслідок чого він є ефективнішим сульфуючим агентом, ніж гідросульфонієвнй катіон:

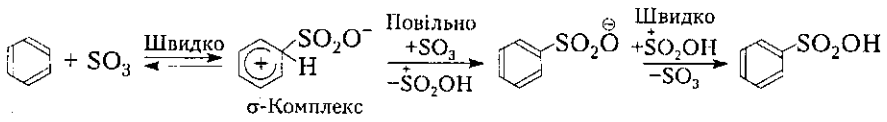
$$\text{0>,5-р(} \qquad \text{Ъ^2^С\} \qquad \text{сЛб-А}$$

Слід відзначити, що триоксид сірки, незважаючи на високу сульфуючу ефективність, менш селективний, ніж гідросульфонієвнй катіон, завдяки ііпачному об'ємному розмірові його іонної пари НО-0,3**"03020Н, або

$H_2S_2O_7$. Реакція сульфування бензолу починається з утворення σ-комплексу, який при відщепленні протона переходить у бензолсульфокислоту:

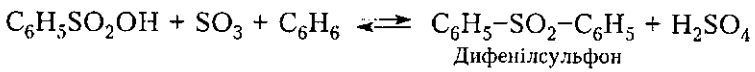



При сульфуванні олеумом (сульфуючий агент $SO_3$) реакція відбувається з утворенням σ-комплексу у вигляді цвітер-іона, який далі повільно відщеплює $H^+$ ($^+SO_2OH$) під дією іншої молекули електроноакцепторного триоксиду сірки:

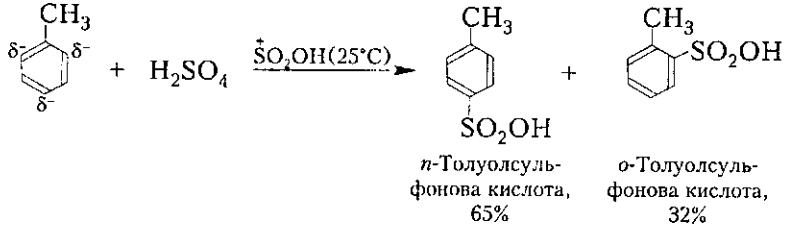



Відщеплення протона від σ-комплексу (розрив C–H-зв'язку) відбувається на швидкістьвизначальній стадії всього процесу, хоча швидкість зворотної стадії (відщеплення триоксиду сірки, або розрив C–S-зв'язку) приблизно однакова зі швидкістю прямої стадії.

Побічними продуктами сульфування аренів можуть бути сульфони при надлишку вуглеводню:

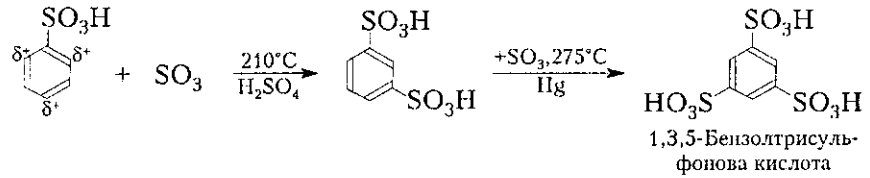



Аналогічно іншим реакціям електрофільного заміщення сульфування бензолу проходить важче порівняно з його гомологами (толуолом, ксилолами). Так, толуол сульфується за нормальних умов вже 82%-ною сульфатною кислотою:




Вступ другої сульфогрупи до молекули бензолсульфокислоти відбувається при застосуванні 12–20%-ного олеуму і температурі 200–210°C, а третьої – 15%-ного олеуму в присутності меркурію протягом 12 годин:






## 31.2. Фізичні і хімічні властивості

Аренсульфонові кислоти являють собою головним чином кристалічні речовини, розчинні у воді. Це сильні кислоти, приблизно на рівні сульфатної, і у водному середовищі повністю іонізовані.

Деякі особливості будови сульфогрупи розглянуто в гл. 20.3.2.

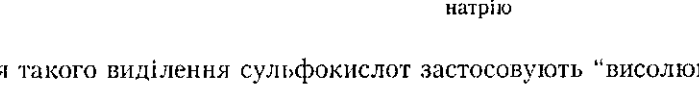
У спектрах ПМР кислотний водень сульфогрупи проявляється в ділянці слабкого поля 11–12 м.ч. подібно до карбонових кислот і фенолів.

В ІЧ-спектрах валентні коливання гідроксилу сульфогрупи $\nu_{OH}$ існують при 3100–3450 $см^{-1}$.

Загалом сульфогрупа проявляє високу реакційну здатність, і для аренсульфонових кислот характерні такі види реакцій:

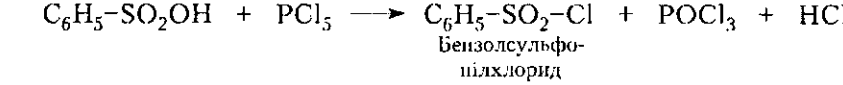
1) сульфогрупи,
2) заміщення сульфогрупи іншими,
3) заміщення атомів водню в бензольному ядрі.

**1. Реакції сульфогрупи.** *Утворення солей (сульфонатів).* Аренсульфонові кислоти утворюють стійкі солі з лужними і лужноземельними металами, які добре розчиняються у воді, на відміну від неорганічних сульфатів барію або кальцію. Часто аренсульфокислоти легше виділити з реакційної суміші якраз у формі солі, ніж у формі кислоти:



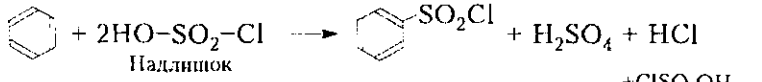

Для такого виділення сульфокислот застосовують "висолювання" їх солей за допомогою хлориду натрію, в насиченому розчині якого аренсульфонати випадають в осад.

*Утворення хлорангідридів (сульфонілхлоридів).* Хлорангідриди ароматичних сульфонових кислот проявляють високу реакційну здатність (електрофільні властивості) подібно до хлорангідридів карбонових кислот і широко використовуються в органічному синтезі для одержання амідів, естерів тощо. При дії на сульфокислоти сильних хлоруючих реагентів на зразок $PCl_3$, $PCl_5$, тіонілхлориду утворюються сульфонілхлориди:

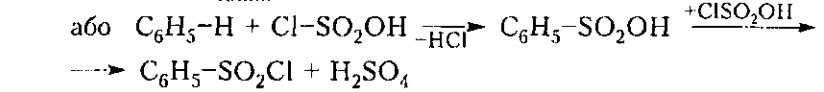


Бензолсульфонілхлорид

Практично переважно застосовують хлоросульфонову кислоту:

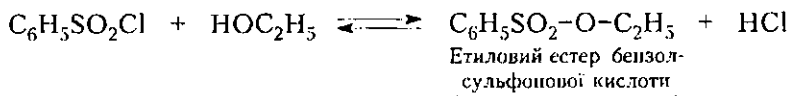


Надлишок

або 

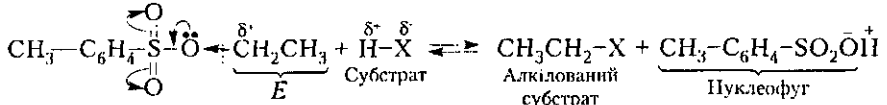


*Утворення естерів.* При взаємодії аренсульфонілхлоридів із спиртами або алкоголятами одержують естери:



Етиловий естер бензолсульфонової кислоти (етилбензолсульфонат)

Естери такої природи є сильними алкілюючими (електрофільними) реагентами аналогічно діалкілсульфатам (гл. 15.1.1):

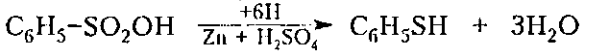


Етилтозилат — *E* — Субстрат — Алкілований субстрат — Нуклеофуг

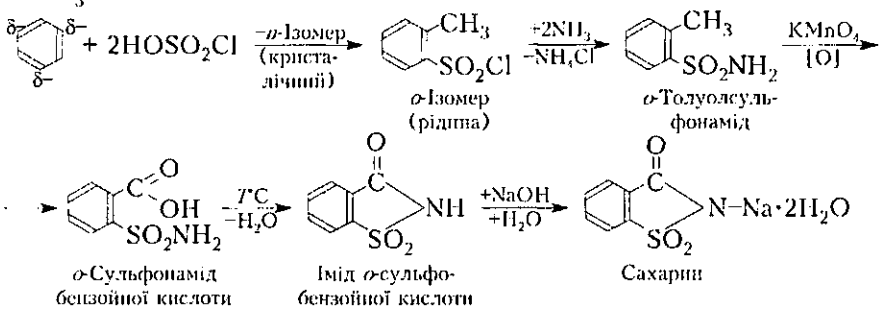
Наведеним реакціям сприяє те, що такі слабкі основи з відповідних сильних кислот, як тозилати (Ts) або брозилати (Bs), – одні з найкращих відхідних груп (нуклеофугів) (гл. 13.1.3.1). Це в першу чергу *n*-толуолсульфогрупа (Ts) $CH_3-C_6H_4-SO_2-$, яка утворюється з тозилхлориду (TsCl) $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$ і *n*-бромобензолсульфогрупа (Bs) $Br-C_6H_4-SO_2-$, яку одержують з брозилхлориду (BsCl) $Br-C_6H_4-SO_2Cl$.

*n*-Толуолсульфонова кислота $CH_3-C_6H_4-SO_2-OH$ сильніша, ніж карбонові кислоти R–COOH, а *n*-толуолсульфонат-аніон (тозилат-аніон) $CH_3-C_6H_4-SO_2-O^-$ менш основний, ніж карбоксилат-аніон $R-COO^-$.

*Відновлення сульфогрупи.* Доказом того, що сірка безпосередньо сполучена з бензольним кільцем, є реакція відновлення сульфогрупи до тіофенолу:



*Синтез сахарину.* Багатоплановість хімічних властивостей сульфогрупи можна прослідкувати на прикладі синтезу сахарину – речовини, яка набагато (в 400 разів) "солодша" цукру:



*o*-Сульфонамід бензойної кислоти — Імід *o*-сульфобензойної кислоти — Сахарин

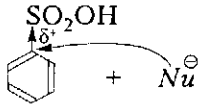
Спочатку на толуол діють хлоросульфоновою кислотою з утворенням суміші *о*- і *п*-ізомерів. Рідкий *о*-ізомер легко відділяють від кристалічного *п*-ізомеру за допомогою фільтрування. При дії аміаку на *о*-толілсульфонілхлорид одержують відповідний сульфонамід, який далі окиснюють розчином перманганату калію або хромовою сумішшю за метильною групою до карбоксильної групи. При нагріванні в лужному середовищі карбоксильна і сульфонамідна групи легко відщеплюють воду й утворюють сахарин.

**2. Реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення сульфогрупи.** Сульфогрупа біля бензольного кільця на відміну від більшості замісників у спряження з π-електронами бензольного ядра практично не вступає внаслідок тетраедричної будови. Крім того, реакція сульфування є зворотним процесом. Тому при дії електрофільних або нуклеофільних реагентів можливе *ipso*-заміщення сульфогрупи іншими функціональними групами за схемою:

$$Ar{-}SO_2OH + \overset{+}{E}{-}\overset{-}{X} \xrightarrow{S_E} Ar{-}E + XSO_3H,\ \overset{+}{E} = \overset{+}{H},\ \overset{+}{NO_2}$$

$$Ar{-}SO_2ONa + \overset{+}{Na}{-}\overset{-}{Nu} \xrightarrow{S_N} Ar{-}Nu + Na_2SO_3,\ \overset{-}{Nu} = OH^-, CN^-, NH_2^-$$

Нуклеофільному заміщенню сульфогрупи сприяє її електроноакцепторна властивість (*–I*-ефект). Завдяки цьому на атомі вуглецю, сполученому з сіркою, виникає деякий дефіцит електронної густини, який полегшує його атаку нуклеофільним реагентом:




*Гідроліз аренсульфонових кислот (десульфування).* Перегріта пара в присутності хлороводню здатна викликати гідроліз сульфогрупи:

$$C_6H_5SO_2OH + H_2O \xrightarrow[HCl]{120-150^\circ C, S_E} C_6H_6 + H_2SO_4$$

Дану реакцію використовують для вилучення сульфогрупи з бензольного кільця.

*Реакція лужного сплавлення.* Реакція лужного сплавлення аренсульфонових кислот у вигляді солей з лугом приводить до утворення інших ароматичних сполук (фенолів, нітрилів, амідів, тіофенолів тощо):

$$C_6H_5SO_2OH + NaOH \rightleftharpoons C_6H_5SO_2ONa + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2ONa + 2NaOH \xrightarrow[S_N]{300^\circ C} \underset{\text{Фенолят натрію}}{C_6H_5ONa} + Na_2SO_3 + H_2O$$

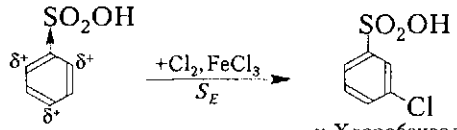
$$C_6H_5ONa + H_2CO_3 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Фенол}}{C_6H_5OH} + NaHCO_3$$



Таким методом у промисловості одержують фенол, бензонітрил:

$$C_6H_5SO_2ONa + NaCN \xrightarrow{T^\circ C, S_N} \underset{\text{Бензонітрил}}{C_6H_5CN} + Na_2SO_3$$

**3. Реакції заміщення атомів водню в бензольному ядрі.** Відомо, що сульфогрупа пасивує бензольне ядро до реакцій електрофільного заміщення й орієнтує вступаючий електрофіл у жорсткіших умовах переважно в *м*-положення, наприклад:

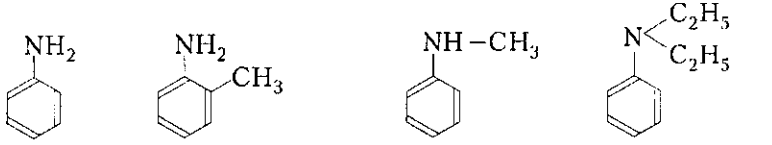



*м*-Хлоробензолсульфонова кислота

Аренсульфонові кислоти застосовуються для добування ліків, поверхнево-активних речовин, барвників, синтетичних іонно-обмінних смол тощо.

# Глава 32. Ароматичні аміни

Сполуки з групами $-NH_2$, $-NHR$ ($-NHAr$) або $-NR_2$ ($-NAr_2$), які безпосередньо сполучені з бензольним ядром, називаються ароматичними амінами, або аренамінами. Вони поділяються на ароматичні і жирно-ароматичні, або алкіларомaтичні, в яких з атомом азоту сполучені арильні та алкільні групи:

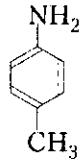


Анілін (феніламін) | *о*-Толуїдин (*о*-толіламін) — Ароматичні

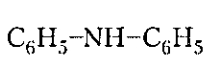


N-Метиланілін (метилфеніламін) | N,N-Діетиланілін (діетилфеніламін) — Жирно-ароматичні

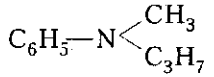
Як похідні аміаку аренаміни поділяють на первинні, вторинні і третинні (гл.19):



*п*-Толуїдин (первинний)



Дифеніламін (вторинний)

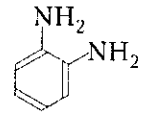


N-Метил-N-пропіланілін (третинний)

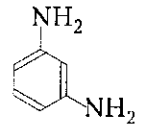
За систематичною номенклатурою IUPAC для аренамінів використовують суфікс *-амін*, який додається до назви арену, наприклад бензоламін або 2-метилбензол-1-амін, аналогічно аліфатичним амінам (гл. 19). Але переважно застосовують дозволені правилами IUPAC емпіричні назви "анілін", "толуїдин" або розглядають аміни як похідні аміаку, в яких атоми водню заміщені алкільними або арильними групами.



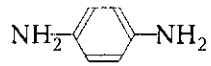
Сполуки, що містять дві аміногрупи, називаються діамінами:



*о*-Фенілендіамін



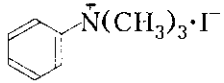
*м*-Фенілендіамін



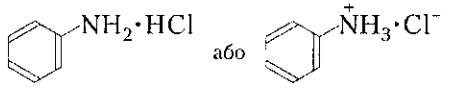
*п*-Фенілендіамін

Ізомерія ароматичних амінів пов'язана із взаємним положенням алкільних, арильних груп і аміногрупи.

Назви солей аренамінів утворюють заміною суфікса *-амін* або назви *анілін* на *амоній* і *аніліній* відповідно:



Йодид триметилфеніламонію



Хлорид анілінію

## 32.1. Методи одержання

Основні методи одержання ароматичних амінів полягають у відновленні нітросполук, амінуванні галогенаренів та процесах алкілювання, арилювання.

**1. Відновлення нітро- та інших азотовмісних сполук.** Відновлення азотовмісних сполук (нітроаренів, нітрозоаренів, аренгідроксиламінів, нітрилів, азосполук тощо (гл. 30.2(1)) дозволяє одержувати відповідні аміни. Промислового значення набув метод каталітичного відновлення нітробензолу в присутності міді (парофазний метод) або нікелю Ренея (рідкофазний метод):

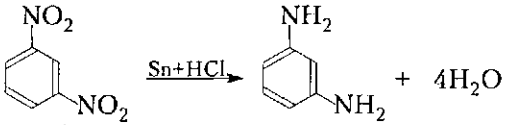
$$C_6H_5{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Pd на вуглеці}]{200\text{–}300^\circ C,\ \text{Ni Ренея}} C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O$$

Існує значна кількість відновлювальних систем: $H_2$ в присутності Ni, Cu, Pd; Fe+HCl, Sn+HCl, $H_2S$, $Na_2S$, NaHS тощо. Часто в промисловості відновником виступають чавунні ошурки в присутності невеликої кількості хлоридної (соляної) кислоти. Вважають, що спочатку залізо взаємодіє з HCl з утворенням електроліту хлориду феруму (II), який каталізує реакцію і зв'язує кисень нітрогрупи:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

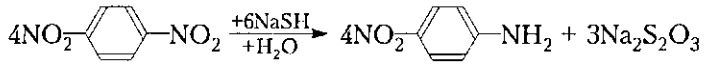
$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{95^\circ C} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

Аналогічно з динітроаренів добувають ароматичні діаміни, наприклад:




*м*-Динітробензол

Специфічними відновниками є сульфіди або гідросульфіди лужних металів, які відновлюють лише одну нітрогрупу з двох:



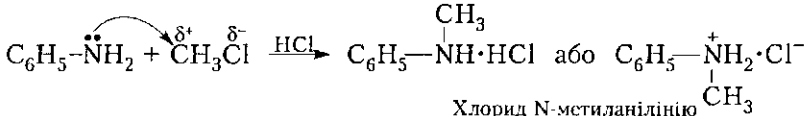

*п*-Динітробензол *п*-Нітроанілін

**2. Амінування галогенаренів.** При амінуванні (амонолізі) галогенопохідних аренів одержують відповідні первинні аміни завдяки нуклеофільному заміщенню галогену аміногрупою в жорстких умовах у присутності мідного каталізатора або через ариновий механізм з утворенням проміжного дегідробензолу (гл. 29.2.1):

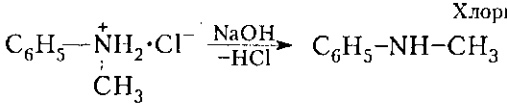
$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[Cu]{200^\circ C} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

При наявності в *о*- або *п*-положенні по відношенню до атома хлору сильноакцепторних груп ($-NO_2$, $-CN$) амоноліз аренгалогенідів відбувається значно легше (гл. 29.2.1).

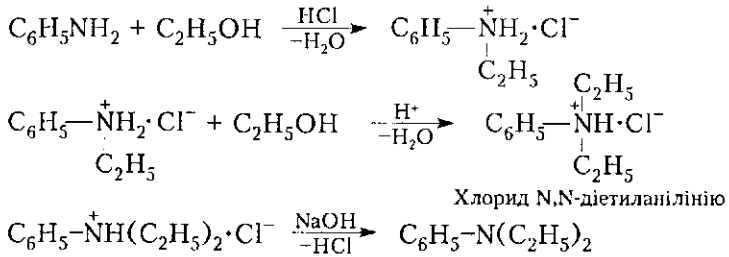
**3. Реакції алкілювання.** Алкілюванням ароматичних амінів одержують вторинні та третинні аміни жирно-ароматичного характеру. Алкілюючими агентами виступають частіше галогеналкани та аліфатичні спирти:




Хлорид N-метиланілінію



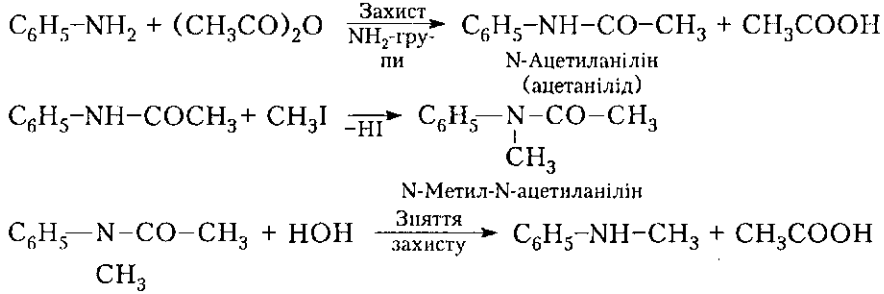

У промисловості алкілювання переважно проводять спиртами в присутності мінеральних кислот:




Хлорид N,N-діетиланілінію



При алкілюванні утворюється, як правило, суміш вторинних і третинних амінів. З метою синтезу тільки вторинних амінів аміногрупу попередньо захищають реакцією ацилювання за допомогою оцтового ангідриду або інших ацилюючих реагентів (гл. 23.3(2)) і проводять моноалкілювання:




**4. Реакції арилювання.** Реакціями арилювання ароматичних амінів одержують, як правило, чисто ароматичні вторинні та третинні аміни. Наприклад, вторинні ареніміни синтезують взаємодією солей первинних амінів з аніліном:

> *Арилювання — введення до будь-якої сполуки ароматичного залишка арилу Ar.*

$$C_6H_5NH_2{\cdot}HCl + H_2N{-}C_6H_5 \xrightarrow{250^\circ C} C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5 + NH_4Cl$$

Третинні аміни отримують нагріванням дифеніламіну з хлоробензолом у присутності міді (*конденсація Ф. Ульмана*, 1903 р.):

$$C_6H_5Cl + HN(C_6H_5)_2 \xrightarrow[Cu]{K_2CO_3} (C_6H_5)_3N + HCl$$

## 32.2. Фізичні і хімічні властивості

Ароматичні аміни являють собою рідини або кристалічні речовини, які окиснюються при зберіганні. Ареніміни проявляють певну розчинність у воді, наприклад 3,4% для аніліну (20°C). Із збільшенням кількості $NH_2$-груп розчинність у воді зростає. Ароматичні аміни є сильними отрутами і часто мають неприємний запах.

Первинні та вторинні аренаміни утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки, а з водою і спиртами водневі зв'язки утворюють всі типи амінів.

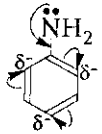
В УФ-частині спектра ароматичні аміни максимально поглинають при 230 і 280 нм.

ІЧ-спектри первинних аренамінів характеризуються для зв'язку N–H несиметричними валентними коливаннями $\nu^{as}$ при 3490 $см^{-1}$ і

симетричними ν при 3400 см$^{-1}$. Валентні коливання зв'язку C–N проявляються двома сильними смугами при 1360 і 1180 см$^{-1}$.

У спектрах ПМР сигнали протонів первинних і вторинних аміногруп існують при 2,9–4,8 м.ч.

**1. Основність амінів**. Ароматичні аміни проявляють меншу основність, ніж аліфатичні, внаслідок *p*-π-спряження вільної пари *n*-електронів атома азоту з π-електронами бензольного ядра:



Завдяки цьому зменшується здатність атома азоту взаємодіяти з кислотою ($H^+$) або протонізуватися. Введення наступного бензольного кільця ще помітніше знижує основність, а третинні ароматичні аміни основних властивостей не мають. У наведеному ряду подано константи основності амінів $K_b$ (гл. 6.1) порівняно з аміаком:

| Сполука: | $NH_3$ | $CH_3NH_2$ | $C_6H_5NH_2$ | $C_6H_5N(CH_3)_2$ | $(C_6H_5)_2NH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_b$ | $1{,}8\cdot10^{-5}$ | $4{,}4\cdot10^{-5}$ | $3{,}8\cdot10^{-10}$ | $11{,}5\cdot10^{-10}$ | $7{,}0\cdot10^{-14}$ |

| Сполука: | *n*-$CH_3$–$C_6H_4$–$NH_2$ | *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$ |
|---|---|---|
| $K_b$ | $11{,}8\cdot10^{-10}$ | $0{,}1\cdot10^{-12}$ |

Введення електронодонорного замісника в ароматичне ядро або в аміногрупу збільшує основність, а електроноакцепторного, навпаки, – зменшує. Тому аміни за зменшенням основності можна розмістити в ряд: $R{-}NH_2 > NH_3 > C_6H_5N(R)_2 > C_6H_5NHR > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N$.

Основні властивості аренамінів зумовлюють утворення солей у разі додавання до суміші якої-небудь сильної кислоти (HCl, $H_2SO_4$):

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5NH_2\cdot H_2SO_4 \text{ або } C_6H_5\overset{+}{N}H_3\cdot HSO_4^-$$

Гідросульфат аніліну

Тому слід пам'ятати, що у більшості реакцій аміни беруть участь у формі солей. Аміни, як слабкі основи, солей із слабкими кислотами на зразок $CH_3COOH$, $H_2CO_3$ не утворюють.

Солі аренамінів легко гідролізуються водою, внаслідок чого їх водні розчини проявляють кислу реакцію:

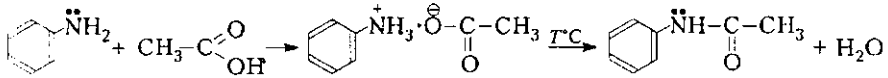
$$C_6H_5\overset{+}{N}H_3\cdot HSO_4^- + HOH \rightleftharpoons C_6H_5\overset{+}{N}H_3\cdot OH^- + H^+ + HSO_4^-$$

Ароматичні аміни здатні вступати в хімічні реакції за участю як $NH_2$-групи (алкілювання, ацилювання, арилювання, окиснення, взаємодія з альдегідами і нітритною кислотою тощо), так і бензольного ядра (електрофільне заміщення атома водню). Розглянемо спочатку реакції для аміногрупи (пп. 2–6).



**2. Алкілювання амінів** викладено в гл. 32.1. У промисловості метиланілін і диметиланілін одержують взаємодією парів метилового спирту з аніліном над дегідратуючим $Al_2O_3$. Їх використовують для синтезу барвників і вибухових речовин.

**3. Ацилювання амінів.** Як було вже зазначено, при ацилюванні амінів утворюються відповідні ацилпохідні, або аніліди. З ацилюючих реагентів частіше застосовують ангідриди кислот, хоча галогенангідриди ефективніші. При ацилюванні карбоновими кислотами необхідне нагрівання реакційної суміші для відщеплення води від солеподібного адукту:



Феніламід оцтової кислоти (N-ацетиланілін)

Продукти ацилювання являють собою по суті аміди відповідних кислот. Це, як правило, кристалічні речовини з чіткими температурами топлення, внаслідок чого їх застосовують для ідентифікації амінів.

Ацильовані аміни стійкі до окиснення, що використовують для захисту аренамінів при необхідності їх нітрування або сульфування.

Як аміди кислот ацильовані аміни гідролізуються при нагріванні в лужному або кислому середовищі. Ацетамідна група $-\ddot{N}H-C(=O)-CH_3$ належить до електронодонорних замісників, але її активуючий вплив в *o*- і *n*-положеннях значно слабкіший, ніж $NH_2$-групи, завдяки електроноакцепторній дії карбонільної групи ($-I_{C=O}$, $-M_{C=O}$). Внаслідок такого впливу карбонільної групи ацильовані аміни втрачають основні властивості і не розчиняються в розведених розчинах сильних кислот.

Деякі ацильовані ароматичні аміни застосовуються переважно як ліки з жарознижуючою дією, наприклад *n*-ацетилфенетидин (фенацетин) *n*-$C_2H_5O$–$C_6H_4$–NH–CO–$CH_3$.

**4. Реакції арилювання** викладено у гл. 32.1.

**5. Взаємодія з нітритною кислотою.** Аренаміни по-різному реагують з $HNO_2$, що дозволяє розрізняти первинні, вторинні і третинні аміни аналогічно аліфатичним амінам.

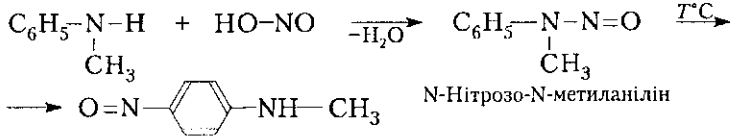
*Первинні* аренаміни при цьому вступають у реакції діазотування з одержанням солей діазонію (гл. 33):

$$C_6H_5NH_2 + HO{-}NO \xrightarrow[NaNO_2]{HCl} [C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + 2H_2O$$

Фенілдіазонійхлорид

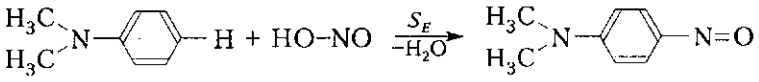
В аналогічних умовах аліфатичні аміни утворюють переважно спирти.

*Вторинні* аренаміни, як і аліфатичні, дають нітрозоаміни з N=O-групою біля азоту і здатні далі при нагріванні перегруповуватися до *п*-нітрозометиланіліну:




N-Нітрозо-N-метиланілін

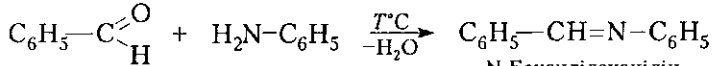
*Третинні* аренаміни утворюють переважно *п*-нітрозопохідні з нітрозогрупою в бензольному ядрі (якщо *п*-положення зайняте, нітрозогрупа вступає в *о*-положення):




*п*-Нітрозодиметиланілін

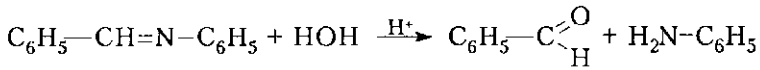
Нагадаємо, що третинні аліфатичні аміни з нітритною кислотою практично не взаємодіють.

**6. Реакції з альдегідами.** Первинні аміни здатні взаємодіяти з ароматичними альдегідами з утворенням азометинів, або основ Г. Шиффа, аналогічно взаємодії альдегідів з аміаком (гл. 16.3.1.2.2.(1)). Назву азометинів утворюють з назви двовалентного залишку типу $C_6H_5-CH<$ і закінчення *-анілін*:




Бензойний альдегід — N-Бензиліденанілін

Під дією кислот або лугів азометини розкладаються на вихідні сполуки, і це можна використовувати для захисту аміногрупи, переводячи її в азометинову:

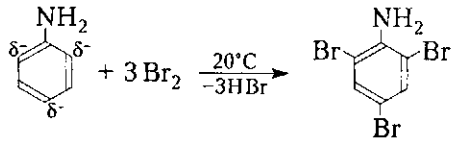



Азометини застосовуються при синтезі, зокрема, гетероциклічних сполук (похідних піридину та хіноліну).

До наступної групи реакцій належать реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі (пп. 7–9).

**7. Галогенування.** Галогенування арснамінів залежно від природи галогену та умов реакції відбувається, як правило, з одержанням тригалогенаренамінів. Так, при дії на анілін бромної води реакція проходить легко з утворенням триброманіліну:



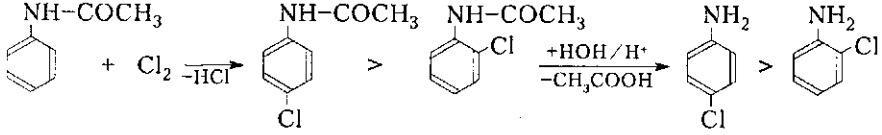



2,4,6-Триброманілін

Аналогічно взаємодіє з аніліном йод.

Перебіг реакцій галогенування підтверджує сильний активуючий вплив аміногрупи на процеси електрофільного заміщення.

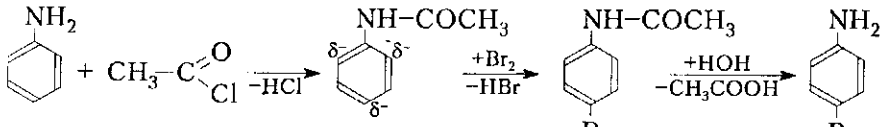
При хлоруванні може відбуватись окиснення аміногрупи. Для запобігання окисненню аренамінів їх обов'язково захищають ацилюванням за аміногрупою:




*п*-Хлорацетанілід — *о*-Хлорацетанілід

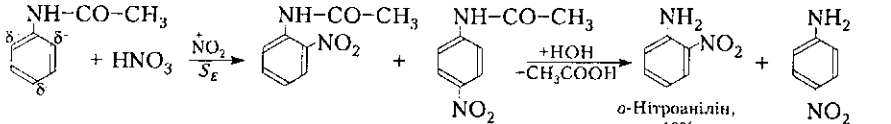
При цьому внаслідок стеричних перешкод (об'ємної ацетамідної групи) хлорування в *о*-положення практично не відбувається. В основному утворюється *п*-хлорацетанілід, з якого потім гідролізом знімають захист аміногрупи.

При необхідності добути лише *п*-ізомер спочатку ацилюють аміногрупу і потім, наприклад, бромують ацетанілід аналогічно попередньому випадку:




*п*-Бромацетанілід — *п*-Броманілін

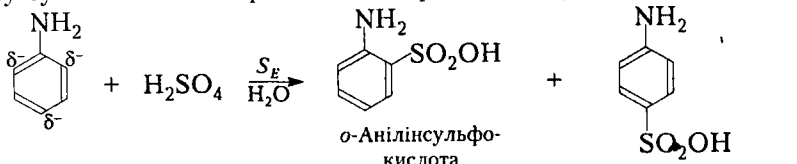
**8. Нітрування.** Нітрування аренамінів безпосередньою взаємодією з нітратною кислотою не проводять унаслідок здатності $HNO_3$ окиснювати аміногрупу. Крім того, оксиди азоту, що утворюються при окисненні, здатні діазотувати аміногрупу. Тому попередньо аміногрупу обов'язково захищають:




*о*-Нітроанілін, 10% — *п*-Нітроанілін, 90%

Для одержання *м*-нітроаніліну використовують *м*-динітробензол, для відновлення якого застосовують сульфіди або гідросульфіди лужних металів, що здатні відновлювати лише одну нітрогрупу (гл. 32.1).

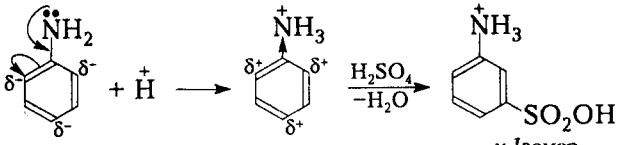
**9. Сульфування.** Сульфування аренамінів проводять сильнорозведеним розчином сульфатної кислоти. При цьому утворюється в основному суміш *о*- і *п*-ізомерів згідно з правилами орієнтації:




*о*-Аніліносульфокислота

*п*-Аніліносульфокислота (сульфанілова)

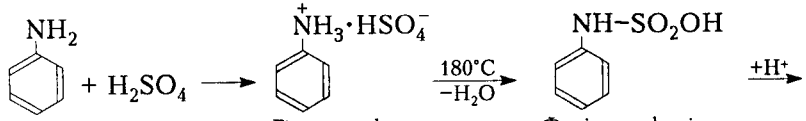
Однак у таких умовах реакція сульфування відбувається повільно, часто з одержанням м-ізомеру, кількість якого зростає з підвищенням концентрації кислоти. Це пояснюється протонізацією аміногрупи, яка переходить в анілінієву. Вважають, що при цьому зникає *p*-π-спряження електронної пари азоту з бензольним кільцем і амонієва група стає *м*-орієнтантом:




*м*-Ізомер

Аналогічна картина спостерігається при нітруванні незахищених аренамінів, де кількість *м*-ізомеру може бути значною. Тому, як і в попередніх процесах, сульфування аренамінів проводять, як правило, з захищеною аміногрупою.

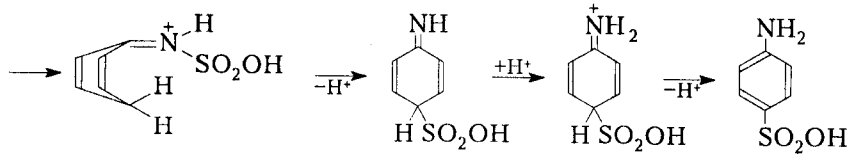
Широке застосування у виробництві азобарвників та лікарських препаратів набула сульфанілова кислота, яку синтезують без попереднього захисту аміногрупи в жорстких умовах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. Спочатку утворюється гідросульфатна сіль аніліну, яка при нагріванні перетворюється у феніламід сульфонової кислоти. Остання за умов реакції шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування дає сульфанілову кислоту:




Гідросульфат аніліну

Фенілсульфамінова кислота (феніламід сульфонової кислоти)



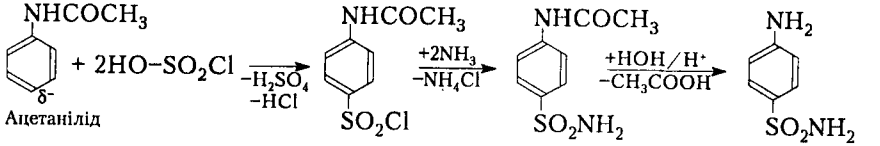



Сульфанілова кислота містить одночасно кислотну ($-SO_2OH$) і основну ($-NH_2$) групи. Тому вона існує у вигляді цвітер-іона (гл. 23.2) $\overset{+}{N}H_3-C_6H_4-SO_2\overset{\ominus}{O}$, внаслідок чого слабо розчиняється у воді на відміну від аренсульфонових кислот. Але завдяки своїм кислотним властивостям при взаємодії з лугами або з содою сульфанілова кислота утворює відповідні водорозчинні солі:

$$\overset{+}{N}H_3-C_6H_4-SO_2O^- + NaOH \longrightarrow NH_2-C_6H_4-SO_2ONa + H_2O$$

Як було зазначено (гл. 31.2(1)), на основі сульфанілової кислоти синтезовано велику кількість (6000) сульфамідних препаратів, з яких приблизно 20 мають антибактеріальні властивості і застосовуються при лікуванні людей.

Один з високоефективних сульфамідних препаратів – білий стрептоцид у промисловості одержують сульфуванням захищеного аніліну:




Ацетанілід

Амід сульфанілової кислоти (білий стрептоцид)

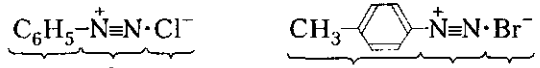
*м*-Аніліносульфонова (метанілова) кислота також використовується для синтезу лікарських препаратів. Її отримують реакцією сульфування нітробензолу в жорстких умовах (гл. 30.2(2)) з подальшим відновленням нітрогрупи.

З ароматичних діамінів найчастіше застосовують фенілендіаміни для синтезу гетероциклічних сполук (*о*-фенілендіамін), пластмас (*м*-фенілендіамін) і азобарвників (*м*- і *п*-ізомери). Їх одержують відновленням *о*- і *п*-нітроанілінів і *м*-динітробензолу.

# Глава 33. Ароматичні діазо- та азосполуки

Ароматичні діазосполуки – це речовини загальної формули $[ArN^+{\equiv}N]\cdot X^-$ або $Ar{-}N{=}N{-}X$, у молекулах яких діазогрупа сполучена одночасно з атомом вуглецю ароматичного ядра і неорганічним залишком X (−Cl, −Br, $-BF_4$, $-OSO_2OH$, −OH, $-NO_3$, −CN тощо). До ароматичних діазосполук належать: *солі діазонію* $Ar{-}N^+{\equiv}N\cdot X^-$, *діазопохідні* типу $Ar{-}N{=}N{-}X$ і *діазотати* $Ar{-}N{=}N{-}O^-M^+$.

Найважливішими з них є солі діазонію $Ar{-}{}^+N_2X^-$. Назви солей діазонію складаються з назви ароматичного залишку або вуглеводню 1, до якого додається закінчення *-діазоній* 2 з зазначенням назви аніона 3:

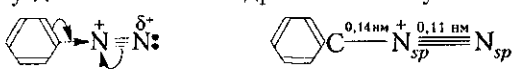


Фенілдіазонійхлорид



*n*-Толілдіазонійбромід

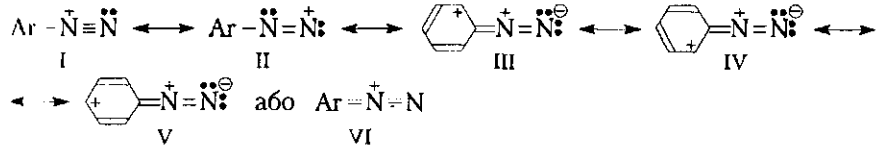
Діазокатіон $Ar{-}N_2^+$, або $[Ar{-}N{\equiv}N]^+$, є спряженим іоном, в якому проявляється значна взаємодія між π-електронами бензольного кільця її потрійним зв'язком діазогрупи. Діазогрупа – сильніший електроноакцептор, ніж $NO_2$-група. Позитивний заряд зосереджений в основному на найближчому до бензольного ядра атомі азоту:



Однак унаслідок індукційної дії бензольного кільця ($-I_{C_6H_5}$), а також спряження з ним азогрупи ($+M_{C_6H_5}$ і $-M_{N=N}$) на крайньому атомі азоту також існує деякий позитивний заряд ($\delta^+$). Цей заряд збільшується під впливом електроноакцепторних замісників у бензольному ядрі і зменшується у випадку електронодонорних, що суттєво впливає на реакційну здатність діазокатіона. У результаті часткового зміщення електронних хмар до бензольного циклу зв'язки C−N і N−N набувають певною мірою рис подвійних.



Будова діазокатіона, який характеризується лінійною структурою, може бути показана набором резонансних структур:



Найбільший внесок у реальну будову діазокатіона VI належить, як вважають, структурі I, що підтверджується довжинами зв'язків C−N і N≡N як одинарного і потрійного відповідно.

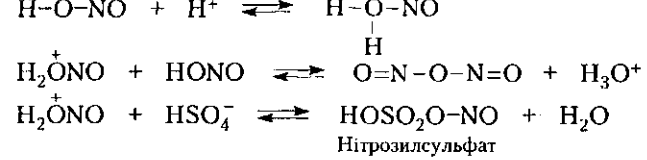
## 33.1. Реакція діазотування (утворення солей діазонію)

Солі діазонію вперше були отримані П. Грісом 1858 р. при дії нітритної кислоти на солі аніліну:

$$C_6H_5\overset{+}{N}H_3\cdot Cl^- + HNO_2 \xrightarrow[0\text{–}5^\circ C]{NaNO_2+HCl} C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

Діазотування, або нітрозування, первинних амінів (гл. 19.3.(4)) проводять нітритною кислотою, яку добувають безпосередньо з нітритів натрію або калію дією сильніших кислот (HCl, $H_2SO_4$, $HClO_4$ тощо). Реакція проходить при низьких температурах (0–5°C), оскільки солі діазонію – нестабільні сполуки і після виділення у сухому стані можуть розкладатися і вибухати при нагріванні до 50–60°C.

Механізм реакції діазотування складний і до кінця ще не з'ясований. Припускають, що у водних розчинах при взаємодії $HNO_2$ з протоном спочатку виникає протонована нітритна кислота, яка в розведених розчинах здатна перетворюватися в оксид азоту (III) $N_2O_3$ або відповідні нітрозилпохідні. Наприклад, у розведеній сульфатній кислоті утворюється нітрозуючий агент – нітрозилсульфат:



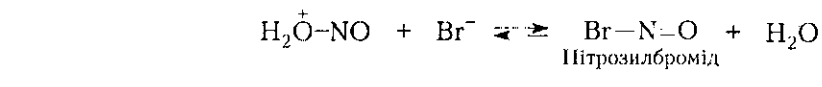
Нітрозилсульфат

У випадку розведеної HCl одержують нітрозилхлорид – сильний електрофіл, але менш стабільний, ніж нітрозилсульфат:



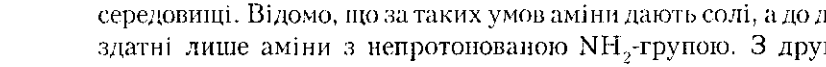
Нітрозилхлорид

Активнішим і стабільнішим у розведених розчинах є нітрозилбромід:

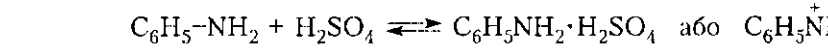


Нітрозилбромід

Найактивнішим діазотуючим агентом вважається катіон нітрозонію $N^+{=}O$, але у водних розчинах він не утворюється. Для його одержання необхідно проводити реакцію в концентрованій $H_2SO_4$, в середовищі якої нітрозилсульфат здатний до іонізації:

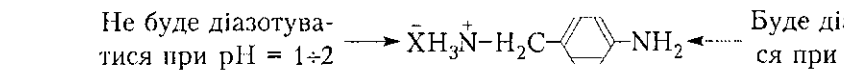


Тому реакцію діазотування переважно проводять у сильнокислому середовищі. Відомо, що за таких умов аміни дають солі, а до діазотування здатні лише аміни з непротонованою $NH_2$-групою. З другого боку, в такому сильнокислотному середовищі ароматичні несолеподібні аміни завжди присутні завдяки рівноважності реакції солеутворення:



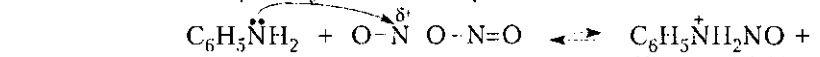
Гідросульфат анілінію

Загалом утворення солей залежить від значення основності аміну ($K_b$). Чим більшу основність проявляє амін, тим більше рівновага зміщується в бік одержання солі і навпаки. Це пояснює той факт, що аліфатичні аміни, основність яких більша, ніж ароматичних, при pH<3 у реакцію діазотування не вступають, оскільки значна їх кількість при цьому існує у вигляді солі. Отже, вільного (несолеподібного) аліфатичного аміну для діазотування не вистачає. Таке розмежування для певних pH використовують при діазотуванні змішаних амінів, які одночасно містять "ароматичну" та "аліфатичну" $NH_2$-групи в сильнокислому середовищі (pH = 1÷2). При цьому діазотуватися буде лише аміногрупа, безпосередньо сполучена з бензольним ядром, у той час як "аліфатична" аміногрупа буде збережена:



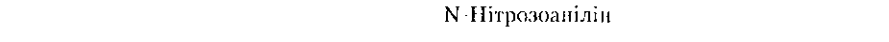
Не буде діазотуватися при pH = 1÷2 — Буде діазотуватися при pH = 1÷2

Зазначимо, що збільшення основності аміну сприяє реакції діазотування, а зменшення — навпаки. Тому для сильно основних амінів можна застосовувати м'які діазотуючі агенти на зразок алкілнітритів, а для амінів зі слабкою основністю необхідно використовувати сильніші діазотуючі агенти $O{=}N{-}OClO_3$ або $O{=}N{-}OSO_2OH$ в середовиші концентрованої сульфатної кислоти. Лімітуючою стадією діазотування є утворення ареннітрозоамонію (нітрозоаніліній у випадку аніліну), який швидко депротонується до нітрозоамінів:



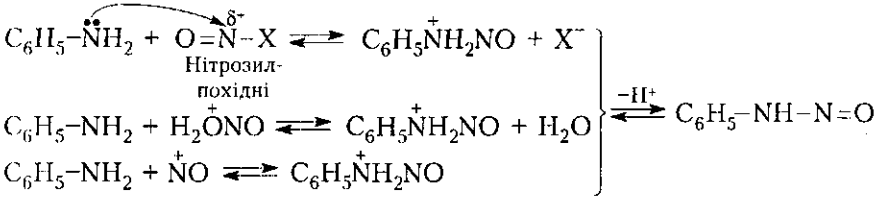
Нітрозоаніліній





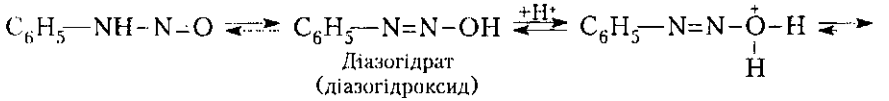
N-Нітрозоаніліній

Аналогічно відбувається взаємодія з іншими діазотуючими агентами залежно від природи кислоти, її концентрації та основності аміну:



Нітрозил-похідні

Далі нітрозоаміни завдяки таутомерній ізомеризації перетворюються в діазогідрати, які в кислому середовищі дають солі діазонію:

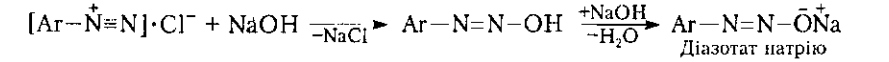


Діазогідрат (діазогідроксид) — Катіон діазонію

Солі діазонію внаслідок своєї нестійкості використовуються у вигляді водних розчинів, де вони повністю іонізовані. Тільки для таких аніонів, як $BF_4^-$, $FeCl_4^-$, утворюються відносно стійкі солі діазонію, які можна виділити у вільному стані.

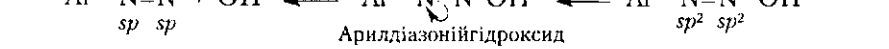
За електрофільною силою діазотуючі агенти, або, як їх ще називають, носії катіона нітрозонію $^+N{=}O$, в реакції діазотування розташовуються в ряд: $ON^+ClO_4^-$, або $O{=}N{-}OClO_3 > HOSO_2ONO > H_2\overset{+}{O}NO > Cl{-}NO > N_2O_3 > HONO > RONO$.

При підлужуванні розчинів солей діазонію починається зворотна реакція з утворенням діазогідратів, які за умов надлишку лугу переходять у діазотати:



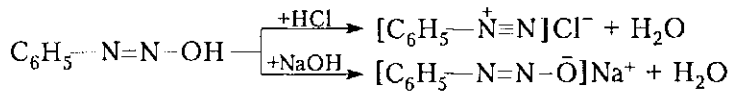
Діазотат натрію

Одержання діазотату з солей діазонію пояснюється тим, що при взаємодії діазокатіона з $OH^-$ спочатку може виникнути проміжний інтермедіат діазонійгідроксид, в якому позитивний заряд зміщується до крайнього атома азоту, і зв'язок N–O перетворюється на ковалентний:



Арилдіазонійгідроксид

Діазогідрати у вільному стані не виділені і у водних розчинах проявляють, як було вже зазначено, амфотерні властивості:



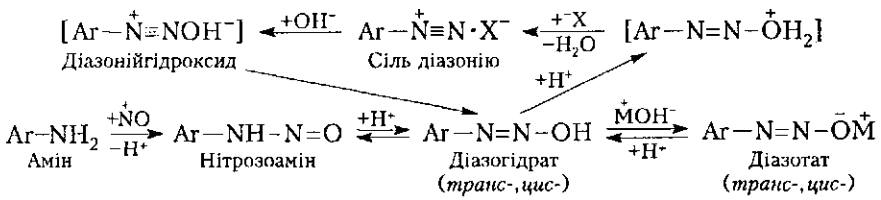
Таким чином, діазосполуки залежно від pH середовища існують у вигляді діазокатіона $[ArN_2]^+$ або діазоаніона $[ArN_2O]^-$.

Для діазосполук характерне існування геометричної ізомерії, *транс*(*анти*-)- і *цис*(*син*-)-конфігурацій (гл. 4.3. і 19.6):



*транс*(*анти*-)-Діазотат *цис*(*син*-)-Діазотат

Загалом схема взаємних перетворень діазосполук виглядає так:



## 33.2. Хімічні властивості

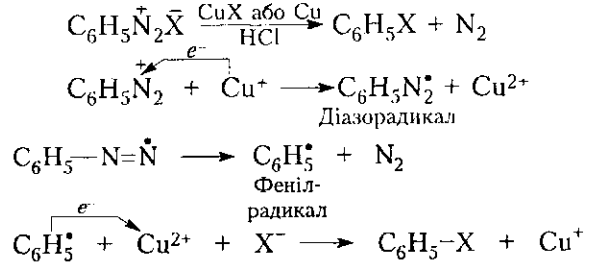
Для діазосполук характерні в основному реакції двох типів як з заміщенням діазонієвої групи і виділенням при цьому азоту, так і з збереженням атомів азоту без виділення останнього. Більшість таких реакцій відбувається при взаємодії діазосполук з нуклеофільними реагентами, алкенами або при нагріванні та опромінюванні. Реакції заміщення групи $-N_2X$ нуклеофільними (Hal, $NO_2$, SH, CN, $NO_2$, SCN, OH) – зручний метод введення їх у бензольне ядро.

### 33.2.1. Реакції з виділенням азоту

Реакції заміщення діазогрупи відбуваються, як правило, в м'яких умовах, що пояснюється легкістю утворення сильноінертної молекули азоту з низьким значенням вільної ентальпії. Розрив зв'язку C–N може відбуватись як радикальним, так і іонним шляхом.

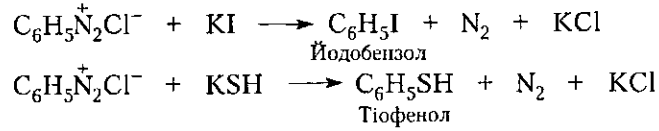
**1. Реакція Л. Гаттермана (1890 р.) – Т. Зандмейєра (1884 р.).** Дана реакція дозволяє вводити у бензольне ядро замісник X (Cl, Br, CN, $NO_2$ тощо) і відбувається в присутності солей купруму (I) або металевої міді. Каталітична дія купруму пов'язана з переносом іонами $Cu^+$ електрона за схемою:





При цьому спостерігається утворення побічного продукту біфенілу рекомбінацією фенільних радикалів: $C_6H_5^\bullet + C_6H_5^\bullet \rightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$.

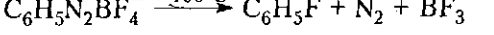
Подібні реакції заміщення діазогрупи іншими при відсутності сполук купруму характерні для йодування, меркаптування тощо:



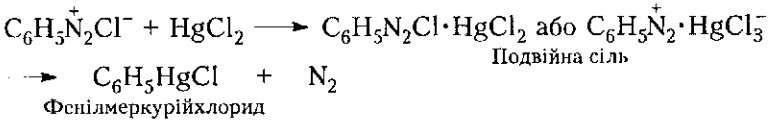
**2. Розклад солей діазонію при нагріванні.** При кип'ятінні водних розчинів діазонієвих солей утворюються феноли:



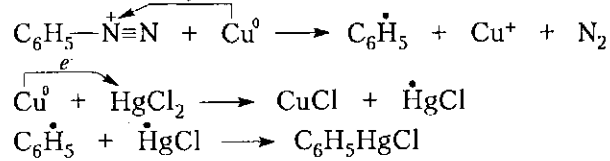
У разі повільного нагрівання діазонійтетрафлуороборату одержують флуорарени (*реакція Г. Бальца – Г. Шимана*, 1927 р.):



**3. Реакція О. Несмєянова** широко застосовується для синтезу металорганічних сполук (гл. 26.1(5)):



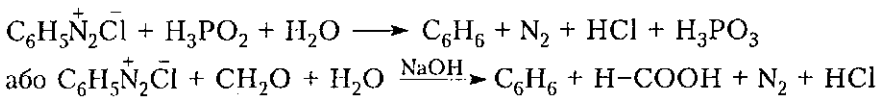
Крім солей меркурію використовують також галогеніди стибію, плюмбуму, титану, стануму, а замість міді – порошкуваті цинк або бісмут. Припускають, що реакція відбувається за таким механізмом:



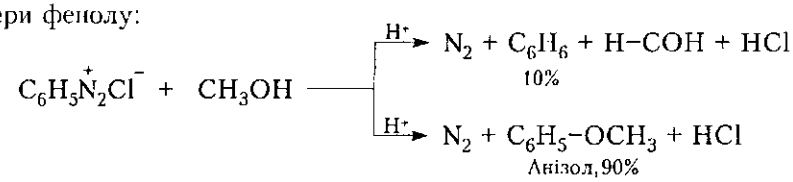
**4. Конденсація Г. Мейєрвейна (1939 р.).** При взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками (акрилова та цинамонова (корична) кислоти, їх нітрили, альдегіди, естери, стирол тощо), для яких характерні спряжені системи зв'язків, утворюються відповідні аренпохідні в процесі арилювання, наприклад:




**5. Реакція дезамінування (заміщення діазогрупи воднем).** Важливою властивістю діазосполук є їх здатність у присутності фосфоністої кислоти $H_3PO_2$ або її солей, формальдегіду (параформу), мурашиної кислоти або спирту відновлюватися до аренового вуглеводню:

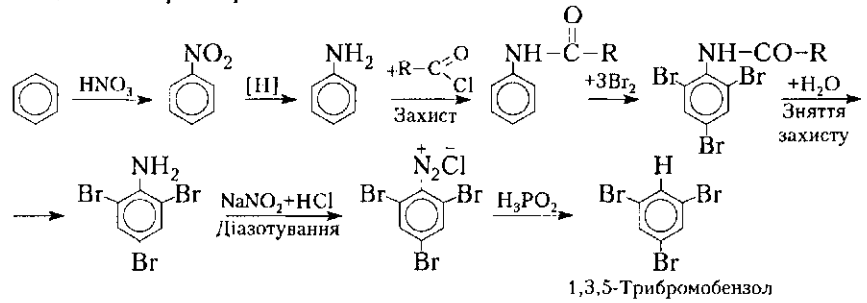


При застосуванні спирту поряд з ареном утворюються відповідні етери фенолу:




Із збільшенням алкільної групи спирту вихід арену зростає, а етеру фенолу спадає.

За допомогою цієї реакції можна вилучити аміногрупу з ароматичного кільця. Наприклад, у випадку 1,3,5-трибромобензолу, прямий синтез якого заборонений правилами орієнтації, проводять відповідний ланцюжок перетворень:

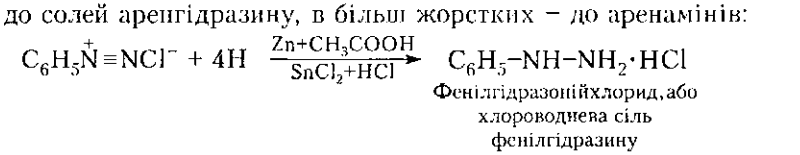





## 33.2.2. Реакції без виділення азоту

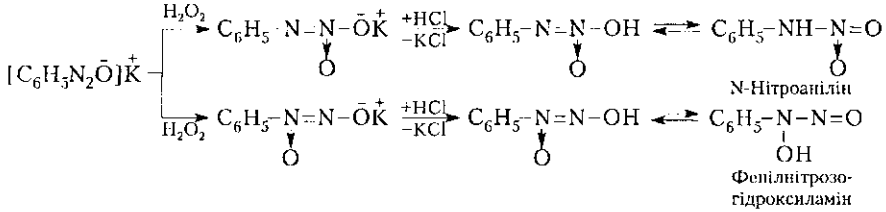
До реакцій діазосполук, що відбуваються без виділення азоту, належать у першу чергу реакції відновлення, окиснення та азосполучення (азокопуляції).

**1. Реакція відновлення.** У м'яких умовах солі діазонію відновлюються до солей арилгідразину, в більш жорстких – до аренамінів:




Наведена реакція є промисловим методом добування фенілгідразину.

**2. Реакція окиснення.** При окисненні діазотатів утворюються нітроаміни та нітрозогідроксиламіни внаслідок приєднання атома кисню до різних атомів азоту:

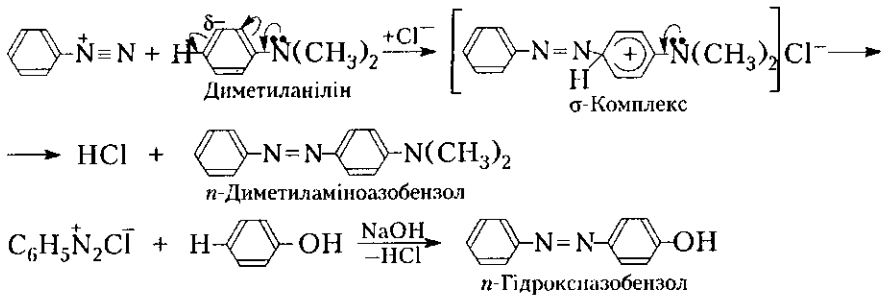



**3. Реакція азосполучення.** Дана реакція складова в процесі одержання азосполук, які здебільшого є азобарвниками. Найкраще солі діазонію (діазокомпоненти) вступають в реакцію з фенолами (азокомпонентами) у лужному середовищі та з третинними аренамінами (азокомпонентами) в нейтральному або слабокислому середовищі.

Реакції азосполучення (азокопуляції) відносяться до реакцій електрофільного заміщення, де електрофілом виступає діазокатіон. Заміщення атома водню бензольного ядра діазокатіоном відбувається лише біля атома вуглецю, активованого сильними електронодонорними замісниками –OH або $NR_2$. Реакція $S_E$ відбувається в основному в *п*-положенні, якщо ж воно зайняте, діазокатіон заміщує водень в *о*-положенні, що пояснюється стеричними перешкодами, які створюються групами OH або $NR_2$ для нього:

*Ароматичні азосполуки — речовини, які містять азогрупу — N=N—, сполучену з двома арильними залишками Ar—N=N—Ar.*

*Азосполучення — реакція утворення азосполук за участю діазонієвих солей (діазокомпонент) і активованих електронодонорними замісниками аренів (азокомпонент).*

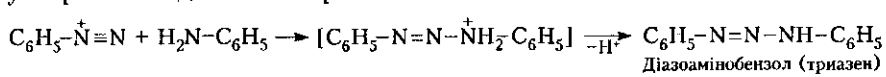



Реакція азосполучення для аренамінів не відбувається в сильнокислому розчині, тому що аміногрупа при цьому перетворюється в амонійну $-\overset{+}{N}R_2H$, яка дезактивує бензольне ядро щодо реакцій електрофільного заміщення. Для фенолів необхідно застосувати лужні розчини з метою утворення фенолят-аніона $C_6H_5-\ddot{O}:^-$ з сильним електронодонорним впливом атома кисню на густину електронів в *n*-положенні. Оптимальним pH для третинних амінів вважається 6–8, а для фенолів – 9–10. Слід пам'ятати, що при pH більше 10 відбувається перетворення діазокатіона $ArN^+_2$ в діазоаніон $ArN_2O^-$.

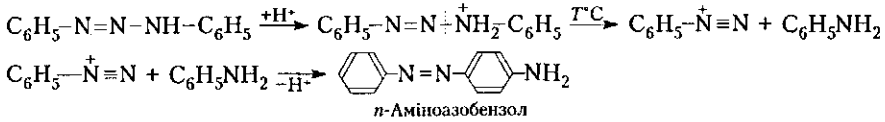
Активність азокомпоненти при азосполученні, наприклад з бензолдіазонійхлоридом, проявляється в послідовності:

$$C_6H_5O^{\ominus} > C_6H_5-NR_2 > C_6H_5-OH$$

При взаємодії діазонієвих солей з первинними і вторинними амінами за умов нейтрального і слабокислого середовища діазогрупа вступає в аміногрупу азокомпоненти, а не в ароматичне ядро. При цьому утворюються діазоаміноарени:




Діазоаміноарени при нагріванні в присутності кислоти перетворюються в *n*-аміноазосполуки внаслідок послідовних розриву азот-азотного зв'язку $=N-\overset{+}{N}H_2-$ та взаємодії утворених при цьому діазокатіона з іншою молекулою аніліну:

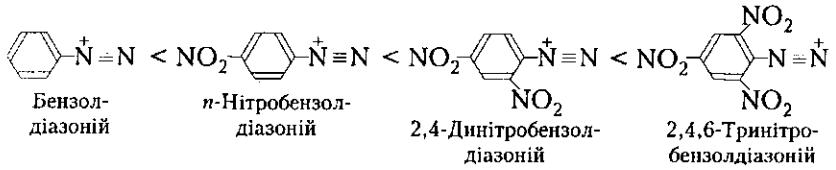



Таке перетворення діазоаміноаренів в аміноарени відносять до міжмолекулярного перегрупування.

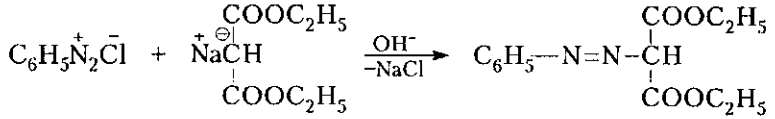
Діазокатіон вважається слабким електрофілом, і присутність у ньому електроноакцепторних замісників в *o*- і *n*-положеннях щодо



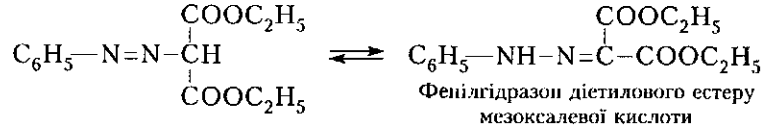
діазогрупи збільшує його електрофільну силу, а присутність електронодонорних, навпаки, – зменшує. Наприклад, електрофільна здатність діазокомпоненти зростає в ряду:



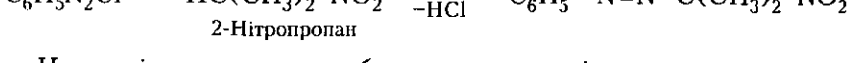

Реакція азосполучення проходить також і з аліфатичними азокомпонентами, або C–H-кислотами, що містять рухливі атоми водню метиленової групи (естери малонової, ацетоцтової, ціаноцтової кислот, нітроалкани тощо):



При збереженні другого активного метиленового водню відбувається ізомеризація з утворенням аренгідразонів:




Тому азогрупа зберігається лише при застосуванні азокомпоненти з одним метиленовим атомом водню:




Наведені азосполуки є азобарвниками, вони інтенсивно поглинають світло у видимій частині спектра (800–400 нм). Для появи забарвлення необхідна наявність у молекулі барвника достатньо довгої спряженої системи зв'язків або груп, що здатні поглинати в даній частині спектра (–N=N–, >C=O, – хіноїдна група  , –N=O, $-NO_2$ тощо).

Такі групи називаються *хромофорними* (гл. 7.2.1.1), а система спряжених зв'язків за їх участю – *хромофорною системою зв'язків*. Введення інших груп OH, –COOH, $-NH_2$, $-SO_3H$ тощо поглиблює забарвлення та сприяє хімічному зв'язуванню молекул барвника з тканиною. Такі групи називаються *ауксохромними* (від грецьк. *auxano* – збільшую, *chroma* – колір). Ауксохромні групи сприяють батохромному зміщенню максимуму поглинання $\lambda_{max}$ у бік більших довжин хвиль (гл. 7.2.1.1) завдяки своїм донорним або акцепторним

$$C_6H_6 + HCl + 0{,}5O_2 \xrightarrow{250^\circ C} C_6H_5Cl + H_2O$$
$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow{750^\circ C} C_6H_5OH + HCl$$

За такою технологією хлор фактично взагалі не витрачається, і підсумкова реакція може бути записана так:

$$C_6H_6 + 0{,}5O_2 \longrightarrow C_6H_5OH$$

**2. Реакція лужного сплавлення сульфокислот** (гл. 31.2(2)). Реакція нуклеофільного заміщення сульфогрупи гідроксильною проходить у результаті взаємодії твердого гідроксиду натрію з аренсульфоновою кислотою з одержанням феноляту натрію, який під дією кислоти перетворюється у фенол:

$$C_6H_5SO_2OH + 3NaOH \xrightarrow{300^\circ C} C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$$
$$C_6H_5ONa + H_2O + CO_2 \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Часто для виділення фенолу з феноляту використовують діоксид сірки, що існує в реакційному середовищі:

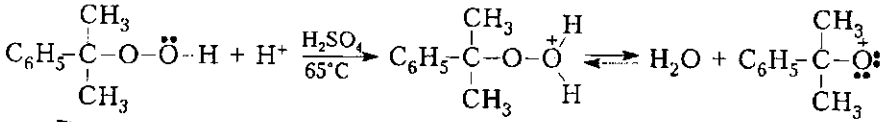
$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

**3. Розкладання солей діазонію** (гл. 33.2.1(2)). При нагріванні водних розчинів солей діазонію добувають феноли:

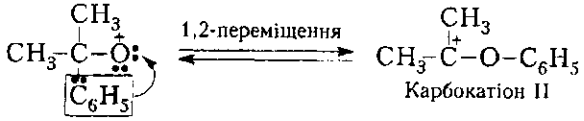
$$C_6H_5\overset{+}{N}_2\overset{-}{O}SO_2OH + H_2O \xrightarrow{100^\circ C} C_6H_5{-}OH + H_2SO_4 + N_2$$

Бензолдіазоній-гідросульфат

**4. Кислотне розщеплення гідропероксиду ізопропілбензолу** (Р. Удріс, П. Сергєєв, Б. Кружалов, 1942 р.). Алкілюванням бензолу пропіленом або пропан-пропіленовою фракцією продуктів крекінгу нафти отримують кумол (гл. 28.5.1(1)). Останній окиснюють молекулярним киснем у присутності каталізатора до відповідного гідропероксиду (гл. 28.5.3), який під дією розведеної сульфатної кислоти розкладається на кінцеві фенол і ацетон унаслідок таких перетворень:

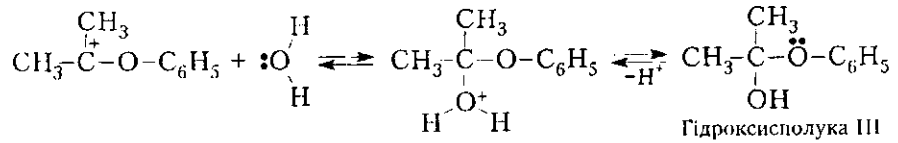


Гідропероксид ізопропілбензолу — Оксонієвий катіон — Катіон I



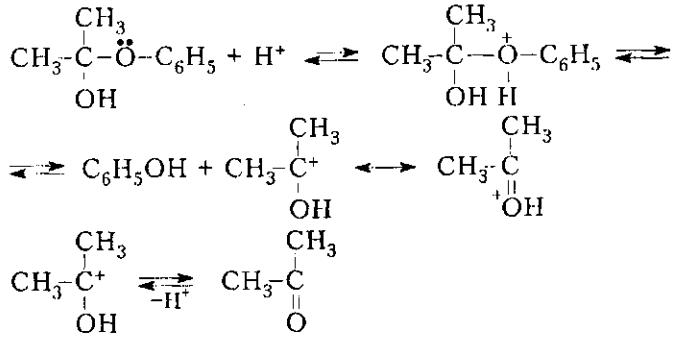
Карбокатіон II





Гідроксисполука III

Протонований гідропероксид, як нестійкий оксонієвий іон, розщеплюється до катіона I, що має електронно-дефіцитний (секстет електронів) атом кисню. Далі проходить 1,2-переміщення (1,2-зміщення) фенільної групи з парою електронів до цього кисню з утворенням термодинамічностійкішого карбокатіона II, який взаємодіє з молекулою води і дає гідроксисполуку III. Вона являє собою напівацеталь або напівкеталь і в кислому середовищі розкладається на ацетон і фенол (16.3.1.2.1(4)):



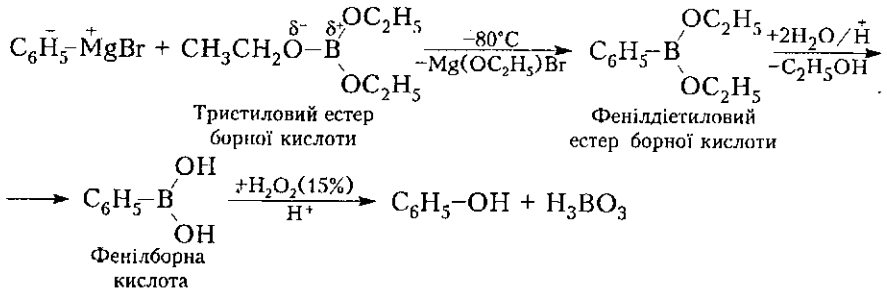
Наведене перегрупування належить до нуклеофільних або секстетних, і 1,2-зміщення фенільної групи відбувається до електронно-дефіцитного атома кисню, який має секстет з шести електронів. Це нагадує нуклеофільне переміщення до електронно-дефіцитного вуглецю для карбокатіонів (гл. 9.4.4(2) і 14.1.3.2 (4)) або до електронно-дефіцитного азоту (гл. 19.1(4)).

Кумольний метод одержання фенолу вважається одним із найекономічніших, оскільки поряд з фенолом утворюється й ацетон.

**5. Гідроксилювання бензолу.** Під дією пероксиду водню можливе пряме гідроксилювання бензолу в присутності солей Cu (II), Fe (II), Ti (III):

$$C_6H_6 + H_2O_2 \longrightarrow C_6H_5OH + H_2O$$

**6. Синтез за допомогою борорганічних сполук з реактивів Гріньяра.** При взаємодії триалкілового естеру борної кислоти з реактивом Гріньяра утворюється фенілдіалкіловий естер цієї кислоти, який у кислому середовищі гідролізується до фенілборної кислоти. При дії на останню пероксиду водню синтезується фенол з виходом понад 70%, наприклад:




**7. Суха перегонка кам'яного вугілля.** При сухій перегонці кам'яного вугілля (гл. 28.3(1)) утворюється кам'яновугільна смола. Добута смола, що містить понад 400 ароматичних і гетероциклічних сполук, шляхом хімічної обробки та фракційної перегонки розділяється на ряд основних фракцій (оліїв):

1) *легкий* олій з температурою кипіння до 170°C (арени, тіофен, піридин тощо);

2) *фенольний* (*карболовий*) олій, 170–210°C (феноли (до 40%), крезоли, нафталін, інден, кумарон тощо);

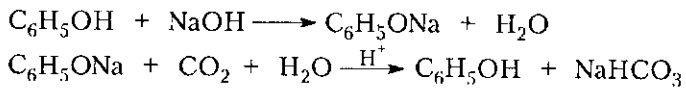
3) *нафталеновий* олій, 210–230°C (нафтален, метилнафтален, індол тощо);

4) *поглинальний* (*важкий*) олій, 230–270°C (похідні нафталену, флуорен, індол тощо);

5) *антраценовий* олій, 270–340°C (антрацен, фенатрен, карбазол тощо);

6) *пек* кам'яновугільної смоли, температура > 360°C (пірен, хризен, парафіни тощо).

Феноли з відповідних фракцій добувають за допомогою їх обробки 12–15%-ним лугом, з яким вони утворюють водорозчинні феноляти на відміну від нафталену. Такі феноляти дією будь-якої мінеральної кислоти переводять у феноли. У промисловості для цього використовують карбонатну кислоту або суміш діоксиду сірки з водою:



### 34.1.1.2. Фізичні і хімічні властивості

Одноатомні феноли – прозорі рідини або кристалічні речовини, часто забарвлені в рожево-червоні кольори завдяки їх окисненню. Це отрути, і в разі попадання на шкіру вони викликають опіки. Розчинність фенолів у воді мала, їх температури кипіння відносно великі внаслідок існування міжмолекулярних водневих зв'язків.



Феноли – полярні речовини з дипольним моментом μ = 1,5÷1,6 D. Значення ЕІ 8,5÷8,6 еВ свідчить про більші донорні властивості фенолів порівняно з такими аренами, як бензол (9,25 еВ), толуол (8,82 еВ), етилбензол (8,76 еВ) (гл. 28.4). Це пов'язано із взаємодією гідроксильної групи з π-зв'язками бензольного ядра завдяки позитивному *M*-ефекту ОН-групи, який переважає її негативний *I*-ефект.

Максимум поглинання в УФ-частині спектра для фенолу зміщено в бік довших хвиль приблизно на 15 нм порівняно з бензолом (батохромний зсув) завдяки участі *n*-електронів кисню у спряженні з бензольним ядром і проявляється при 275 нм з тонкою структурою (гл. 28.4).

В ІЧ-спектрах для фенолів, як і для спиртів, характерні інтенсивні смуги $\nu_{OH}$ в ділянці 3200–3600 $см^{-1}$ і 3600–3615 $см^{-1}$ для сильнорозведених розчинів (гл. 14.1.2), але для $\nu_{C-O}$ фенолів простежується смуга близько 1230 $см^{-1}$, на відміну від 1220–1125 $см^{-1}$ для спиртів.

У ПМР-спектрах сигнал протона ОН-групи фенолів проявляється в ширшому діапазоні (4,0–12,0 м.ч.) порівняно з спиртами залежно від природи і концентрації розчинника, температури, наявності міжабо внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Часто сигнал протона ОН-групи реєструють при 8,5–9,5 м.ч. у диметилсульфоксиді або при 4,0–7,5 м.ч. у $CCl_4$.

На відміну від спиртів, для яких характерні реакції з розщепленням як О–Н-зв'язку (кислотно-основні властивості, утворення естерів, окиснення тощо), так і С–О-зв'язку (реакції нуклеофільного заміщення, дегідратації, перегрупування) (гл. 14.1.3), фенолам більш притаманні реакції першого типу. Крім того, їм властиві реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі, що активоване електронодонорною гідроксильною групою.

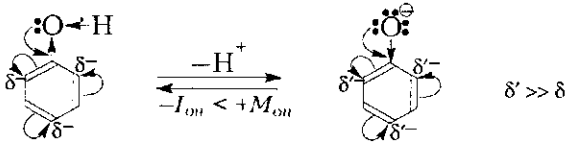
### 34.1.1.2.1. Реакції фенольного гідроксилу

**1. Кислотні властивості.** Для фенолів, як і для інших енолів, характерна кето-енольна таутомерія. Однак більшість одноатомних фенолів існує виключно в енольній формі. Така стійкість енольної форми порівняно з кетонною зумовлена ароматичністю бензольного ядра, а також вищою мірою спряження пари електронів атома гідроксильного кисню з π-електронною системою бензольного кільця (*p*-π-спряження):



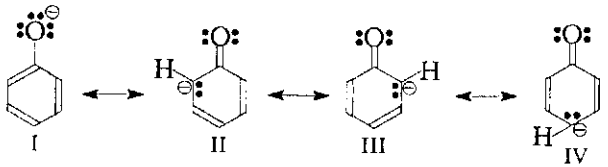

Унаслідок зазначеного спряження електронна густина кисню зміщується до бензольного ядра і підсилює його електронодонорні властивості, незважаючи на –*I*-ефект ОН-групи. При цьому О–Н-зв'язок

стає полярнішим, що сприяє його іонізації з утворенням протона і фенолят-аніона. Отже, феноли – це типові ОН-кислоти (гл. 6.1.1):




Фенолят-аніон

У фенолят-аніоні негативний заряд атома кисню значно делокалізований, що підвищує його стійкість, але зменшує основність порівняно з алкоксид-аніоном $RO^-$. Розосередження негативного заряду можна передати за допомогою резонансних структур I–IV, які неможливі для аліфатичних спиртів:



I II III IV

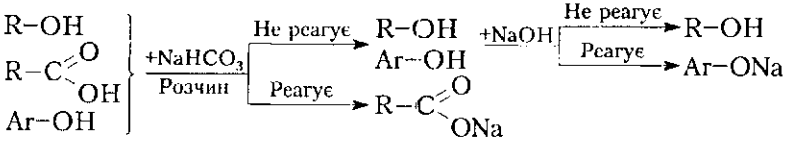
Як кислоти феноли сильніші, ніж вода і спирти, але слабкіші, ніж карбонатна, ціанідна і карбонові кислоти (гл. 6.1.1):

$$R-C(=O)-OH > H_2CO_3 > Ar-OH > H_2O > R-OH$$

Тому феноли взаємодіють не тільки з натрієм, але і, на відміну від алканолів, з сильними основами – лугами. Із слабкими основами на зразок гідрокарбонатів лужних металів феноли не взаємодіють:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightleftharpoons C_6H_5ONa + H_2O$$

Це використовують для розділення сумішей спиртів, фенолів і карбонових кислот за схемою:



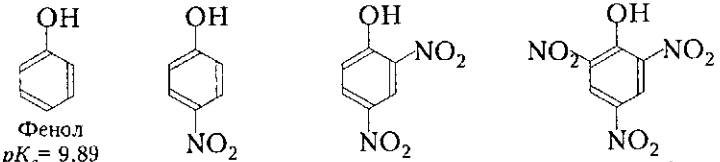

Наведений спосіб розділення не може бути застосований, якщо всі три вихідні сполуки розчиняються у воді.

Феноляти лужних металів аналогічно солям сильних основ і слабких кислот легко гідролізуються водою, і розчин проявляє сильнолужну реакцію:

$$C_6H_5ONa + HOH \rightleftharpoons C_6H_5OH + NaOH$$



Кислотність фенолів залежить від природи замісника в ядрі. Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність, а електронодонорні – зменшують. Вплив природи замісника на феноли протилежний його дії на основність ароматичних амінів (гл. 32.2(1)). Так, введення сильної акцепторної нітрогрупи змінює значення показника кислотності $pK_a$ фенолів таким чином:



Фенол
$pK_a$ = 9,89



*n*-Нітрофенол
$pK_a$ = 7,16



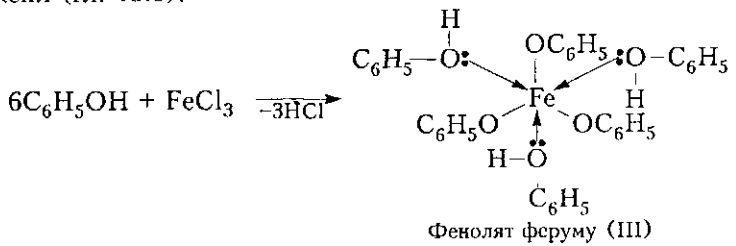
2,4-Динітрофенол
$pK_a$ = 4,01



2,4,6-Тринітрофенол (пікринова кислота)
$pK_a$ = 0,40

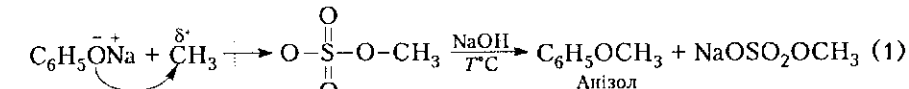
Підвищення кислотності пояснюється здатністю $NO_2$-групи брати участь у делокалізації негативного заряду феноксидного аніона. При наявності в молекулі фенолу трьох нітрогруп кислотні властивості, наприклад, пікринової кислоти досягають рівня мінеральних.

Феноли здатні утворювати феноляти не тільки з лужними металами, але і з солями важких металів. Так, з солями феруму (III) вони дають забарвлені у фіолетовий колір комплексні сполуки, тому солі Fe (III) виступають як реактиви на сольний (фенільний) гідроксил (гл. 16.5):



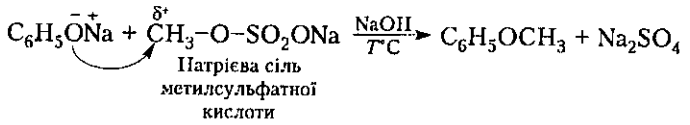

Фенолят феруму (III)

**2. Алкілювання гідроксильної групи (О-алкілювання).** Феноляти при алкілюванні утворюють етери. Як алкілюючі агенти використовують діалкілсульфати, галогеналкіли, хлороцтові кислоти, оксирани тощо. В реакціях О-алкілювання (алкілювання атома кисню) фенол або фенолят-аніон виступає у ролі нуклеофілу, що атакує електрофільні центри алкілюючих реагентів:




Діметилсульфат

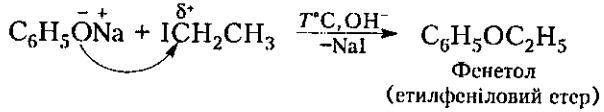
Анізол (метилфеніловий етер)



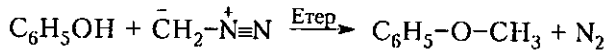

(2)

Зауважимо, що реакція (2) потребує жорсткіших умов, ніж реакція (1).

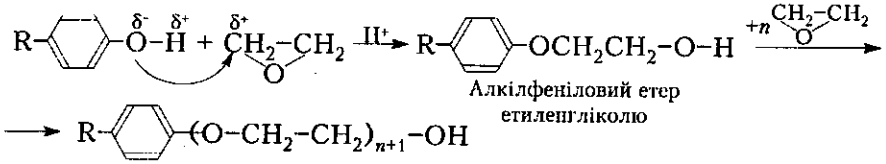
Етери фенолу добувають також реакцією Вільямсона (гл. 13.1.3.1 і 15.1.1):




О-Алкілювання безпосередньо фенолу можливе за допомогою діазометану (гл. 19.5):

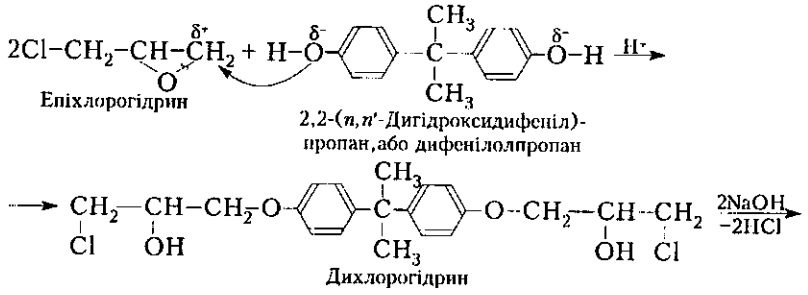


Алкілюванням фенолів етиленоксидом утворюються фенілові етери поліетиленгліколів (гл. 15.2):

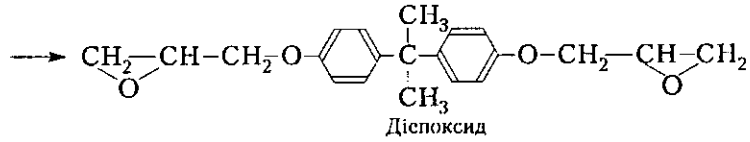



У випадку R = $C_8H_{17}$ (октил) синтезовані поліетери проявляють поверхнево-активні властивості і використовуються як неіоногенні миючі засоби (детергенти) на зразок ОП-7 або ОП-10 тощо, для яких цифри 7 або 10 відповідають кількості ланок етиленоксиду (*n*) у молекулі поліетиленгліколю.

До реакцій О-алкілювання відносять також утворення епоксидних сполук (циклічних етерів), які застосовуються в першу чергу для одержання ефективних епоксидних адгезивів (клеїв):



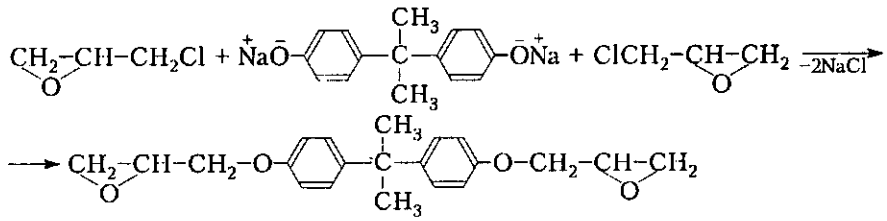


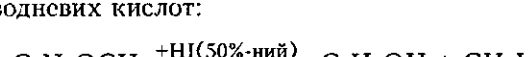

Для цього використовують взаємодію епіхлорогідрину (алкілюючого агента) з 2,2-(*n*,*n*'-дигідроксидифеніл)пропаном, синонімами якого є технічні назви бісфенол А, діан, або дифенілолпропан. Продукт алкілювання дихлорогідрин у лужному середовищі відщеплює хлороводень і утворює реакційноздатний діепоксид, який далі спроможний перетворюватись у процесі поліконденсації в епоксидні смоли (гл. 39.2.5). Каталізаторами реакції поліконденсації виступають як кислоти, так і основи. При кислотному каталізі на кінцях макромолекули залишаються хлорогідринові групи, а при основному – епоксидні.

Слід зауважити, що нуклеофільна атака фенолом епоксидного кільця в умовах кислотного каталізу повинна здійснюватися на середній атом вуглецю епіхлорогідрину (гл. 15.2), але внаслідок стеричних перешкод (наявність об'ємної хлорометильної групи $-CH_2Cl$) атакується крайній атом вуглецю.

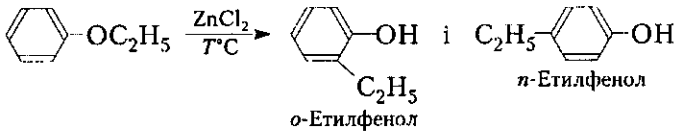
Утворення діепоксиду може відбуватися іншим маршрутом при взаємодії двонатрієвої солі дифенілолпропану з епіхлорогідрином:



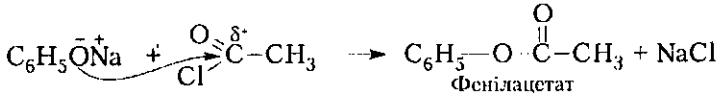
Нециклічні етери фенолів, на відміну від циклічних на зразок епоксидів, являють собою відносно інертні сполуки. Вони гідролізуються дещо легше, ніж аліфатичні етери, в присутності концентрованих галогеноводневих кислот:



У присутності сполук на зразок кислот Льюїса етери фенолу здатні до ізомеризації в алкілфеноли (М. Курсанов):

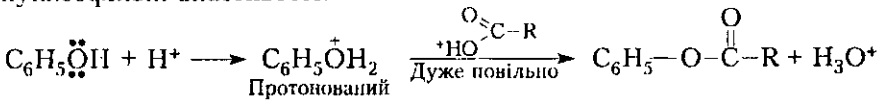


**3. Ацилювання гідроксильної групи (О-ацилювання).** Ацилювання фенолів або фенолятів хлорангідридами карбонових кислот у присутності лугу або піридину приводить до утворення естерів (*реакція К. Шоттена*, 1884 р. – *Е. Баумана*, 1886 р.):



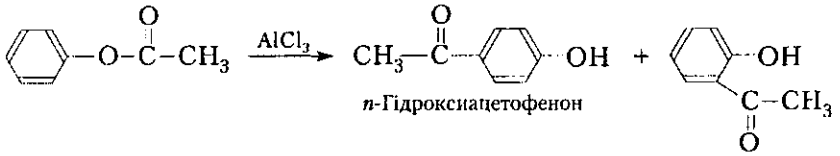

Фенілацетат

Як ацилюючий реагент використовують також ангідриди кислот. Ацилювання фенолів карбоновими кислотами в присутності сульфатної кислоти, характерне для аліфатичних спиртів, проходить надзвичайно повільно. Це пов'язано із значним зменшенням електронної густини на протонованому фенольному атомі кисню, що суттєво зменшує його нуклеофільні властивості:




Для зміщення рівноваги в бік утворення естеру необхідно енергійно вилучати воду в процесі реакції.

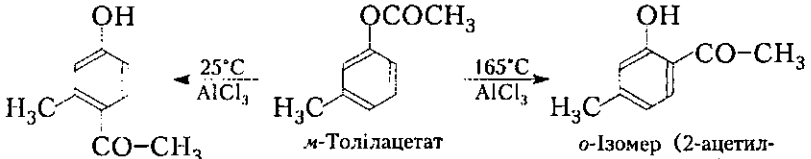
Аналогічно етерам фенолів для їх естерів характерне перегрупування в присутності кислот Льюїса з міграцією ацильної групи в ядро головним чином у *п*-положення (*перегрупування К. Фріса*, 1908 р.) з утворенням кетонофенолів (ацилфенолів):




*п*-Гідроксиацетофенон

*о*-Гідроксиацетофенон

Перегрупування Фріса часто використовують для синтезу ароматичних кетонів замість прямого ацилювання аренів. Міграція ацильної групи в *о*- або *п*-положення залежить головним чином від температури, а також від природи розчинника і каталізатора. При цьому при низьких температурах утворюються *п*-ізомери, а при високих – *о*-ізомери:




*п*-Ізомер (4-ацетил-3-метилфенол), 80%

*м*-Толілацетат

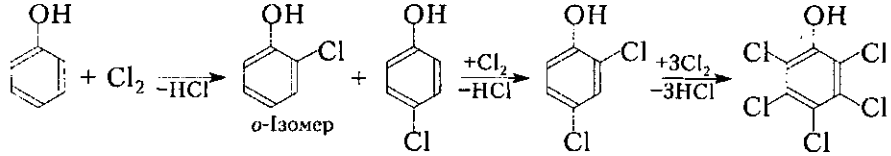
*о*-Ізомер (2-ацетил-5-метилфенол), 95%



### 34.1.1.2.2. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі

У зв'язку з тим що гідроксильна група або аніон атома кисню особливо сильні *о*- і *п*-орієнтанти електронодонорної дії, реакції електрофільного заміщення для фенолів проходять відносно легко.

**1. Галогенування.** Галогенування фенолів може відбуватися без каталізаторів, і природа кінцевого продукту залежить від умов реакції. Так, у неводних середовищах хлорування фенолу проходить за схемою:



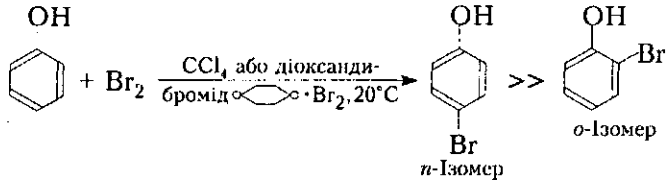

*о*-Ізомер

*п*-Ізомер

2,4-Дихлорофенол

Пентахлорофенол

Ще легше фенол бромується, і залежно від природи розчинника в ядро вступають від одного до трьох атомів брому, наприклад:

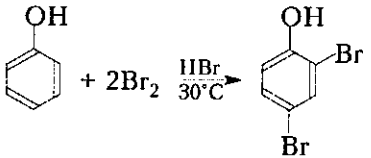



*п*-Ізомер

*о*-Ізомер

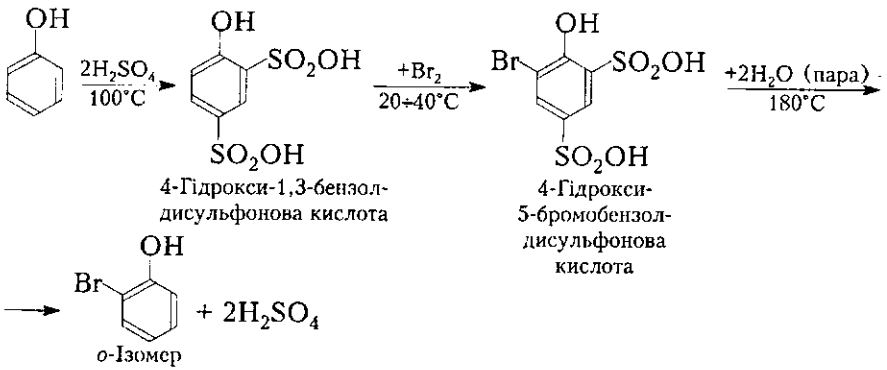
З метою синтезу *п*-ізомеру краще бромування проводити в діоксані, в якому утворюється діоксандибромід. Цей бромуючий агент завдяки своєму значному розміру не здатний бромувати *о*-положення.

При проведенні бромування в інших розчинниках спостерігається утворення дибромопохідного:

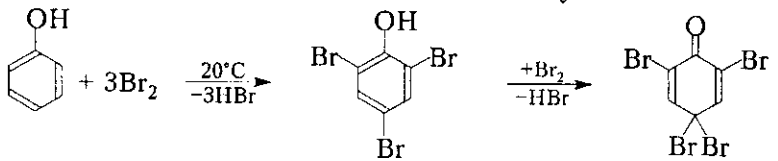



2,4-Дибромофенол, 80%

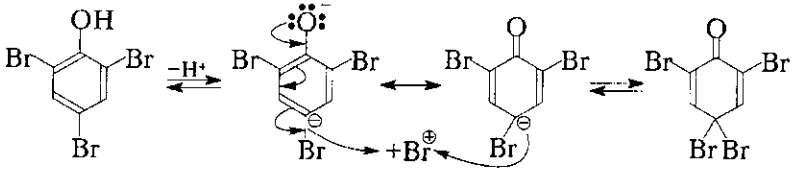
Для добування *о*-бромофенолу проводять спочатку сульфування фенолу (захист *о*- і *п*-положень від бромування), після чого отриману 4-гідрокси-1,3-бензолдисульфонову кислоту бромують і шляхом гідролізу водяним паром вилучають сульфогрупи з ароматичного ядра:




При бромуванні фенолу бромною водою реакція відбувається настільки швидко, що трибромофенол виникає практично відразу, у випадку надлишку брому процес проходить далі з утворенням неароматичного ненасиченого циклічного кетону:

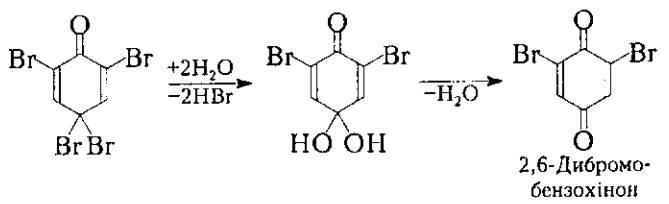



Утворення циклічного кетону пояснюється великим орієнтуючим впливом у процесі бромування фенольного гідроксилу і ще більшим – фенолятного аніона на *п*-положення, для якого і після заміщення водню бромом атом вуглецю залишається чутливим до атакуючого електрофілу $Br^+$. Крім того, після кожного вступу до ароматичного ядра атомів брому в *о*- і *п*-положеннях спостерігається зростання кислотних властивостей бромофенолів, яке внаслідок, мабуть, проявлення $-I$-ефекту атомів брому сприяє утворенню фенолятного аніона. Останній, як було вже зазначено, ще енергійніше взаємодіє з наступним бромним електрофілом:

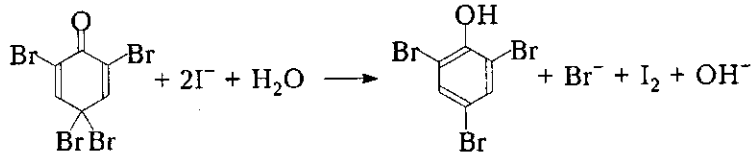



Доказом утворення циклічного тетрабромокетону є його перетворення гідролізом у похідну бензохінону:





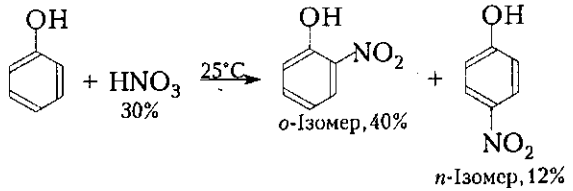

Бромування фенолу надлишком брому використовується для кількісного визначення фенолів шляхом йодометричного титрування тіосульфатом натрію $Na_2S_2O_3$ вільного йоду, який виділяється після додавання до суміші розчину KI:



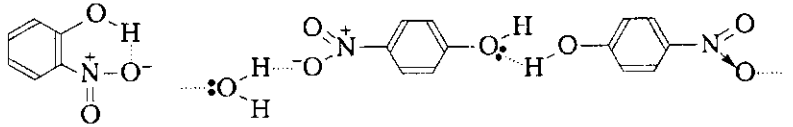

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Йод безпосередньо феноли не йодує, для проведення цієї реакції необхідно застосувати окисники (гл. 29.1(2)).

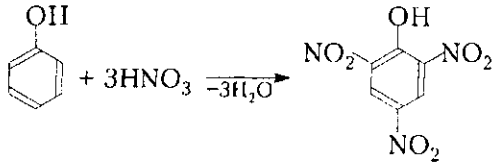
**2. Нітрування.** Залежно від концентрації нітратної кислоти при нітруванні фенолу утворюються різні похідні. Так, застосовуючи розведену $HNO_3$, одержують суміш *о*- і *п*-ізомерів нітрофенолів:




Отримані ізомери легко розділяються перегонкою з водяною парою. При цьому *о*-нітрофенол має більшу летючість (меншу температуру кипіння) внаслідок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Для *п*-ізомеру, на відміну від *орто*-, характерні міжмолекулярні водневі зв'язки з молекулами води або між собою залежно від концентрації:



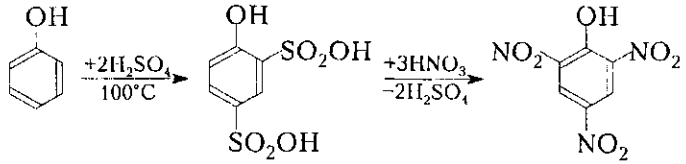
Нітрування фенолу концентрованою $HNO_3$ легко утворює тринітрофенол (пікринову кислоту):



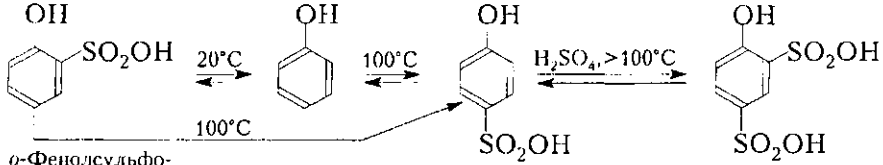

Пікринова кислота

Пікринову кислоту вперше отримав П. Вульф 1771 р., а назву їй дав Ж. Дюма.

Добування пікринової кислоти при нітруванні фенолу супроводжується небажаним окисненням і обсмоленням. Тому з метою запобігання таким побічним процесам спочатку сульфують фенол до утворення 4-гідрокси-1,3-бензолдисульфонової кислоти, значно стійкішої до окиснення при дії концентрованої $HNO_3$. При цьому у дисульфоновій кислоті заміщується не тільки атом водню в *о*-положенні, але і обидві сульфогрупи нітрогрупами (електрофільне заміщення). Саме таким способом у промисловості одержують пікринову кислоту:




**3. Сульфування.** Сульфування фенолу значною мірою залежить від температури. Так, при кімнатній температурі утворюються в основному *о*-, а при високих (100°C) – *п*-ізомери:



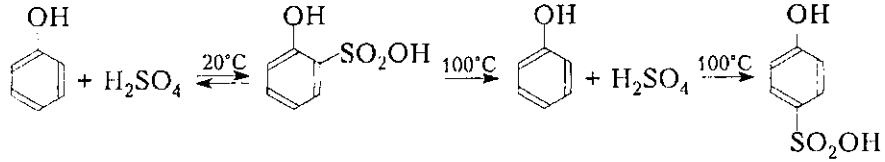

*о*-Фенолсульфонова кислота

*п*-Фенолсульфонова кислота

Нагрівання *о*-ізомеру до високих температур (> 100°C) сприяє його перегрупуванню в *п*-ізомер. Наведені особливості синтезу ареносульфонових кислот виникають унаслідок переходу реакції сульфування від умов кінетичного контролю до умов термодинамічного (гл. 5.4 і рис. 5.13). Отже, при низькій температурі (20°C) швидкість утворення *о*-ізомеру більша, ніж *п*-ізомеру внаслідок меншого значення для *о*-ізомеру енергії активації $\Delta G^{\neq}$. При вищій температурі (100°C) і більшому часі процесу починає в переважній кількості нагромаджуватися *п*-ізомер завдяки нижчому значенню його вільної ентальпії $\Delta G$. Іншими словами, в умовах зворотної реакції сульфування *о*-ізомер з часом

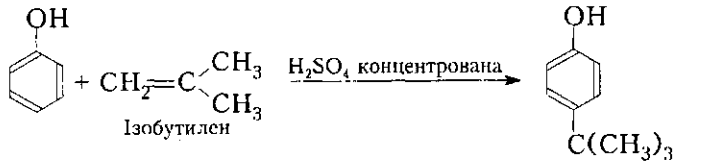


десульфується на вихідні фенол і сульфатну кислоту, після чого починає сульфуватись у *п*-положення, що термодинамічно вигідніше:



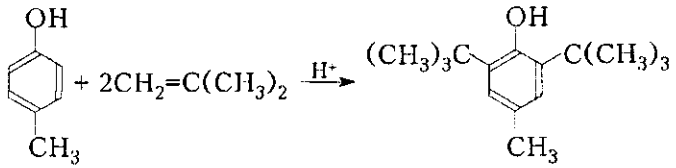

Такий підхід (здатність сполук до зворотних реакцій) використовують на практиці з метою одержання того чи іншого ізомеру.

**4. Алкілювання (С-алкілювання).** Алкілювання фенолів спиртами або алкенами в присутності каталізаторів (гл. 28.5.1(1)) легко проходить з утворенням відповідних алкілфенолів, що застосовуються при синтезі барвників, ПАР, антиоксидантів, наприклад:




Ізобутилен

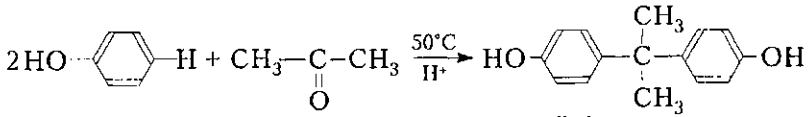
*п-трет*-Бутилфенол




*п*-Крезол

2,6-Ди-*трет*-бутил-*п*-крезол (іонол)

До цієї реакції може належати взаємодія фенолів з аліфатичними кетонами в кислому середовищі:

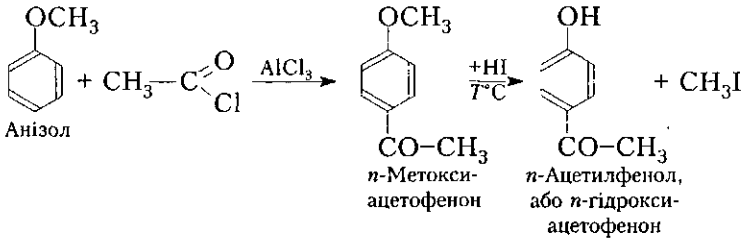



Дифенілолпропан

Інший метод одержання алкілфенолів ізомеризацією Курсанова наведений у гл. 34.1.1.2.1(2).

**5. Ацилювання (С-ацилювання).** На відміну від О-ацилювання при С-ацилюванні необхідно використовувати як мінімум еквімолярну кількість каталізатора на зразок $AlCl_3$ по відношенню до фенолу для галогенангідридів карбонових кислот і подвійну його кількість для інших ацилюючих агентів – ангідридів, про що буде сказано далі

(гл. 35). Реакція ацилювання ускладнюється взаємодією каталізатора з фенолом і обсмоленням. Тому отримати моноацилфеноли практично неможливо. Частіше ацилюють галогенангідридами або ангідридами карбонових кислот не феноли, а їх етери, наприклад:




Анізол; *n*-Метокси-ацетофенон; *n*-Ацетилфенол, або *n*-гідрокси-ацетофенон

Гідроксильну групу з етерової після ацилювання відновлюють дією концентрованої йодоводневої (йодидної) кислоти.

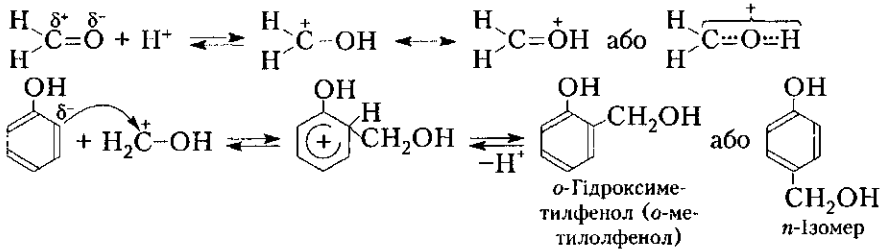
Крім того, ацилфеноли добувають за допомогою перегрупування Фріса (гл. 34.1.1.2.1(3)).

**6. Гідроксиметилювання (утворення ФФС).** Гідроксиметилювання фенолів відноситься до процесу одержання фенолформальдегідних смол (ФФС), або фенопластів (гл. 39.2.5), які широко застосовуються у вигляді клеїв, лаків, емалей, компаундів, захисних плівкоутворювачів або технічних виробів типу текстоліту, гетинаксу, карболіту, прес-порошків, фаоліту тощо.

*Гідроксиметилювання — процес введення до молекули-субстрату метилольної групи* $-CH_2OH$.

Реакція гідроксиметилювання фенолу або поліконденсація його з альдегідами була відкрита А. Байєром 1872 р., а 1908 р. А. Бакеланд реалізував її в промисловості. Легкість перебігу цієї реакції зумовлена тим, що завдяки сильній активуючій дії OH-групи феноли здатні взаємодіяти навіть з такими слабкими електрофілами, як альдегіди і кетони, в присутності кислот або основ.

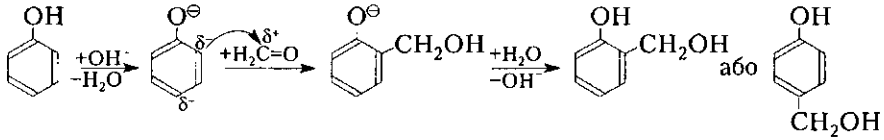
Каталітична дія кислоти полягає в протонуванні формальдегіду з утворенням реакційноздатного електрофілу, який заміщує атом водню в *о*- або *п*-положенні фенолу з утворенням фенолоспиртів, чи метилолфенолів:



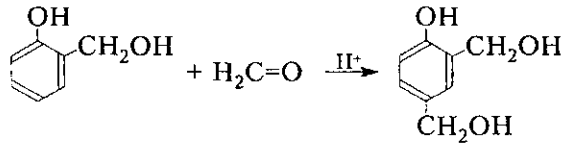

*о*-Гідроксиметилфенол (*о*-метилолфенол); *п*-Ізомер



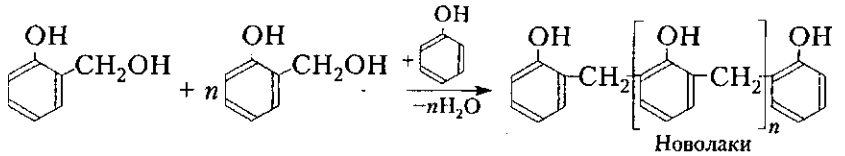
Каталітична дія основ полягає в утворенні фенолят-аніона, нуклеофільна здатність якого вища порівняно з фенолом. Фенолят-аніон атакує електрофільний атом вуглецю формальдегіду одним із своїх активованих положень:




При надлишку формальдегіду гідроксиметилювання фенолоспиртів може відбуватися далі:

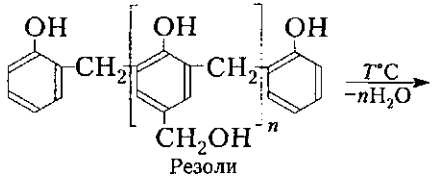



Зупинити реакцію на стадії одержання моно- або дигідроксиметилфенолів практично неможливо, і процес проходить до утворення ФФС. Така реакція відноситься до процесів поліконденсації (гл. 39.2.5). При співвідношенні альдегід : фенол 6 : 7 і кімнатній температурі в кислому середовищі синтезуються *новолачні смоли* – лінійні полімери (термопласти), які плавляться при нагріванні до 90–130°C і розчиняються в органічних розчинниках:

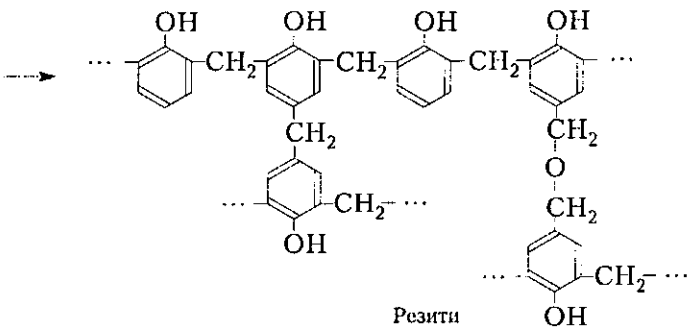



Новолаки

У лужному середовищі при надлишку формальдегіду спочатку через стадію утворення фенолоспиртів синтезуються розчинні *резольні смоли* (реактопласти, або термореактивні полімери) з розгалуженою лінійною будовою аналогічно попередньому випадку:




Резоли




Резити

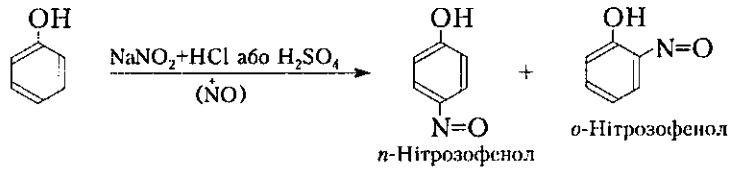
Потім при нагріванні резоли дають нерозчинні *резити* з тривимірною (зшитою) структурою.

При надлишку фенолу резоли здатні переходити в новолаки, а новолачні смоли у випадку надлишку формальдегіду – в резоли.

Необхідно відмітити, що утворення ФФС важко контролюється і відбувається складним шляхом з одержанням молекулярно-неоднорідної суміші олігомерів з молекулярною масою приблизно 500–8000 для новолаків і резолів. Механізм реакції поліконденсації фенолів з альдегідами повністю ще не визначений.

Крім фенолу і формальдегіду фенолальдегідні смоли утворюють також інші похідні фенолу та деякі альдегіди.

**7. Нітрозування.** Нітрозофеноли одержують прямим нітрозуванням фенолів нітритною кислотою:



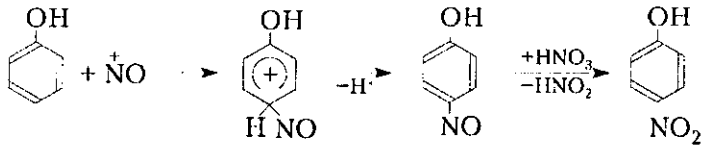

*n*-Нітрозофенол *o*-Нітрозофенол

Електрофільним реагентом у цих реакціях виступає катіон нітрозонію $\overset{+}{N}O$, утворення якого було розглянуто раніше (гл. 33.1).

Таутомерну ізомеризацію нітрозофенолів викладено в гл. 35.2. Необхідно зауважити, що при нітруванні аренів, зокрема фенолів, спостерігається виникнення нітрозопохідних, які легко окиснюються нітратною кислотою у відповідні нітропохідні. Це викликано наявністю в реакційному середовищі нітритної кислоти $HNO_2$, що утворюється з нітратної при окисненні фенолу або нітрозофенолу:

$$HNO_2 + 2HNO_3 \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O} + 2N\overset{-}{O}_3 + \overset{+}{N}{=}O$$





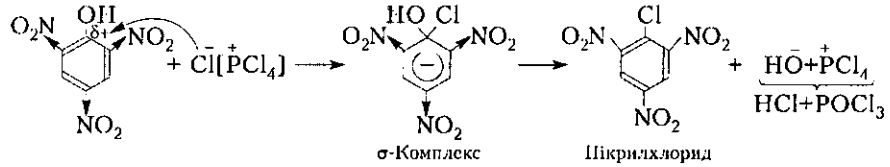

**8. Азосполучення** викладено в гл. 33.2.2(3).

### 34.1.1.2.3. Реакції нуклеофільного заміщення

Реакції нуклеофільного заміщення для фенолів, як правило, не характерні. Це пояснюється існуванням $p$-$\pi$-спряження гідроксилу з бензольним ядром, яке суттєво зменшує реакційну здатність ОН-групи порівняно з аліфатичними спиртами. До того ж гідроксид-аніон відомий як поганий нуклеофуг (відхідна група). Тому, наприклад, галогеноводні зовсім не заміщують НО-групу у фенолах, а $PCl_5$ утворює лише малу кількість хлоробензолу, в той час як основним продуктом реакції є трифенілфосфіт і сполуки хлорування фенолу в ядро (хлорофеноли). При цьому частина $PCl_5$ перетворюється в $PCl_3$ з приблизно однаковою реакційною здатністю і заміщення гідроксильної групи атомом хлору проходить за механізмом аринового відщеплення – приєднання через стадію дегідробензолу:

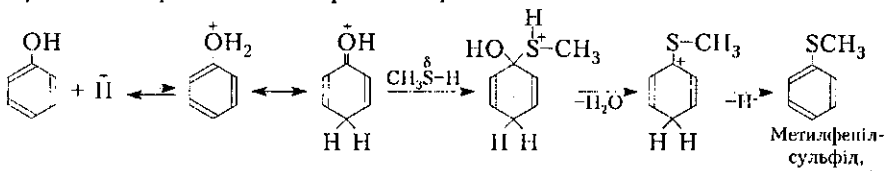
$$C_6H_5OH + PCl_3 \longrightarrow \underset{\text{Трифенілфосфіт}}{(C_6H_5O)_3P} >> + C_6H_5Cl$$

Тільки введення в молекулу фенолу акцепторних замісників в *o*- і *n*-положення відносно гідроксилу дає можливість реалізувати реакції нуклеофільного заміщення:




σ-Комплекс Пікрилхлорид

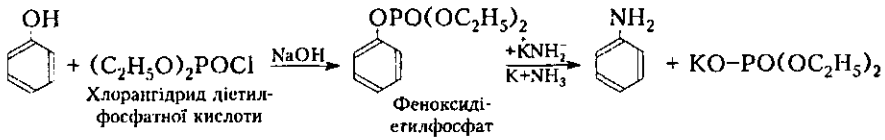
У кислому середовищі можливо замістити ОН-групу тіїльною RS- при дії на протонований фенол меркаптанами:




Метилфеніл-сульфід, вихід 20%

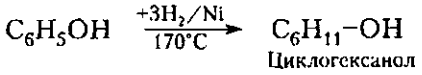
Краще нуклеофільне заміщення для фенолів відбувається, якщо гідроксильну групу перевести в естерову дією хлорангідриду

діетилфосфатної кислоти. При обробці феноксидіетилфосфату амідом калію в рідкому аміаку утворюється анілін:



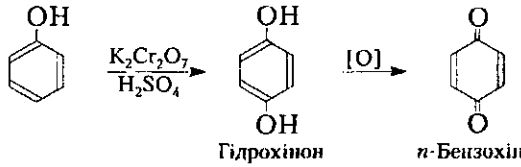

### 34.1.1.2.4. Каталітичне гідрування

Каталітичне гідрування фенолу до циклогексанолу застосовують передусім для одержання адипінової кислоти (гл. 17.3.1(5) і 27.3(4)) і синтетичних волокон капрону (гл. 23.2(4)) і найлону (гл. 19.4):



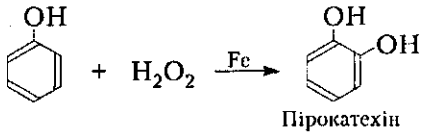

### 34.1.1.2.5. Реакції окиснення

Загалом феноли не стійкі до окиснення і залежно від природи окисника та умов реакції дають різні сполуки. Так, при дії $CrO_3$ або хромової суміші вони перетворюються в *п*-бензохінон з утворенням проміжного гідрохінону:




Саме появою хіноїдної будови (хромофорної системи зв'язків) зумовлене забарвлення фенолів у процесі спонтанного окиснення при зберіганні.

Застосуванням пероксиду водню в присутності заліза замість сполук хрому отримують пірокатехін:

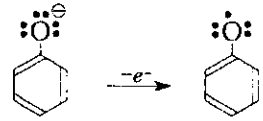



Окиснення фенолу характеризується складним характером і відбувається переважно за радикальним механізмом. При цьому внаслідок переходу електрона до окисника виникає катіон-радикал, який після відщеплення протона перетворюється у феноксильний радикал:

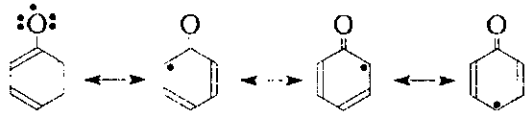




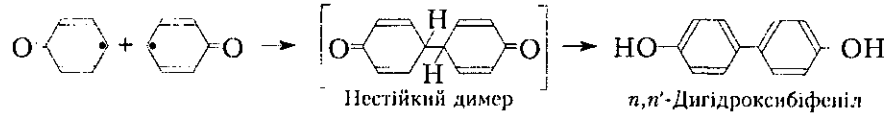

Феноксил-радикал може легко утворюватися також при окисненні фенолят-аніона:



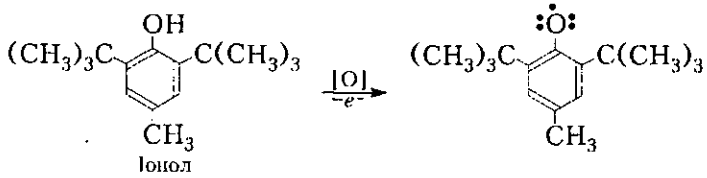

У феноксильних радикалах неспарений електрон значною мірою делокалізований системою π-зв'язків ароматичного ядра, що можна показати набором резонансних структур:




Феноксильний радикал здатний до реакцій рекомбінації або інших перетворень:



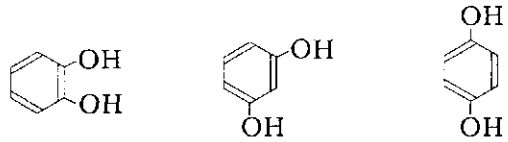

У разі розміщення в ядрі об'ємних замісників можливе утворення стійких феноксильних радикалів. Стабільність таких радикалів пояснюється не стільки розосередженням неспареного електрона в ароматичному ядрі, скільки екрануванням алкільними групами в о-положеннях реакційного центра на атомі кисню, тобто кінетичною стабільністю (гл. 5.1.3). Наприклад, при окисненні 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолу (іонолу) утворюється стабільний радикал, який може значний час існувати у вільному стані:




На цьому засноване застосування таких сполук, як антиоксиданти, або інгібітори, радикально-ланцюгових реакцій, які обривають реакційноздатні ланцюги.

## 34.1.2. Двоатомні феноли

Назви двоатомних фенолів утворюють аналогічно одноатомним з використанням закінчення *-діол*. Крім того, поширеними залишаються емпіричні назви:

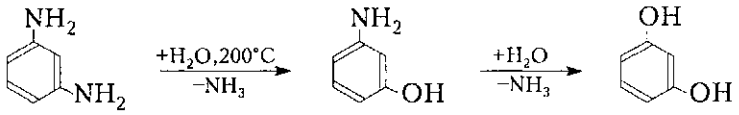


Пірокатехін (1,2-бензолдіол)* Резорцин (1,3-бензолдіол) Гідрохінон (1,4-бензолдіол)

Двоатомні феноли отримують тими самими методами, що й одноатомні. Пірокатехін (пірокатехол за рекомендацією УНКоХіТерН), наприклад, добувають лужним гідролізом *о*-хлорофенолу або *о*-дихлоробензолу при 300°С, *лужним сплавленням о*-гідроксибензолсульфонової кислоти (можливо, *о*-бензолдисульфонової кислоти) або окисненням фенолу пероксидом водню (гл. 34.1.1.1(5)).

Резорцин (резорцинол за рекомендацією УНКоХіТерН) одержують за допомогою кислотного розщеплення відповідних дигідропероксидів або реакцією лужного сплавлення *м*-бензолдисульфонової кислоти. В останньому випадку реакція заміщення першої сульфогрупи проходить при температурі нижче 300°С, а другої – *після тривалого нагрівання* при 330–340°С.

Застосовують також гідроліз *м*-фенілендіаміну в присутності розведеної сульфатної або фосфатної кислоти:



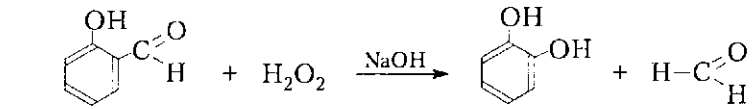
Гідрохінон уперше був отриманий ще 1820 р. з кам'яновугільної смоли, а 1844 р. Ф. Велер синтезував його з *п*-бензохінону. Гідрохінон одержують кислотним розщепленням дигідропероксиду *п*-діізопропілбензолу. Такий дигідропероксид утворюється як побічний продукт у процесі добування гідропероксиду кумолу.

Використовують також метод лужного гідролізу *п*-хлорофенолу і реакцію лужного сплавлення *п*-бензолдисульфонової кислоти.

Крім традиційних методів синтезу двоатомних фенолів існують і спеціальні. Так, пірокатехін добувають за допомогою лужного окиснення саліцилового альдегіду:

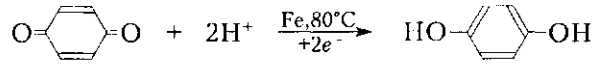
* За правилами IUPAC двоатомні феноли рекомендовано називати як похідні бензену, наприклад пірокатехін – 1,2-бензендіол.





Саліциловий альдегід

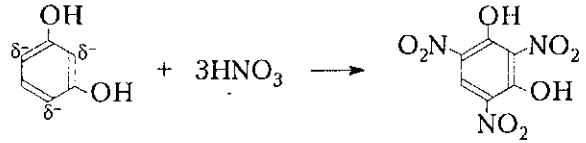
Гідрохінон часто синтезують відновленням *п*-бензохінону в присутності різних відновників, як правило, в кислому середовищі або молекулярним воднем у присутності нікелю:



**Хімічні властивості.** Хімічними властивостями двоатомні феноли подібні до одноатомних. Їх кислотність зростає порівняно з одноатомними, і вони утворюють солі із сполуками деяких важких металів:

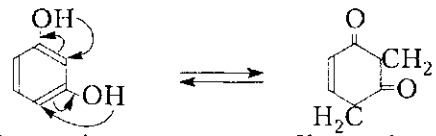


Двоатомні феноли у цілому легше вступають у реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфування тощо), особливо резорцин, для якого характерна узгоджена орієнтація. Наприклад, у процесі його повного нітрування утворюється стифнінова кислота (тринітрорезорцин), яка своєю силою подібна до пікринової:



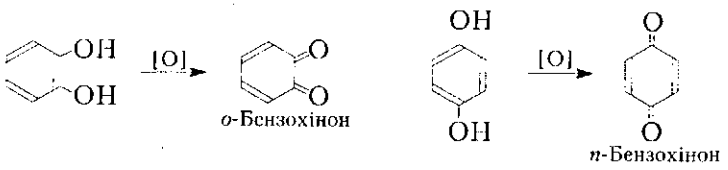
Стифнінова кислота

Ароматичний характер фенолів зменшується при переході від одноатомних фенолів до триатомних. Тому резорцин здатний до кето-енольної таутомерії більшою мірою, ніж фенол:



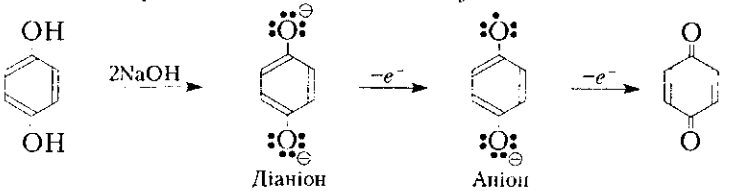
Енольна форма Кетонна форма

Двоатомні феноли легше окиснюються, ніж одноатомні, на чому засноване застосування гідрохінону і пірокатехіну як відновників для проявлення фотографій:



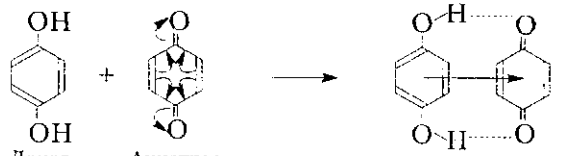

*o*-Бензохінон *n*-Бензохінон

Ще легше окиснюється діаніон гідрохінону, утворюючи при цьому стабільний аніон-радикал (аніон семіхінону):




Діаніон Аніон семіхінону

При окисненні гідрохінону може утворюватися хінгідрон – комплексна сполука з переносом заряду (КПЗ):



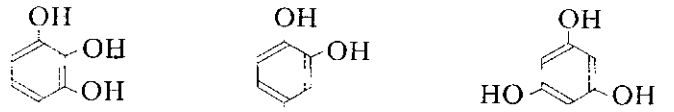

Донор Акцептор Хінгідрон (чорно-фіолетові кристали)

Хінгідрон застосовується як електрод для визначення концентрації катіонів $H^+$ у розчинах.

Двоатомні феноли широко застосовуються для виробництва барвників, медикаментів, пластмас тощо.

### 34.1.3. Триатомні феноли

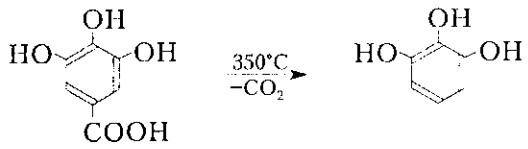
Для триатомних фенолів до назв відповідних аренів додається закінчення *-триол*. Застосовується також багато тривіальних назв:




Пірогалол (1,2,3-бензолтриол) Гідроксигідрохінон (1,2,4-бензолтриол) Флороглюцин (1,3,5-бензолтриол)

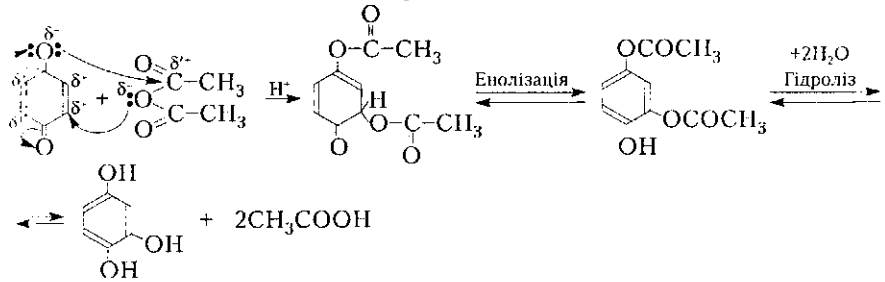
Методи добування триатомних фенолів аналогічні раніше наведеним. Крім того, пірогалол, наприклад, добувають шляхом декарбоксилювання галової кислоти (К. Шеєле, 1786 р.), яка поширена в природі:






Галова кислота

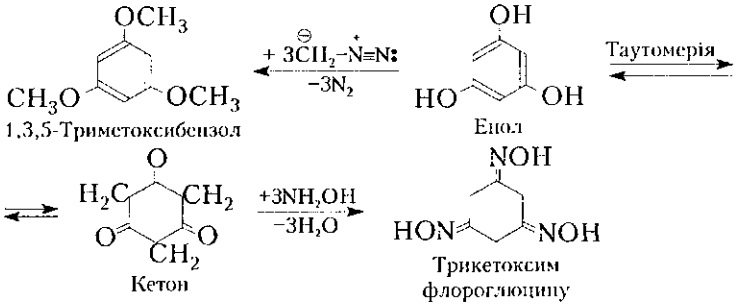
Гідроксигідрохінон можна отримати з *n*-бензохінону при ацилюванні останнього оцтовим ангідридом:




Реакція ацилювання відноситься до реакцій 1,4-приєднання до ненасичених кетонів (гл. 16.4), в результаті якої хіноїдна структура бензохінону перетворюється в ароматичну.

Флороглюцин (флороглюцинол за пропозицією УНКоХіТерН) часто одержують з 1,3,5-тринітробензолу шляхом відновлення його до бензолтриаміну з подальшим гідролізом.

Триатомні феноли – це кристалічні речовини, які розчиняються у воді. З них найбільш схильний до кето-енольної таутомерії флороглюцин, завдяки чому він реагує як у-кетонній, так і в енольній формі:




1,3,5-Триметоксибензол Енол

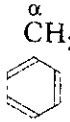
Кетон Трикетоксим флороглюцину

Пірогалол відноситься до сильних відновників. Його лужні розчини застосовуються для кількісного визначення молекулярного кисню, оскільки пірогалол ефективно поглинає кисень.

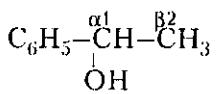
Триатомні феноли використовуються для синтезу барвників, медикаментів, антиоксидантів, пластмас, як відновники у фотографії тощо.

## 34.2. Ароматичні спирти

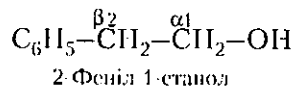
За правилами номенклатури IUPAC назви ароматичних спиртів утворюються шляхом додавання назви арильної групи (Ar) до алканолу, в молекулі якого вона заміщує атом водню. Часто використовують також тривіальні назви:



Бензиловий спирт (фенілметанол, α-спирт)



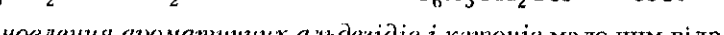
1-Феніл-1-етанол (α-фенілетиловий)



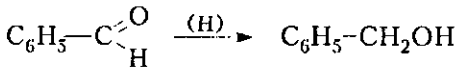
2-Феніл-1-етанол (β-фенілетиловий)

**Методи одержання.** Здебільшого методи одержання ароматичних спиртів подібні до реакцій утворення аліфатичних спиртів (гл. 14.1.1).

*1. Гідроліз галогенопохідних.* Сполуки на зразок хлористого бензилу легко гідролізуються при дії лужних розчинів води (гл. 29.2.1):

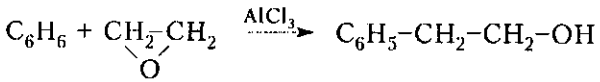


*2. Відновлення ароматичних альдегідів і кетонів* мало чим відрізняється від процесу відновлення аліфатичних (гл. 16.3.1.1):

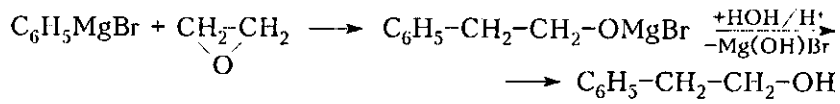


Бензальдегід

*3. Алкілювання бензолу оксидом етилену.* Взаємодія бензолу або його гомологів з оксидом етилену в присутності каталізатора дозволяє одержувати β-ароматичні спирти:

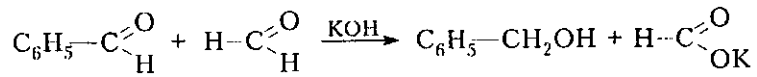


*4. Одержання на основі реактивів Гріньяра.* При застосуванні оксиду етилену та відповідної магнійорганічної сполуки добувають β-спирти. Якщо замість оксиду етилену на реактив Гріньяра подіяти карбонільними сполуками, насамперед альдегідами та кетонами, утворюються α-ароматичні спирти (гл. 14.1.1(7) і 16.3.1.2.3(1)):

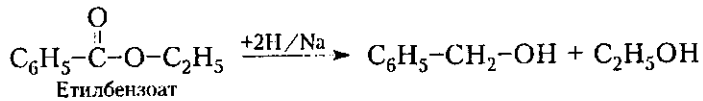


*5. Реакція Канніццаро.* При використанні як відновника мурашиного альдегіду за умов реакції Канніццаро утворюються відповідні спирти (гл. 16.3.2(2)):



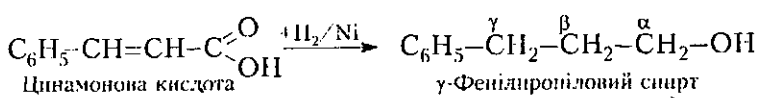


*6. Відновлення естерів ароматичних кислот* подібне до процесу відновлення естерів аліфатичних карбонових кислот (гл. 14.1.1(2)):



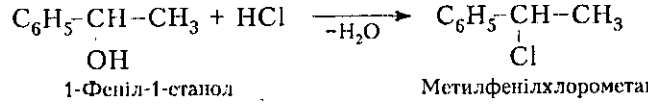
Етилбензоат

*7. Гідрування ароматичних ненасичених спиртів, альдегідів або кислот.* Даний метод надає широкі можливості для синтезу ароматичних спиртів з практично будь-яким положенням гідроксильної групи по відношенню до бензольного ядра:



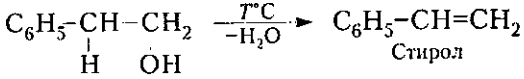
Циннамонова кислота — γ-Фенілпропіловий спирт (3-феніл-1-пропанол)

**Хімічні властивості.** За хімічним характером ароматичні спирти подібні до аліфатичних (гл. 14.1.3) і проявляють всі властивості, притаманні останнім. Відмінності між ними пов'язані із впливом бензольного ядра і характерні лише для α- і β-ароматичних спиртів. Так, α-спирти відносно легко вступають у реакції нуклеофільного заміщення:



1-Феніл-1-етанол — Метилфенілхлорометан

β-Спирти легко дегідратуються до алкепаренів:



Стирол

Ароматичні спирти містяться в природних запашних оліях і застосовуються в парфюмерії та лакофарбовій промисловості.

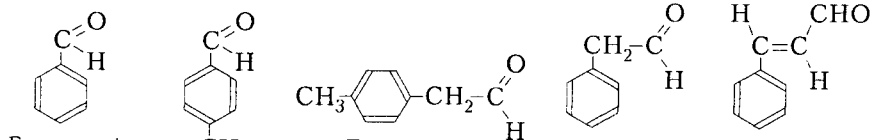
# Глава 35. Ароматичні альдегіди і кетони. Хінони

Ароматичними альдегідами і кетонами називаються сполуки, які містять альдегідну $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ або карбонільну групу $>C=O$ в молекулі з одним як мінімум ароматичним ядром. Вони бувають чисто ароматичними або аліфатично-ароматичними.

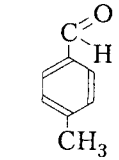
Хінони належать до циклічних кетонів без ароматичного характеру.

## 35.1. Ароматичні альдегіди і кетони

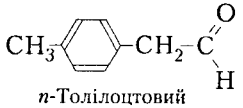
Назви аренальдегідів за систематичною номенклатурою IUPAC утворюють з назви аренового залишку Ar і закінчення *карбальдегід*. Для $C_6H_5-COH$ переважно застосовують напівтривіальну назву бензальдегід поряд з бензолкарбальдегідом, або бензенкарбальдегідом. Широко використовують тривіальні назви ароматичних альдегідів від назв відповідних кислот, в які вони переходять при окисненні (бензойний, цинамоновий, саліциловий тощо):



Бензальдегід (бензойний, бензолкарбальдегід)



*n*-Толілкарбальдегід (*n*-толуїловий)



*n*-Толілоцтовий



Фенілоцтовий (фенілацетальдегід)

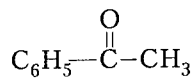


*транс*-3-Фенілпропеналь (цинамовий, або коричний)

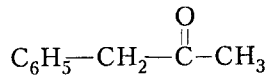
Назви ароматичних кетонів за систематичною номенклатурою утворюються від назв вуглеводнів, у структурі яких розміщені арильні залишки, і закінчення *-он*. Для радикально-функціональної номенклатури назви складаються з назв вуглеводневих груп, перелічених за алфавітом та закінчення *-кетон*.

Традиційно для аренкетонів залишилося багато тривіальних і напівтривіальних назв: ацетофенон, бензофенон, кетон Міхлера тощо:

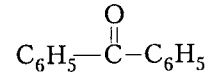




Ацетофенон (метилфенілкетон, або 1-феніл-1-етанон)



Бензилметилкетон (1-феніл-2-пропанон)

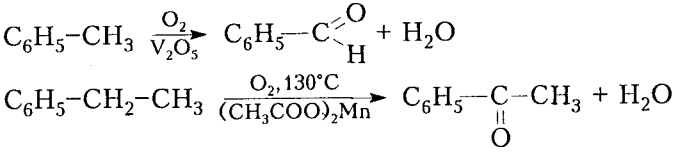


Бензофенон (дифенілкетон, або дифенілметанон)

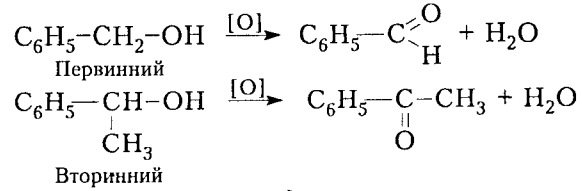
### 35.1.1. Методи одержання

Методи добування ароматичних альдегідів і кетонів подібні до методів одержання відповідних сполук аліфатичного ряду (гл. 16.1).

**1. Окиснення ароматичних вуглеводнів.** Залежно від природи арену в процесі окиснення утворюються альдегіди або кетони, наприклад:

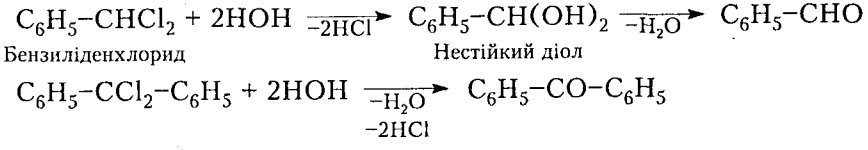


**2. Окиснення ароматичних спиртів.** При окисненні первинних ароматичних спиртів утворюються альдегіди, вторинних – кетони:



Застосовуючи каталітичне або перспективне окиснювальне дегідрування названих спиртів, також можна отримати їх карбонільні аналоги (гл. 11.1.1 і 14.1.3.1(3)).

**3. Гідроліз ароматичних дигалогенопохідних.** Гідроліз геміналь-них галогенопохідних проходить з утворенням нестійкого діолу, який швидко дегідратується до відповідної карбонільної сполуки:

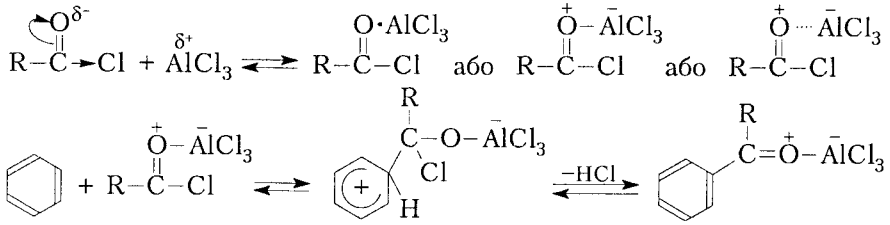


**4. Ацилювання аренів.** З метою синтезу кетонів ацилювання аренів та їх похідних за Фріделем – Крафтсом (гл. 28.5.1(5)) здійснюють карбоновими кислотами або їх похідними (галогенангідридами, ангідридами, нітрилами, амідами, естерами), які за ацилюючою ефективністю

розташовуються в ряд: R–CO–Cl > $(RCO)_2O$ > R–CN > R–CO–OR > > R–COOH. Тому найчастіше використовують галогенангідриди.

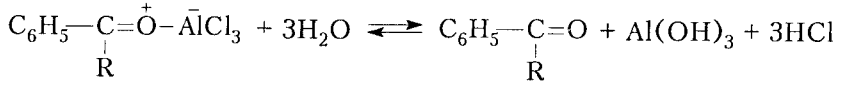
Реакція ацилювання принципово відрізняється від алкілювання аренів галогеналкілами місцем координації каталізатора, його кількістю, впливом на можливі наступні стадії ацилювання. На відміну від алкілювання при цьому відсутнє поліацилювання.

Порівняємо між собою особливості будови ацилюючих галогенангідридів і алкілюючих галогеналканів. У галогенангідридах R–C(=O)–Cl надлишок електронної густини розміщується на атомі кисню більшою мірою, ніж на атомі хлору, внаслідок більшої електронегативності кисню. У галогеналканів надлишок електронної густини концентрується на атомі хлору. Тому каталізатор – кислота Льюїса на зразок $AlCl_3$ взаємодіє (координується) з ацилюючим агентом за атомом кисню карбонілу, утворюючи міцний комплекс, який переважно зберігається не тільки в σ-комплексі, але і в кінцевих продуктах ацилювання:

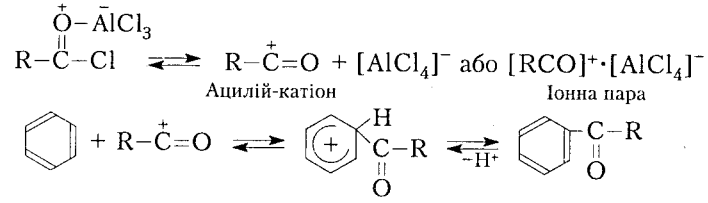


Виходячи з цього кількість каталізатора повинна бути як мінімум еквімолекулярною для галогенангідридів і більшою ніж удвічі для інших похідних карбонових кислот.

Кінцевою стадією процесу ацилювання є руйнування утвореного комплексу гідролізом:



Поряд з наведеним механізмом ацилювання інколи пропонують інший варіант з одержанням з вищезгаданого комплексу ацилій-катіона. Вважають, що ацилій-катіон існує у вільному стані або у вигляді іонної пари і після утворення безпосередньо взаємодіє з ареном:

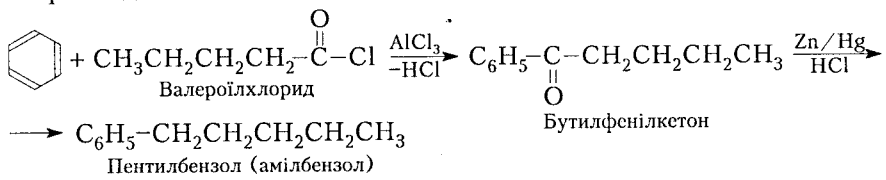




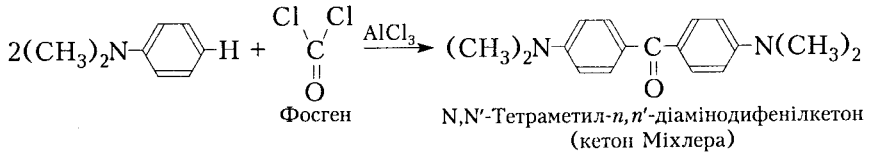

Ацилій-катіон, стійкість якого наближається до стійкості *трет*-алкільних карбокатіонів, виявлений методом ІЧ-спектроскопії у полярних розчинах і не виявлений у неполярних. Так або інакше, електрофільний реагент утворюється при взаємодії карбонільної сполуки ацилюючого агента та каталізатора.

Зазначену відмінність між реакціями ацилювання та алкілювання аренів широко використовують для синтезу органічних сполук унаслідок переваг методу ацилювання порівняно з алкілюванням. По-перше, ацилій-катіони, якщо вони утворюються, не ізомеризуються на відміну від алкільних карбокатіонів. По-друге, вступ першої електроноакцепторної ацильної групи в бензольне ядро пасивує його до подальших реакцій електрофільного заміщення, в той час як алкільна група, навпаки, активує бензольне кільце. Це в кінцевому результаті зводить імовірність поліацилювання практично до нуля.

Тому з метою синтезу нерозгалужених алкілбензолів спочатку ацилюють бензол з утворенням відповідного алкіларилкетону, який потім відновлюють до алкілбензолу за Клемменсеном (гл. 16.3.1.1), наприклад:

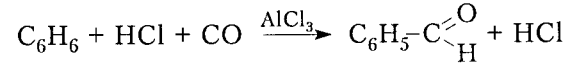



До реакції ацилювання відноситься утворення кетону Міхлера, який застосовується у виробництві барвників:

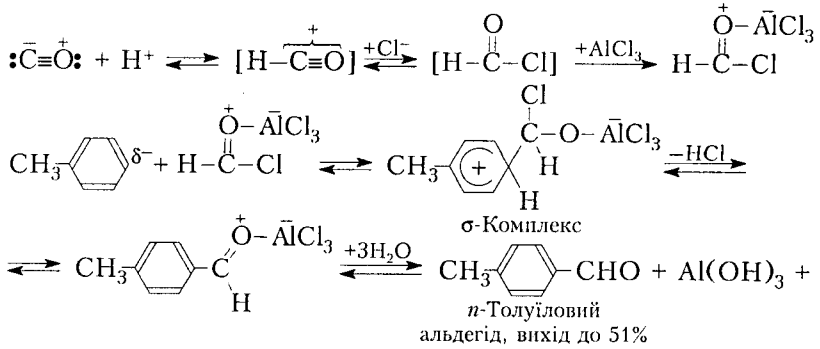



> ***Формілювання** – реакція утворення альдегідів шляхом введення до молекули формільної групи* $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$.

До процесів ацилювання належить також *реакція Л. Гаттермана – Ю. Коха* (1897 р.), яку ще називають реакцією формілювання (карбонілювання). Замість нестійкої сполуки хлорангідриду мурашиної кислоти застосовують суміш оксиду вуглецю (II) і хлороводню в присутності кислот Льюїса:



Для наведеної реакції припускають такий механізм:

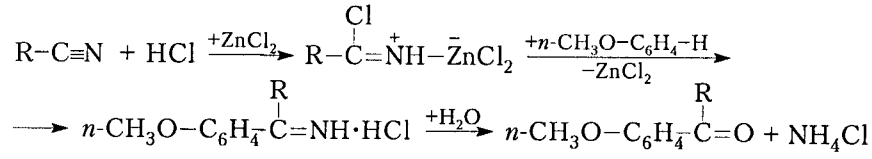



Протонування монооксиду вуглецю приводить до появи формілхлориду, який стає стійким у присутності $AlCl_3$ з утворенням електрофілу у вигляді відповідного комплексу.

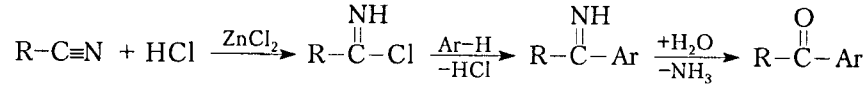
Загалом реакція формілювання за Гаттерманом – Кохом фактично є окремим випадком реакції ацилювання за Фріделем – Крафтсом. Формілювання бензолу наведеним способом відбувається з малим виходом. Краще карбонілюються гомологи бензолу з утворенням переважно *n*-ізомерів.

**5. Інші методи.** До інших методів одержання ароматичних альдегідів і кетонів належать реакції Губена – Хеша, синтез альдегідів за Гаттерманом, реакція К. Реймера – Ф. Тіммана, відновлення за К. Роземундом, синтез за допомогою кадмійорганічних сполук тощо.

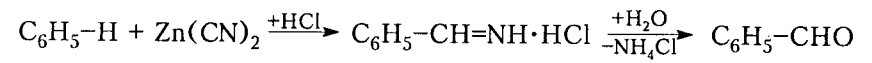
*Реакція Ю. Губена* (1926 р.) – *К. Хеша* (1915 р.) полягає у взаємодії нітрилів та хлороводню з фенолами або їх етерами з утворенням кетонів:



У спрощеному варіанті реакція виглядає таким чином:

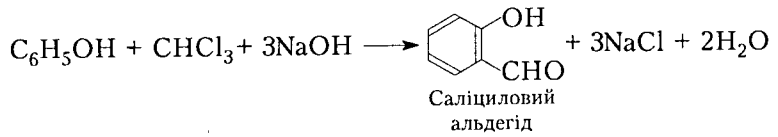


*Синтез альдегідів за Гаттерманом* (1898 р.) здійснюється формілюванням аренів за допомогою суміші HCN і HCl в присутності $ZnCl_2$ або суміші $Zn(CN)_2$ і HCl:

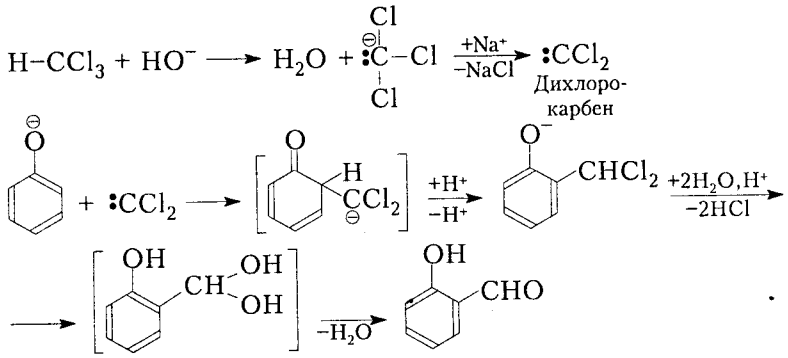




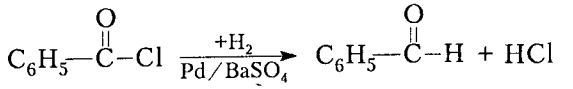
*Реакція К. Реймера – Ф. Тіммана* (1876 р.) відбувається при взаємодії фенолів з хлороформом у присутності лугу:



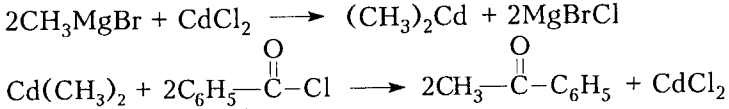

Механізм реакції грунтується на утворенні дихлорокарбену $:CCl_2$, який виступає як електрофіл:




*Відновлення за К. Роземундом* (1918 р.) проходить шляхом відновлення хлорангідридів карбонових кислот у присутності паладію на сульфаті барію або вуглеці:



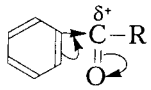
*Синтез за допомогою кадмійорганічних сполук.* Кадмійорганічні сполуки добувають шляхом взаємодії реактиву Гріньяра з хлоридом кадмію. Утворений діалкілкадмій або діарилкадмій реагує з хлорангідридами карбонових кислот з утворенням кетонів:



## 35.1.2. Фізичні і хімічні властивості

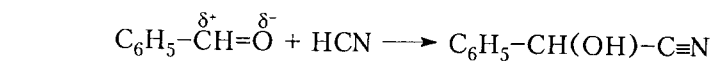
Ароматичні альдегіди та кетони – прозорі рідини або кристалічні речовини, часто з запахом гіркого мигдалю (альдегіди) і квітів (кетони). У сполуках, де в α-положенні щодо бензольного ядра розташовані карбонільні групи, спостерігаються відносно великі значення диполь-

них моментів m (2,7–3,3 D) унаслідок π-π-спряження між π-зв'язками ароматичного ядра і карбонільною групою:



Спектральні характеристики ароматичних альдегідів і кетонів близькі до характеристик ненасичених карбонільних сполук.

За хімічними властивостями ароматичні альдегіди та кетони подібні до насичених аліфатичних (гл. 16). Загалом ароматичні альдегіди і кетони менш реакційноздатні, ніж аліфатичні, внаслідок впливу ароматичного ядра. Крім того, вони вступають у реакції за участю бензольного ядра. Як карбонільні сполуки, вони легко взаємодіють з нуклеофілами на зразок HCN, $NaHSO_3$, $NH_3$, $NH_2OH$, $NH_2-NH-C_6H_5$, реактивів Гріньяра за схемою приєднання або приєднання – відщеплення, відновлюються тощо (гл. 16.3):



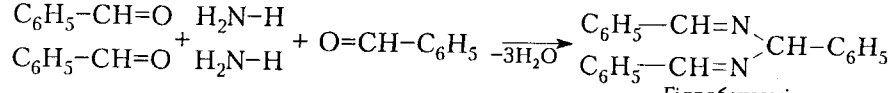
Нітрил α-гідроксифенілоцтової кислоти



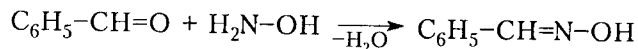
Натрієва сіль гідроксифенілметансульфонової кислоти

Ароматичні кетони з гідросульфітом натрію не взаємодіють.

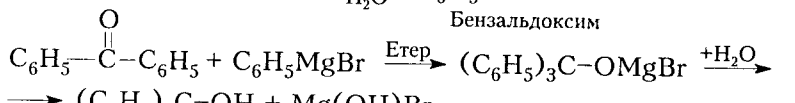
З аміаком ароматичні альдегіди реагують інакше, ніж аліфатичні, у співвідношенні 2 : 3, наприклад:



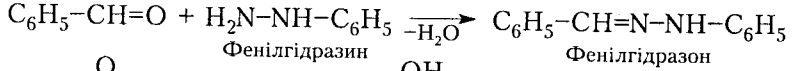
Гідробензамід



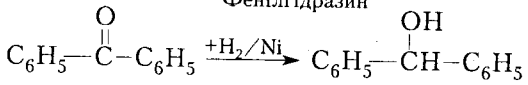
Бензальдоксим



Трифенілметанол



Фенілгідразин — Фенілгідразон

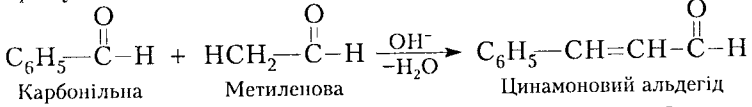


Дифенілметанол (бензгідрол)

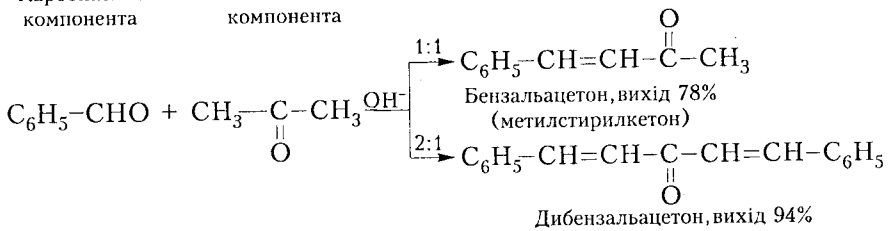


Однак ароматичні альдегіди і кетони проявляють і специфічні властивості.

**1. Конденсація Л. Кляйзена (1881 р.) – Ю. Шмідта (1880 р.).** Ароматичні альдегіди на зразок бензойного та кетони на зразок ацетофенона самі в альдольну конденсацію не вступають, оскільки в α-положенні відносно карбонільної групи не містять атомів водню. Такі альдегіди та кетони не можуть бути метиленовою компонентою. Однак як карбонільні компоненти вони реагують з тими карбонільними аліфатичними сполуками, які є метиленовими компонентами. При цьому спочатку утворюється альдоль, а потім завдяки дегідратації кінцевий продукт конденсації:



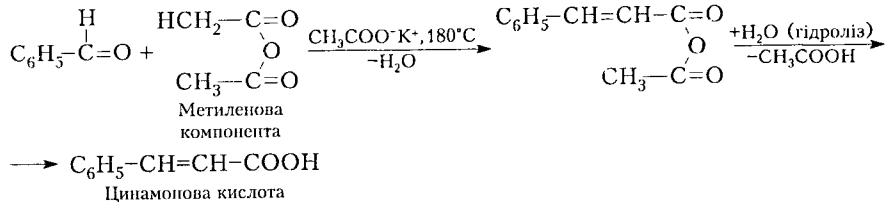
Карбонільна компонента — Метиленова компонента — Цинамоновий альдегід



Бензальацетон, вихід 78% (метилстирилкетон)

Дибензальацетон, вихід 94%

**2. Реакція У. Перкіна (1869 р.).** Реакція Перкіна-старшого також відноситься до альдольної конденсації і полягає у взаємодії аренальдегіду на зразок бензойного з ангідридами карбонових кислот у присутності основи. Переважно основою служить калієва або натрієва сіль кислоти того ангідриду, що використовується:

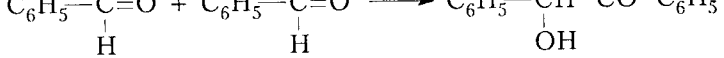


Метиленова компонента

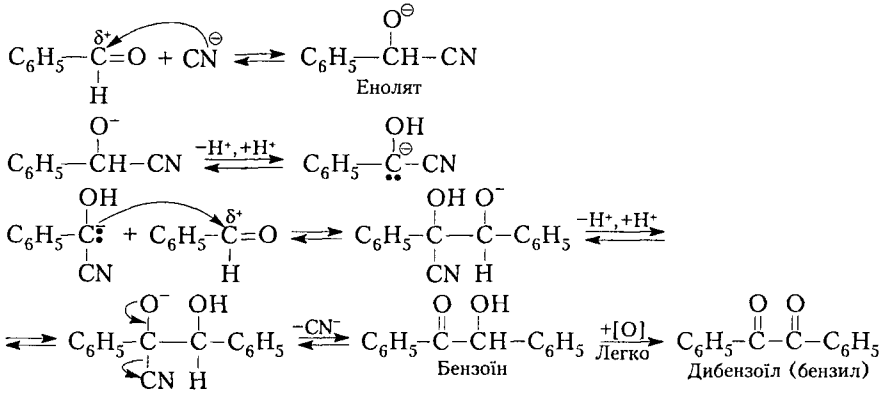
Цинамонова кислота

Електроноакцепторні замісники в аренальдегіді полегшують процес конденсації.

**3. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.).** При дії на бензальдегід каталітичної кількості ціанідів калію або натрію у водних розчинах утворюється бензоїн:



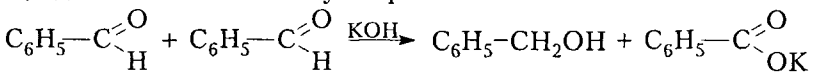
Бензоїнова конденсація каталізується іонами $CN^-$, її ймовірний механізм (А. Лепуорт, 1903 р.) такий:



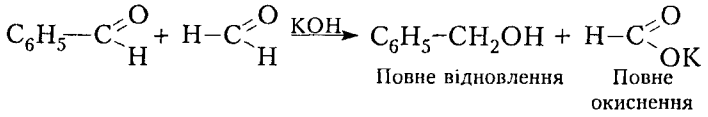

Спочатку ціанідний нуклеофіл приєднується до карбонільної групи альдегіду з утворенням відповідного еноляту, який є С–Н-кислотою завдяки впливу електроноакцепторної нітрильної групи. У результаті послідовного відщеплення – приєднання протона енолят швидко перетворюється в нітрильний гідроксикарбаніон. Останній взаємодіє з наступною молекулою аренальдегіду з утворенням вже димерного еноляту, який стабілізується шляхом відщеплення ціанідного аніона.

Одержаний бензоїн здатний легко окиснюватися до ароматичного дикетону дибензоїлу.

**4. Реакція С. Канніццаро** (гл. 16.3.2.(2)). Реакцію Канніццаро називають ще реакцією диспропорціювання. Її механізм наведено раніше. У реакцію вступає як один ароматичний альдегід, так і суміш двох, один з яких повинен бути ароматичним:

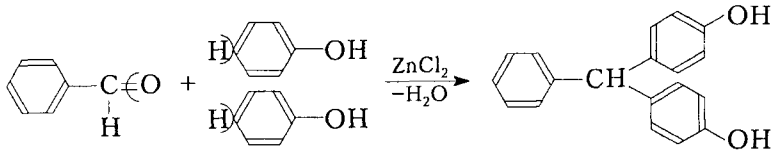



Часто використовують змішану перехресну реакцію, для якої відновником виступає мурашиний альдегід (В. Родіонов, 1936 р.) :

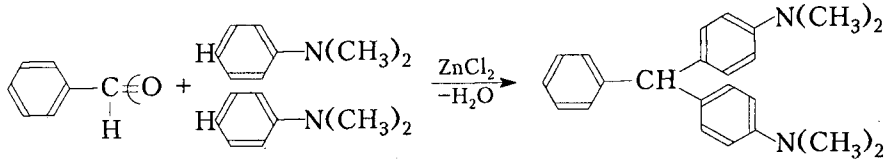



**5. Взаємодія з фенолами та ароматичними амінами.** Феноли та ароматичні аміни з відносно активованим атомом водню в *о-* і *п*-положеннях здатні реагувати з ароматичними альдегідами з утворенням похідних трифенілметану, які застосовуються для синтезу відповідних барвників:



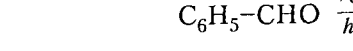



*n,n'*-Дигідрокситрифенілметан




*n,n'*,N,N'-Тетраметилдіаміно-трифенілметан

**6. Окиснення аренальдегідів.** Ароматичні альдегіди легко окиснюються на повітрі, що не характерне для аліфатичних:

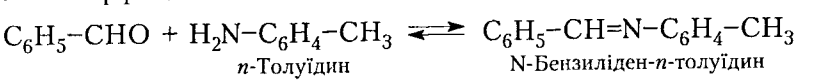


Окиснення аренальдегідів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з утворенням проміжних гідропероксидів за схемою:

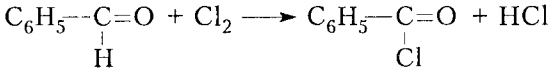



Проте окиснення аренальдегідів окисниками-реактивами ($KMnO_4$, $HNO_3$, тощо) проходить за іонним механізмом.

**7. Утворення основ Шиффа (азометинів).** При взаємодії ароматичних альдегідів з первинними амінами одержують азометини, або основи Шиффа (гл. 32.2(6)):

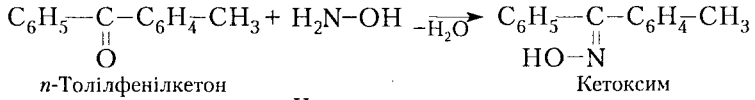


**8. Хлорування альдегідної групи.** Ароматичні альдегіди, на відміну від аліфатичних, здатні хлоруватися за альдегідною групою при дії галогену з утворенням галогенангідриду:



**9. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.).** Аренові альдегіди і кетони при взаємодії з гідроксиламіном $NH_2OH$ утворюють оксими, які існують у вигляді двох геометрично ізомерних форм: *син-* і *анти-* (гл. 4.3).

*син*-Формою вважають ізомер, який містить менший вуглеводневий залишок у *цис*-положенні до ОН-групи. Зручніше застосувати *Z,E*-номенклатуру (гл. 4.3), де *Z*-конфігурація відповідає *цис*-положенню старших груп, а *E*-конфігурація – *транс*-положенню:



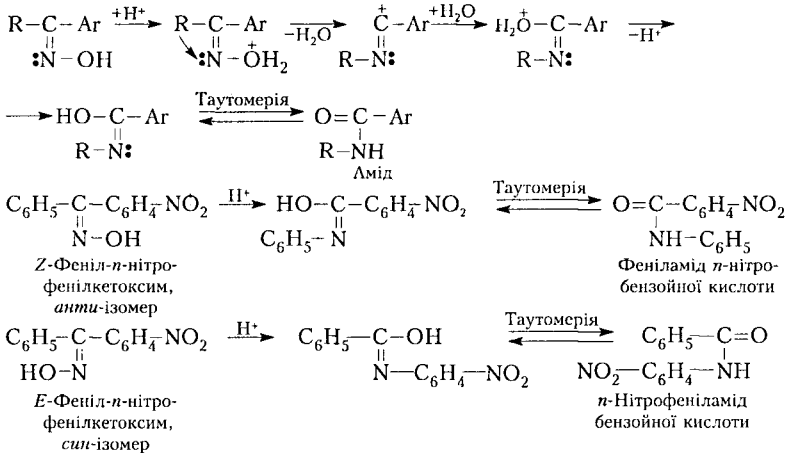
*n*-Толілфенілкетон — Кетоксим



*син-n*-Толілфеніл-кетоксим, *E*-ізомер — *анти-n*-Толілфеніл-кетоксим, *Z*-ізомер

Стійкішою є *анти*-форма. Вона під дією опромінювання може переходити в *син*-форму, яка, у свою чергу, під дією кислот перетворюється знову в *анти*-форму.

У присутності сильних кислот звичайно спостерігається перегрупування (Е. Бекман) обох типів ізомерних кетоксимів у відповідні аміди карбонових кислот за таким механізмом:



*Z*-Феніл-*n*-нітрофенілкетоксим, *анти*-ізомер — Феніламід *n*-нітробензойної кислоти

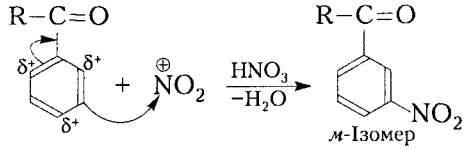
*E*-Феніл-*n*-нітрофенілкетоксим, *син*-ізомер — *n*-Нітрофеніламід бензойної кислоти



При перегрупуванні майже завжди мігрує замісник з *транс*-положення відносно групи ОН, а не найближчий до неї замісник з *цис*-положення.

Промислове застосування перегрупування Бекмана знайшло в процесі одержання капролактаму з циклогексану (гл. 23.1(10)).

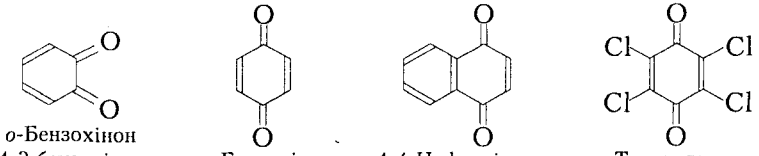
**10. Реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі.** Карбонільна група виявляє електроноакцепторні властивості, внаслідок чого електронна густина в *о-* і *n*-положеннях знижується і при дії електрофілів утворюються переважно *м*-ізомери:



*м*-Ізомер

## 35.2. Хінони

Хінони – це циклічні карбонільні сполуки, у яких відсутній ароматичний характер, але їх легко отримують з ароматичних сполук або інших продуктів. За будовою – це ненасичені спряжені циклічні дикетони. Вони розрізняються кількістю циклів у молекулі, положенням карбонільних груп, присутністю інших замісників:

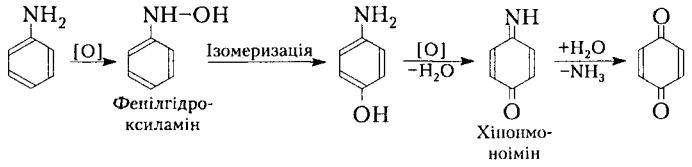


*о*-Бензохінон (1,2-бензохінон, або *о*-хінон) — *n*-Бензохінон (1,4-бензохінон, або *n*-хінон) — 1,4-Нафтохінон — Тетрахлоро-1,4-бензохінон (хлораніл)

У даному розділі будуть розглянуті лише хінони з одним циклом.

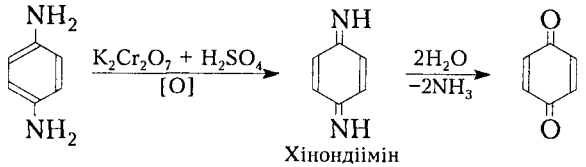
Уперше *n*-бензохінон був добутий О. Воскресенським 1838 р. при окисненні природної хінної (1,3,4,5-тетрагідроксициклогексан-1-карбонової) кислоти, звідки такі сполуки й отримали свою назву.

Одержують хінони окисненням двоатомних фенолів (гл. 34.1.2) або аренамінів, фенілендіамінів. Окиснення амінів з утворенням хінонів можна показати таким чином:



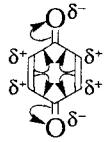
Фенілгідроксиламін — Хінонмоноімін

Окиснення фенілендіамінів також проходить через стадію утворення імінів, які гідролізуються далі до відповідних хінонів:

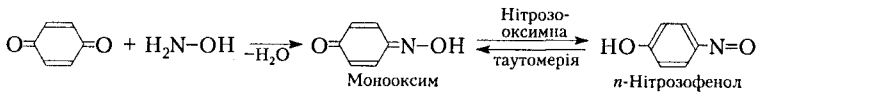



Хінондіімін

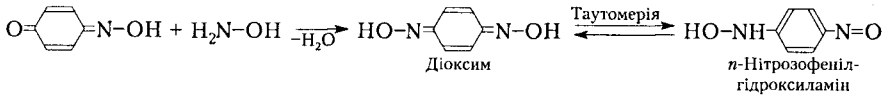
Наявність двох C=O-груп сприяє зміщенню електронної густини до атомів кисню з появою на атомах вуглецю деякої її дефіцитності:




Тому хінонам притаманні електроноакцепторні властивості, вони мають риси окисника (легко відновлюються). Як спряжені ненасичені кетони, хінони реагують з нуклеофілами в 1,4-положенні $\overset{4}{>}C=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$, з електронодонорними сполуками утворюють комплекси з переносом заряду (хінгідрон) (гл. 34.1.2). Крім того, як дикетони, вони дають більшість похідних, характерних для цього класу сполук. Наприклад, *n*-бензохінон реагує з *гідроксиламіном* при різних співвідношеннях і утворює відповідні оксими, здатні до нітрозо-оксимної таутомерії:

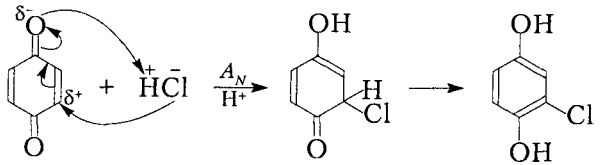



Монооксим *n*-Нітрозофенол




Діоксим *n*-Нітрозофеніл-гідроксиламін

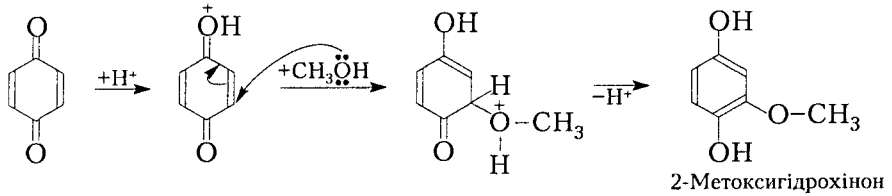
У разі взаємодії з *нуклеофілами* (HCl, HBr, HCN, ROH, Ar–$NH_2$, RSH) в 1,4-положеннях з хінонів одержують відповідні похідні двоатомних фенолів з відтворенням ароматичної структури:




2-Хлорогідрохінон

Реакціям нуклеофільного приєднання до хінонів ($A_N$) сприяє кислотний каталіз при застосуванні неіонізованих нуклеофілів:

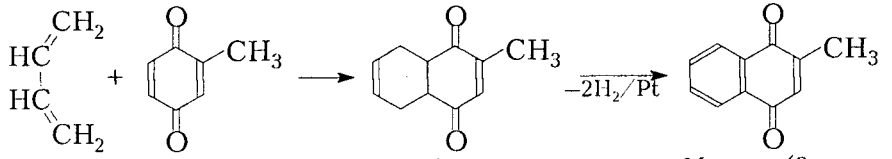





2-Метоксигідрохінон

*Реакція відновлення* хінонів для *n*-бензохінону проходить через стадію утворення аніон-радикала семіхінону, що наведено в гл. 34.1.2, тільки в зворотному напрямку. При цьому одержують відповідний двоатомний фенол – пірокатехін або гідрохінон.

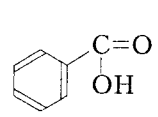
Хінони є дієнофілами внаслідок свого електроноакцепторного характеру і вступають у *реакції дієнового синтезу* (гл. 11.3.2):

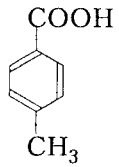


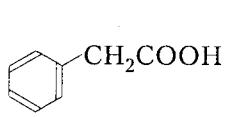

Толухінон Тетрагідрометинон Метинон (2-метил-1,4-нафтохінон)

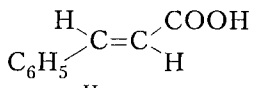
# Глава 36. Ароматичні карбонові кислоти

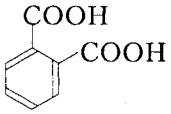
Ароматичними карбоновими кислотами називаються сполуки, молекули яких містять карбоксильну групу, сполучену безпосередньо з бензольним ядром або атомом вуглецю бічного ланцюга. За кількістю карбоксильних груп вони бувають монокарбонові, дикарбонові тощо. Назви ароматичних карбонових кислот утворюються залежно від положення COOH-групи – в ядрі або бічному ланцюгу за відповідними правилами (гл. 17). Для карбонових кислот широко вживаються також тривіальні назви:

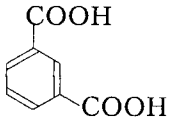

Бензойна (бензолкарбонова)

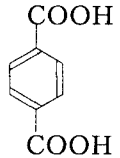

*n*-Толуїлова (*n*-метилбензолкарбонова)

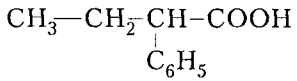

Фенілоцтова (фенілетанова)


Цинамонова (*транс*-3-фенілпропенова)


Фталева (1,2-бензолдикарбонова)


Ізофталева (1,3-бензолдикарбонова)


Терефталева (1,4-бензолдикарбонова)


2-Фенілбутанова (α-фенілбутиратна)

## 36.1. Ароматичні монокарбонові кислоти

### 36.1.1. Методи одержання

Існує значна кількість методів одержання ароматичних монокарбонових кислот, подібних до методів синтезу аліфатичних (гл. 17.1.1). Розглянемо найпоширеніші з них.



**1. Окиснення аренів, ароматичних альдегідів і кетонів.** Окисненням толуолу або інших метильних похідних бензолу в промисловості добувають відповідні кислоти. Як окисник використовують кисень (з повітря або чистий). Реакцію проводять у присутності каталізатора нафтенату кобальту. При таких окисниках, як $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $HNO_3$, аренові кислоти можна отримувати в лабораторних умовах не лише з метилпохідних бензолу, але і з відповідних алкілпохідних, які мають хоча б один C-H-зв'язок в α-положенні до бензольного ядра оскільки окиснення завжди відбувається за атомом вуглецю в α-положенні з однозначною деструкцією бічного ланцюга (гл. 9.4.1.2):

$$C_6H_5{-}CH_3 + O_2 \xrightarrow[\text{або } KMnO_4,\,140^\circ C]{\text{Нафтенат Co}} C_6H_5{-}COOH + H_2O$$

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[150^\circ C]{[O],\,KMnO_4} C_6H_5{-}COOH + \text{Продукти окиснення}$$

Аренальдегіди легко окиснюються у присутності молекулярного кисню за радикальним механізмом і хімічних окисників – за іонним (гл. 35.1.2(6)):

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{O_2} C_6H_5COOH$$

Арилметилкетони також легко окиснюються гіпохлоритами:

$$C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow[(NaOH + Cl_2)]{+4NaClO} C_6H_5{-}COOH + 4NaCl + CO_2 + H_2O$$

**2. Гідроліз нітрилів.** Гідроліз нітрилів у кислому або лужному середовищі було розглянуто у гл. 17.1.1(5). Ароматичні нітрили, як було зазначено у гл. 31.2(2), переважно добувають реакцією нуклеофільного заміщення сульфогрупи або через діазосполуки з аренамінів реакцією Гаттермана – Зандмейєра (гл. 33.2.1(1)):

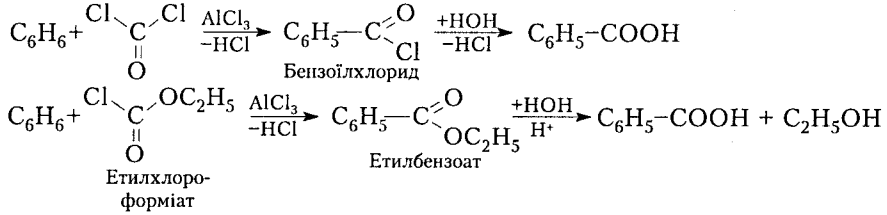
$$C_6H_5{-}SO_2ONa \xrightarrow[-Na_2SO_3]{NaCN} C_6H_5{-}CN \xrightarrow{+HOH} \begin{cases} \xrightarrow{HCl} C_6H_5{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} \xrightarrow{+HOH} C_6H_5{-}COOH + NH_4Cl \\ \xrightarrow{NaOH} C_6H_5{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} \xrightarrow{+HOH} C_6H_5{-}COONa + NH_4OH \end{cases}$$

$$2C_6H_5{-}\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} 2C_6H_5{-}CN + 2N_2 + Cu_2Cl_2$$

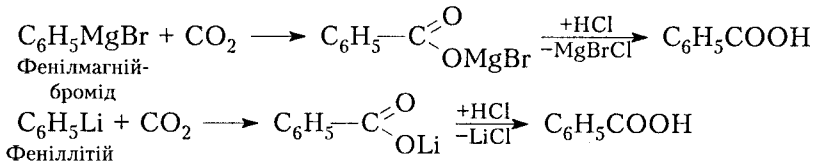
**3. Гідроліз тригалогенопохідних.** З метильних гомологів бензолу (толуолу, ксилолів тощо) можна одержувати ароматичні моно- або полікарбонові кислоти за таким маршрутом перетворень:

$$C_6H_5{-}CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow[-3HCl]{h\nu} \underset{\text{Бензилідинхлорид}}{C_6H_5{-}CCl_3} \xrightarrow[-3HCl]{+3H_2O} \underset{\text{Нестійкий триол}}{\left[C_6H_5{-}C(OH)_3\right]} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5{-}COOH$$

**4. Ацилювання аренів за Фріделем – Крафтсом.** Використовуючи фосген або карбонатний естер як ацилюючі агенти аренів у присутності каталізаторів ($AlCl_3$), синтезують відповідні сполуки, які далі гідролізом легко переводять у кислоти. Механізм ацилювання наведений у гл. 35.1.1(4):




**5. Синтез за допомогою металорганічних сполук.** З препаративною метою синтезу ароматичних кислот застосовують літій- і магнійорганічні сполуки (гл. 17.1.1(6)) при дії на них діоксиду вуглецю:

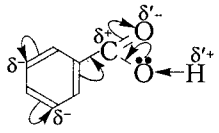



## 36.1.2. Фізичні і хімічні властивості

Ароматичні монокарбонові кислоти є кристалічними речовинами з малою розчинністю у воді при кімнатній температурі, при нагріванні розчинність зростає. На температури топлення суттєво впливають міжмолекулярні водневі зв'язки.

Спектральні характеристики ароматичних кислот у цілому відповідають аліфатичним (гл. 17.1.2).

Розподіл електронної густини визначається електроноакцепторними властивостями карбоксильної групи. Бензойна кислота сильніша, ніж аліфатичні монокарбонові, крім мурашиної і α,β-ненасичених на зразок пропінової. Це свідчить про наявність π-π-спряження бензольного ядра і карбонільної групи, які впливають на іонізацію O–H-зв'язку:



Дія замісників у бензольному ядрі на силу ароматичних кислот складна (табл. 36.1).

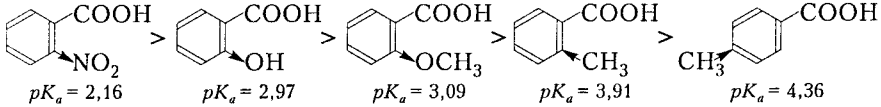


Таблиця 36.1. **Значення $pK_a$ деяких ароматичних кислот X–$C_6H_4$–COOH ($pK_a$ бензойної кислоти = 4,2)**

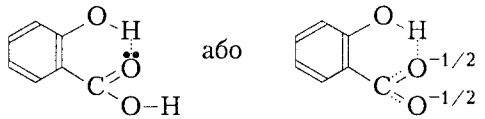
| Ізомер | Природа X | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3$– | Cl– | $NO_2$– | HO– | $NH_2$– |
| *o*- | 3,91 | 2,92 | 2,16 | 2,97 | 4,97 |
| *м*- | 4,27 | 3,82 | 3,47 | 4,06 | 4,78 |
| *n*- | 4,36 | 3,98 | 3,41 | 4,48 | 4,92 |

Загалом електронодонорні замісники зменшують кислотність, а електроноакцепторні – збільшують. При цьому в карбоксилатному аніоні, на відміну від фенолят-аніона, відсутнє пряме спряження атомів кисню з будь-яким замісником у бензольному ядрі. Крім того, відомо, що чим стабільніший такий аніон, тим легше він утворюється, тим більшу силу проявляє кислота. Стабілізація карбоксилат-аніона підвищується в основному завдяки слабкішому –*I*-ефекту акцепторних замісників. При розташуванні замісника в *o*-положенні щодо COOH-групи спостерігається переважно аномальне збільшення сили кислоти. Це може бути пояснено утворенням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, який сприяє іонізації кислоти, а також проявленню полярного ефекту (*I*-ефект + ефект поля *F*) (гл. 3.1).

Так, *o*-метоксибензойна кислота сильніша, ніж *o*-толуїлова, яка, у свою чергу, сильніша від *n*-толуїлової тощо:



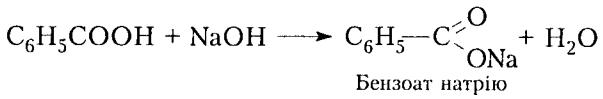

Існування водневого зв'язку між карбоксильним киснем або карбоксилат-аніоном і замісником (перший зв'язок збільшує здатність COOH-групи до дисоціації, другий – стабільність аніона) найхарактерніше для гідроксикарбонових кислот на зразок саліцилової:




Не слід забувати про значний вплив природи розчинника на силу кислоти. Відомо, що розчинники характеризуються певними основними або кислотними властивостями. Це, без сумніву, впливає на процес сольватації групи –COOH (кислотної) або карбоксилат-аніона (спряженої основи).

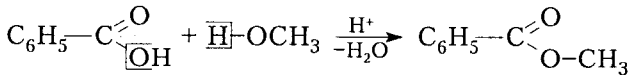
Аренкарбоновим кислотам притаманні всі реакції насичених аліфатичних кислот (гл. 17.1.3).

**1. Утворення солей.** При взаємодії ароматичних кислот з лугами, гідрокарбонатами і карбонатами лужних та лужноземельних металів одержуються відповідні солі:




Бензоат натрію

**2. Реакція естерифікації.** Ароматичні кислоти здатні утворювати естери при взаємодії із спиртами в присутності деяких мінеральних кислот:

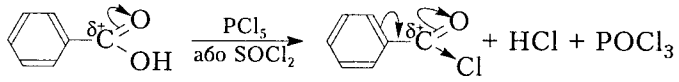



Метилбензоат, або метиловий естер бензойної кислоти

Замісники, що знаходяться в *о*-положенні до COOH-груп, знижують швидкість процесу і вихід естеру. У разі наявності двох замісників в *о*-положеннях реакція може не відбуватися через стеричні перешкоди внаслідок блокування реакційного центра об'ємними замісниками, що утруднює підхід алкілюючого агента.

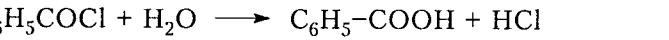
Інші методи синтезу естерів буде викладено нижче.

**3. Утворення галогенангідридів та ангідридів.** Галогенангідриди ароматичних кислот як ацилюючі агенти поступаються відповідним аналогам аліфатичних карбонових кислот унаслідок зміщення електронної густини від бензольного ядра на карбонільний атом вуглецю, завдяки чому зменшується його електрофільність (значення $\delta^+$ на карбонільному вуглеці), тобто зменшується здатність до взаємодії з нуклеофілом. Галогенангідриди отримують відомою взаємодією кислот із сполуками на зразок $PCl_5$ або $SOCl_2$:



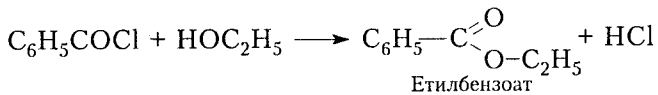

Сполуки з високою реакційною здатністю, галогенангідриди широко застосовуються для органічного синтезу в таких реакціях.

*Гідроліз*: реакція гідролізу ароматичних галогенангідридів проходить помітно повільніше, ніж аліфатичних:



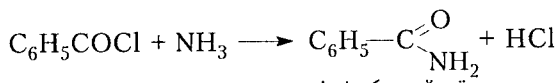

*Алкоголіз*: за його допомогою одержують ароматичні естери:





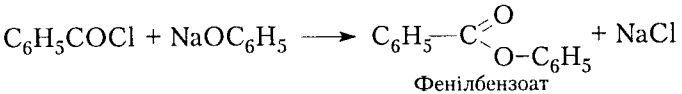

Етилбензоат

*Амоноліз:* при взаємодії з аміаком або первинними та вторинними амінами різної природи утворюються відповідні аміди ароматичних кислот:

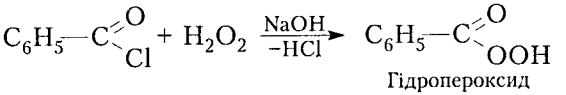



Амід бензойної кислоти (бензамід)

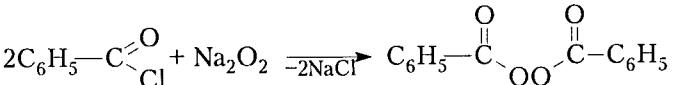
*Ацилювання:* реакція Шоттена – Баумана (гл. 34.1.1.2.1(3)):




Фенілбензоат




Гідропероксид бензойної кислоти (надбензойна кислота)



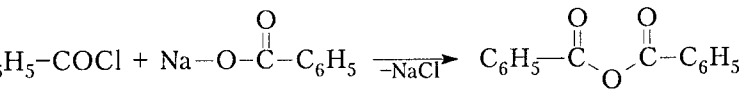

Пероксид натрію

Пероксид бензоїлу

Гідропероксид бензойної кислоти (гідропероксид бензоїлу) стабільніший порівняно, наприклад, з аліфатичним гідропероксидом ацетилу. Завдяки цьому його використовують у реакціях Прилежаєва (гл. 10.3.2) для одержання епоксисполук.

Пероксид бензоїлу широко застосовують як ініціатор радикальної полімеризації (гл. 39.2.2).

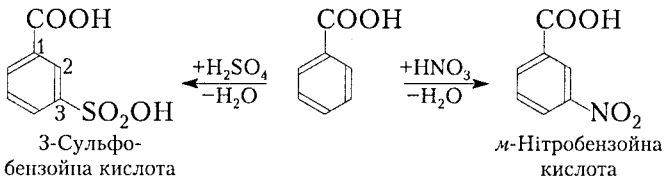
Ангідриди ароматичних кислот добувають при взаємодії галогенангідриду з натрієвими солями відповідних кислот, оскільки безпосередньо дегідратацією самих кислот вони не утворюються:




Ангідрид бензойної кислоти

Таким чином можна синтезувати як однорідні, так і змішані ангідриди.

**4. Реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі.** Карбоксильна група як електроноакцепторний замісник орієнтує вступаючу електрофільну групу переважно в *м*-положення в реакціях галогенування, нітрування, сульфування тощо:

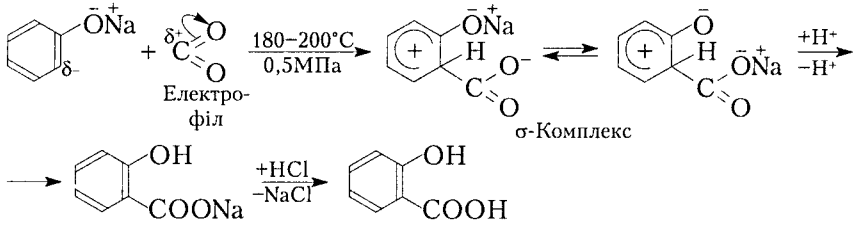



3-Сульфобензойна кислота — *м*-Нітробензойна кислота

## 36.1.3. Окремі представники

**Бензойна кислота** широко використовується в органічному синтезі для одержання ліків, барвників, парфумів. Її застосовують для консервування харчових продуктів завдяки антисептичним властивостям.

**Саліцилову кислоту** (*о*-гідроксибензойну) отримують карбоксилюванням сухого фенолята натрію при нагріванні під тиском за *реакцією Г. Кольбе,* 1860 р. – *Р. Шмідта,* 1885 р.:




Електрофіл — σ-Комплекс

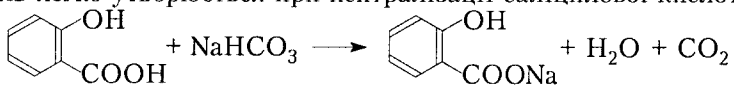
Вважають, що при цьому відбувається взаємодія сильного нуклеофілу – феноксидного аніона із слабким електрофілом – діоксидом вуглецю, і в кінцевому результаті карбоксильна група вступає в *о*-положення до гідроксильної.

Саліцилова кислота проявляє хімічні властивості як фенолів, так і карбонових кислот залежно від умов реакції та природи діючих реагентів.

Застосовуючи замість фенолята натрію ($C_6H_5OH$+NaOH) фенолят калію ($C_6H_5OH$+KOH) за реакцією Кольбе – Шмідта, синтезують іншу сполуку – *п*-гідроксибензойну кислоту.

Саліцилова кислота та її естери, головним чином метиловий, поширені у природі. Саліцилова кислота використовується для синтезу азобарвників, як консервуючий агент, для дезинфекції. Крім того, різноманітне застосування як ліки знайшли деякі її похідні.

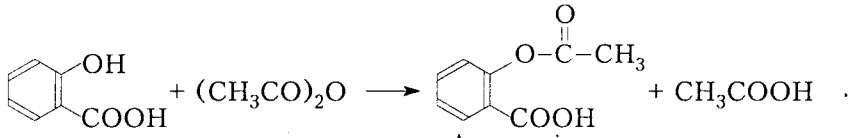
**Саліцилат натрію** вживають при лікуванні ревматизму. Така натрієва сіль легко утворюється при нейтралізації саліцилової кислоти:




Саліцилат натрію

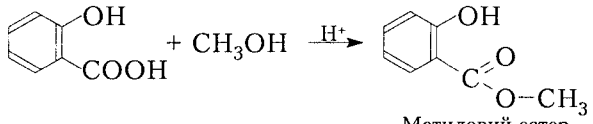


**Ацетилсаліцилова кислота (аспірин)** відома як жарознижувальний препарат. Її отримують ацилюванням саліцилової кислоти хлористим ацетилом або оцтовим ангідридом:



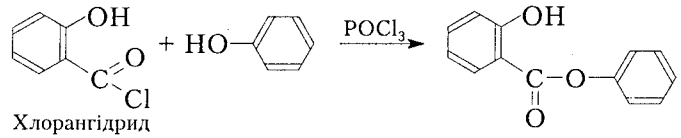

Ацетилсаліцилова кислота

**Метиловий естер саліцилової кислоти** застосовують проти ревматизму. Його синтез відбувається реакцією естерифікації саліцилової кислоти з метанолом:



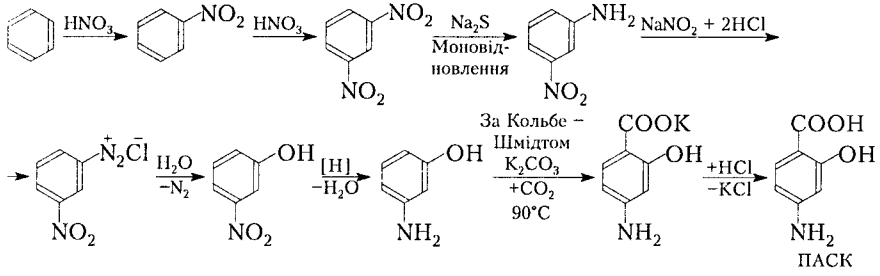

Метиловий естер саліцилової кислоти

**Салол (феніловий естер саліцилової кислоти)** вживають при шлункових захворюваннях для дезинфекції. Його добувають при ацилюванні фенолу хлорангідридом саліцилової кислоти:



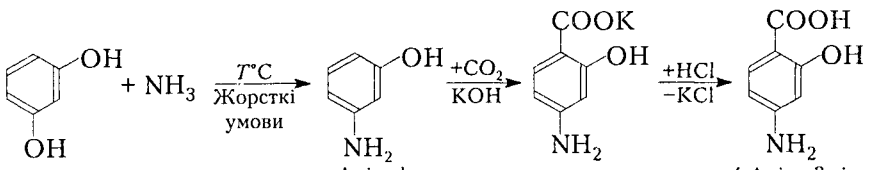

Хлорангідрид саліцилової кислоти — Салол

***п*-Аміносаліцилова кислота (ПАСК)** використовується для лікування туберкульозу. Її синтезують з бензолу за відповідною схемою:




ПАСК

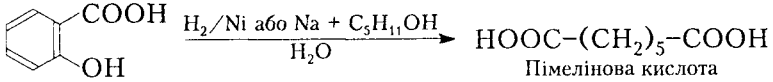
ПАСК можна також добути з резорцину іншим ланцюгом послідовних перетворень:




*м*-Амінофенол

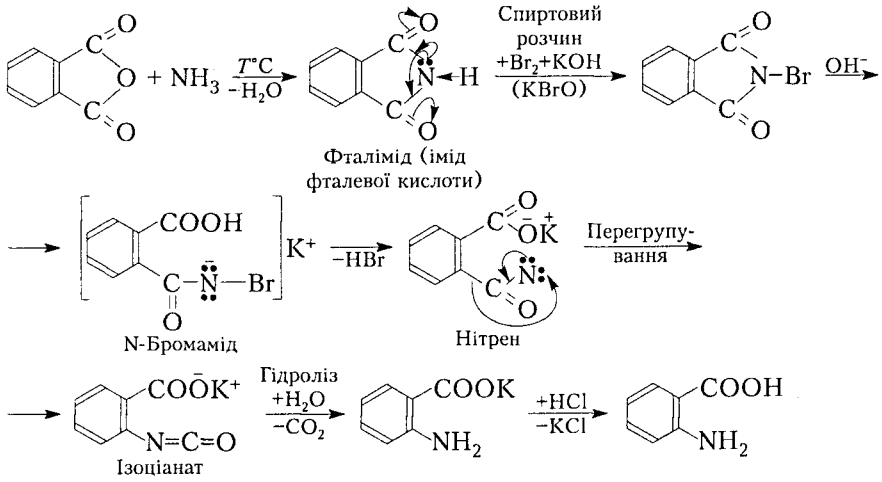
4-Аміно-2-гідроксибензойна кислота (ПАСК)

Саліцилова кислота здатна відновлюватися з розщепленням ароматичного ядра до пімелінової кислоти, на відміну від бензойної:



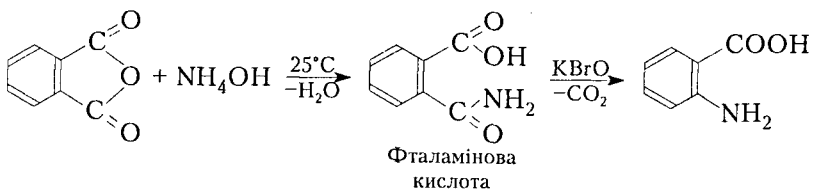

Пімелінова кислота

**Антранілова (*о*-амінобензойна) кислота** отримується з фталіміду *перегрупуванням А. Гофмана*, 1881 р. (гл. 19.1(4)). Фталімід, у свою чергу, добувають реакцією фталевого ангідриду з аміаком при нагріванні. Бромуванням фталіміду в спиртовому розчині лугу утворюють N-бромофталімід, імідне кільце якого розщеплюється на відповідний бромамід. Останній при нагріванні відщеплює бромоводень і дає реакційноздатний нітрен. Оскільки атому азоту нітрену до стійкого октету не вистачає двох електронів, він швидко перегруповується до ізоціанату, який легко гідролізується і декарбоксилюється до антранілової кислоти:




У водному аміаку при низьких температурах з фталевого ангідриду отримують не фталімід, а фталамінову кислоту, яка також здатна за умов перегрупування Гофмана утворювати антранілову кислоту:

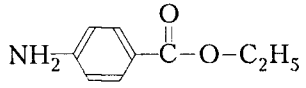




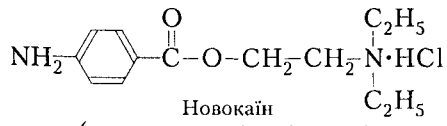

Фталамінова кислота

Антранілова кислота застосовується для синтезу барвників типу індиго, а її похідні використовуються в парфумах.

***n*-Амінобензойну кислоту** одержують відновленням *n*-нітробензойної кислоти. У медицині застосовуються як болезаспокійливі речовини її похідні – анестезин і новокаїн:




Анестезин (етиловий естер *n*-амінобензойної кислоти)

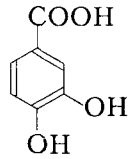



Новокаїн (хлороводнева сіль діетиламіноетилового естеру *n*-амінобензойної кислоти)

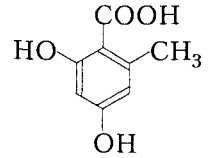
Заслуговують на увагу також аренові монокарбонові кислоти з декількома гідроксильними групами.

## 36.1.4. Ароматичні полігідроксикарбонові кислоти

З дигідроксикарбонових кислот найвідоміші протокатехова та орселінова, поширені в природі у вигляді різних похідних або у вільному стані:

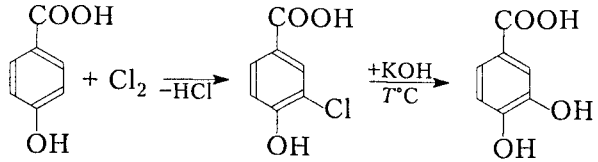



Протокатехова кислота (3,4-дигідроксибензолкарбонова)



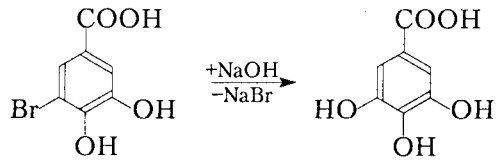

Орселінова кислота (2,4-дигідрокси-6-метилбензолкарбонова)

Протокатехову кислоту добувають з деяких природних смол сплавленням з лугами. Синтетичним методом її отримують з *n*-гідроксибензойної:



З тригідроксикарбонових кислот заслуговує на увагу галова, яка сама або у вигляді похідних (естери, глюкозиди) входить до складу природних дубильних речовин (танін, дубова кора, чорнильні горішки дубу, листя дубу тощо).

У промисловості галову кислоту добувають гідролізом таніну або синтетично шляхом лужного гідролізу за реакцією:



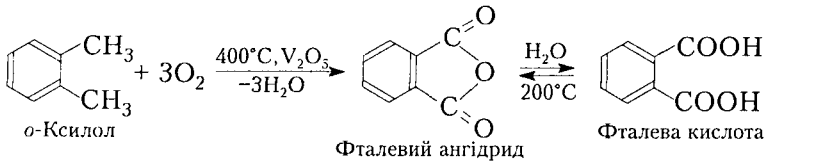

Бромопротокахетова кислота (3-бромо-4,5-дигідроксибензолкарбонова)

Галова кислота (3,4,5-тригідроксибензойна)

Галову кислоту використовують як сильний відновник для виготовлення фарб (чорнила) тощо.

## 36.2. Дикарбонові і полікарбонові ароматичні кислоти

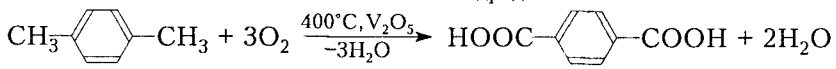
З кислот даного виду найважливішими є фталеві. Їх одержують аналогічно аренмонокарбоновим при окисненні відповідних ксилолів або нафталену:



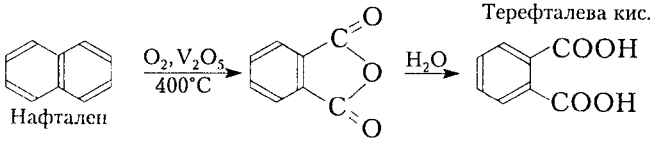

*o*-Ксилол

Фталевий ангідрид

Фталева кислота

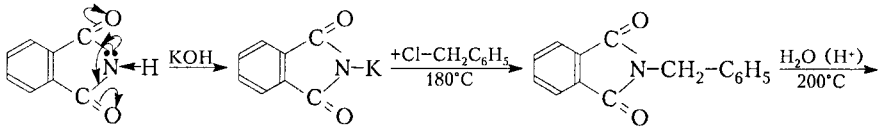



Терефталева кислота




Нафтален

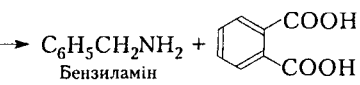
Фталеву кислоту синтезують також *реакцією З. Габрієля* (1887 р.) з фталіміду:




Фталімід

N-Бензилфталімід

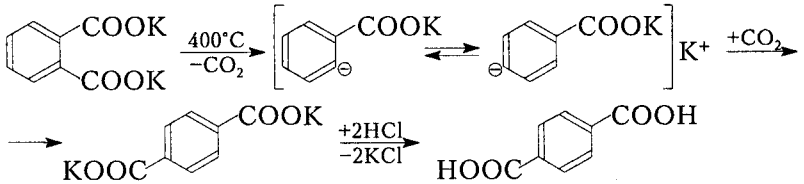




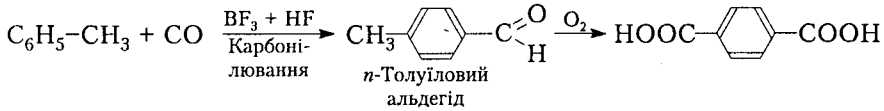

Бензиламін

Фталімід проявляє слабкі кислотні властивості, як N–H-кислота ($pK_a$=8,3), внаслідок $p$-$\pi$-спряження між $n$-електронною парою азоту і двома карбонільними групами. Завдяки цьому зв'язок N–H дещо поляризується й атом водню може бути заміщений металами. Тому під дією лугу він утворює відповідні солі. Алкілювання цих солей галогеналкілами або галогеналкіларилами дозволяє синтезувати N-алкіл(арил)фталіміди, які при нагріванні в кислому або лужному середовищі дають фталеву кислоту і відповідні аміни.

Важливою реакцією одержання терефталевої кислоти є ізомеризація калієвої солі фталевої кислоти в атмосфері вуглекислого газу в присутності кадмію і фталату цинку. Реакція проходить за механізмом відщеплення – приєднання з утворенням проміжних карбаніонів. На першій стадії при відщепленні $CO_2$ виникає карбаніон, який далі перетворюється в $n$-ізомер при електрофільному карбоксилюванні:




З метою застосування доступнішої сировини розроблено метод одержання терефталевої кислоти з толуолу за схемою:




*n*-Толуїловий альдегід

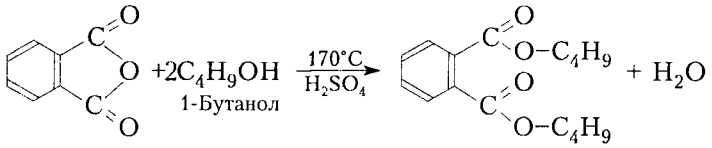
У присутності солей кадмію або карбонатів лужноземельних металів відбувається реакція диспропорціювання солей ароматичних монокарбонових кислот:




Реакція проходить краще під тиском у присутності діоксиду вуглецю, тому її вважають реакцією карбоксилювання.

Ароматичні дикарбонові кислоти сильніші, ніж бензойна, що пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп, особливо в *o*-положенні. Так, $pK_a$ першої стадії дисоціації фталевої кислоти становить 2,95, ізофталевої – 3,46 і терефталевої – 3,51, у той час як $pK_a$ бензойної кислоти 4,20.

Практичне застосування знайшли естери фталевого ангідриду, які одержують взаємодією ангідриду із спиртами в присутності сульфатної кислоти:

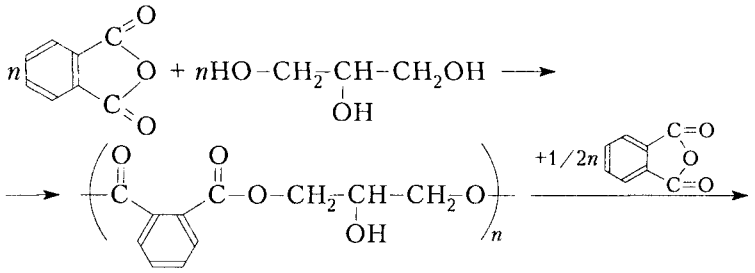



1-Бутанол

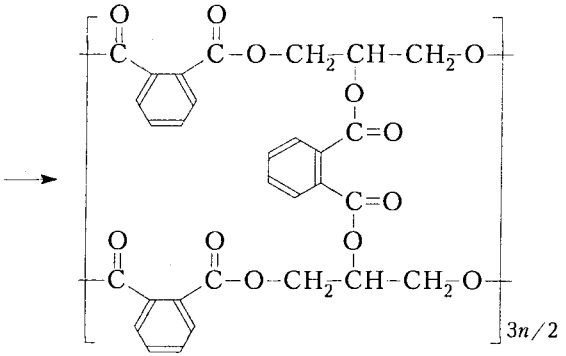
Дибутилфталат

Отримані діалкілфталати (дибутилфталат, діоктилфталат, діалілфталат тощо) являють собою рідини з високими температурами кипіння. Їх використовують як висококиплячі розчинники, пластифікатори таких полімерів, як полівінілхлорид, нітроцелюлоза, синтетичні каучуки тощо.

Широке застосування фталевий ангідрид знайшов у виробництві поліестерових смол на зразок гліфталевих (*глі* – гліцерин, *фталева* – вид кислоти) або пентафталевих (*пента* – пентаеритрит $C(CH_2OH)_4$) – основи емалей і фарб. Реакція їх одержання полягає в поліконденсаційній взаємодії, наприклад фталевого ангідриду з гліцерином:



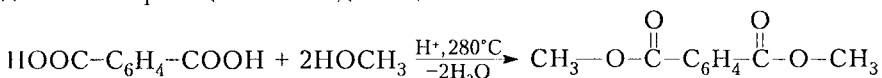

Плавка гліфталева (алкідна) смола, розчинна (будова лінійна)




Неплавка гліфталева смола, нерозчинна (будова тривимірна)



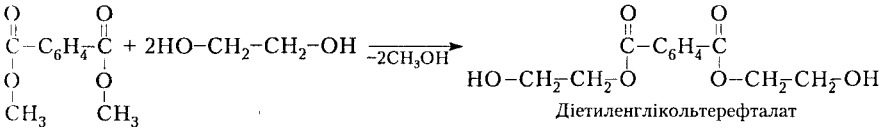
Терефталева кислота у вигляді диметилового естеру застосовується для синтезу поліестерового волокна *лавсан*, або *терилен* (США), за допомогою реакції поліконденсації з гліколями:




Диметилтерефталат

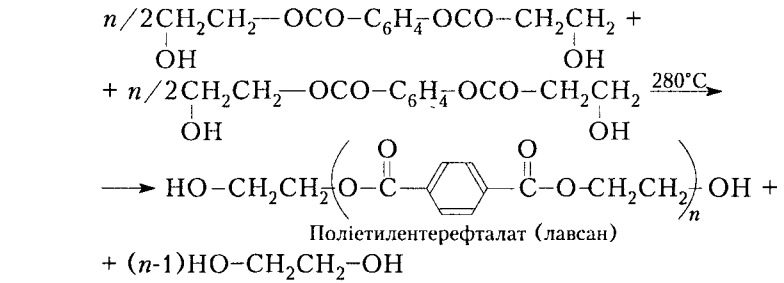
Використання диметилтерефталату замість самої кислоти зумовлено тим, що останню важко очистити в промислових умовах, у той час як диметилтерефталат очищається набагато легше перекристалізацією.

Наступна стадія процесу утворення лавсану полягає у взаємодії диметилтерефталату з етиленгліколем (реакція переестерифікації) з утворенням діетиленгліколькомтерефталату:



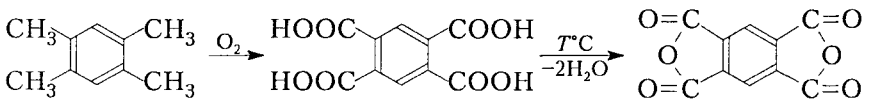

Діетиленгліколькомтерефталат

У свою чергу, такий діетиленгліколькомтерефталат вступає в реакцію поліконденсації з наступною молекулою диметилтерефталату (реакцію переестерифікації) або з подібною молекулою діетиленгліколькомтерефталату тощо з подальшим утворенням поліестеру, з якого далі формують волокно лавсан:




Поліетилентерефталат (лавсан)

З ароматичних полікарбонових кислот практичне застосування має піромелітова (1,2,4,5-бензолтетракарбонова) кислота у вигляді діангідриду. Її одержують окисненням 1,2,4,5-тетраметилбензолу (дуролу) за схемою:




Піромелітова кислота

Піромелітовий діангідрид

На основі піромелітового діангідриду отримують термостійкі полімери.

## 36.3. Ароматичні кислоти з карбоксильною групою у бічному ланцюгу

До кислот такого типу відносяться в першу чергу фенілоцтова, мигдальна, цинамонова тощо.

*Фенілоцтова кислота* може бути добута однією з двох реакцій:

$$\underset{\text{Бензилхлорид}}{C_6H_5CH_2Cl} \xrightarrow[-KCl]{+KCN} \underset{\text{Бензилнітрил}}{C_6H_5-CH_2-CN} \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C_6H_5CH_2COOH$$

$$C_6H_5CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{Етер}} C_6H_5CH_2MgCl \xrightarrow{+CO_2}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH_2-C(=O)-OMgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{+HCl} C_6H_5CH_2COOH$$

Фенілоцтова кислота легко вступає в реакції конденсації за метиленовою групою на зразок альдольної, оскільки ароматичне ядро сприяє стійкості утвореного при цьому проміжного бензильного інтермедіату (гл. 16.3.2(1)). За карбоксильною групою фенілоцтова кислота вступає у всі реакції, характерні для аліфатичних карбонових кислот.

Фенілоцтову кислоту і деякі її естери застосовують для виготовлення парфумів.

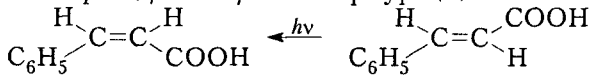
*Мигдальна кислота* (α-гідроксифенілова) синтезується з бензальдегіду через стадію утворення проміжного ціангідрину:

$$C_6H_5-C(=O)-H + HCN \longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-COOH$$

Мигдальній кислоті властива енантіомерія. Синтетична мигдальна кислота завжди є рацемічною (парамигдальною). Її енантіомери (*R*- або *S*-) добувають з природних джерел.

Мигдальна кислота внаслідок енантіомерних властивостей широко використовувалася разом з молочною і винною кислотами для стереохімічних досліджень. На її прикладі вперше було продемонстроване вальденівське обернення (гл. 22.5).

*Цинамонова кислота* (3-фенілпропенова) входить до складу природних бальзамів, особливо у вигляді естерів бензилового і цинамілового ($C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$) спиртів. Для цинамонової кислоти характерна геометрична ізомерія (*цис*- і *транс*-конфігурації):




*цис*-Цинамонова кислота — *транс*-Цинамонова кислота

Синтезувати цинамонову кислоту можливо реакцією Перкіна (гл. 35.1.2(2)) при взаємодії бензальдегіду з оцтовим ангідридом:



$$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH + CH_3COOH$$

або конденсацією Кляйзена – Шмідта (гл. 35.1.2(1)) при взаємодії бензальдегіду з ацетоном з подальшим окисненням утвореного бензальацетону гіпохлоритом натрію:

$$C_6H_5CHO + CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[[O]]{NaClO}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH$$

Синтетична цинамонова кислота існує в *транс*-формі, яка під дією УФ-опромінювання переходить у *цис*-форму.

За хімічними властивостями цинамонова кислота проявляє функції карбонової кислоти і ненасиченої сполуки. Крім того, вона може вступати в реакції заміщення водню бензольного ядра.

При нагріванні дана кислота утворює стирол:

$$C_6H_5-CH=CH-COOH \xrightarrow[-CO_2]{T^\circ C} C_6H_5-CH=CH_2$$

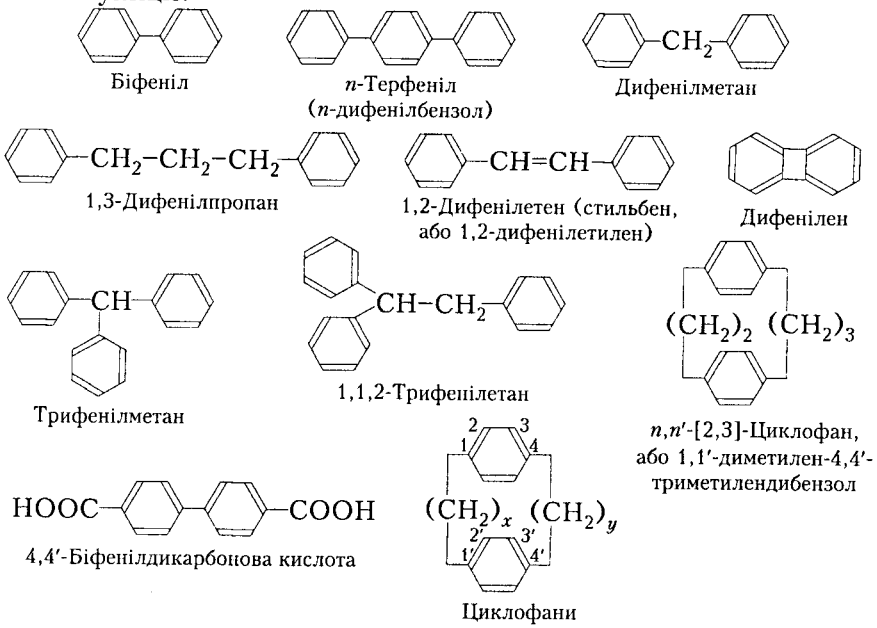
Цинамонова кислота застосовується для виготовлення парфумів, а також в органічному синтезі.

# Глава 37. Багатоядерні арени

Багатоядерні ароматичні сполуки (поліциклічні арени) умовно розділяють на сполуки з ізольованими (неконденсованими) і конденсованими бензольними ядрами.

## 37.1. Сполуки з ізольованими бензольними ядрами

До сполук з ізольованими ядрами належать сполуки поліфенілів (біфенілу, терфенілу, кватерфенілу тощо) і поліфенілалканів (дифенілметану, дифенілетану, трифенілметану, гексафенілетану тощо), для яких бензольні кільця сполучені безпосередньо один з одним або за допомогою атомів вуглецю:

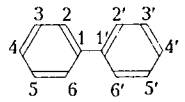





Правила IUPAC рекомендують для сполук типу біфенілів користуватися префіксом *бі-*, а не *ди-* і при утворенні назви сполуки застосовувати назву залишку лише для фенілу і нафтилу. В інших випадках необхідно використовувати назву не залишку, а всієї сполуки, наприклад біфеніл, бінафтил, але біфлуорен, біантрацен.

Для інших поліфенілів використовують помножуючі префікси *тер-* (3), *кватер-* (4), *сексти-* (6) тощо, після чого розміщують назву сполуки, а не її залишку. Виняток становить лише феніл, наприклад терфеніл, але тернафтален, кватерпіридин.

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



Положення 2,6 і 2′,6′ – *орто*
3,5 і 3′,5′ – *мета*
4 і 4′ – *пара*

Крім виділення з кам'яновугільної смоли в невеликих кількостях, як і більшість аренів з конденсованими і неконденсованими циклами, біфеніл одержують піролізом бензолу над розтопленим Pb, а також реакціями Вюрца – Фіттіга (гл. 28.3(4)) або Ф. Ульмана (1903 р.) при взаємодії галогенобензолів з металами:

$$2C_6H_6 \xrightarrow[Pb]{700^\circ C} C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2$$

$$2C_6H_5I + 2Na \xrightarrow[-2NaI]{} C_6H_5{-}C_6H_5$$

(Вюрц – Фіттіг)

$$2C_6H_5I + 2Cu \xrightarrow[-2Cu\,I]{200-250\ C} C_6H_5{-}C_6H_5$$

(Ульман)

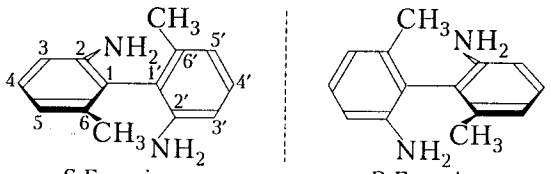
Біфеніл, а також домішки терфенілу і кватерфенілу утворюються як побічний продукт при гомолітичному розкладі солей діазонію в присутності міді за реакцією Гаттермана – Зандмейєра (гл. 33.2.1(1)) унаслідок рекомбінації фенільних радикалів:

$$2C_6H_5\overset{+}{N}_2\bar{Cl} \xrightarrow{2Cu} N_2 + 2CuCl + 2C_6H_5^{\bullet}$$

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$$

Біфеніл – кристалічна речовина, яка розчиняється в деяких органічних розчинниках (спирт, етер), має високу термічну стійкість, що дозволяє застосовувати її в хімічній та ядерній промисловості як теплоносій (теплоносій даутерм складається із суміші біфенілу і дифенілового етеру).

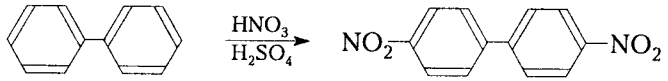
Обидва цикли в біфенілі за звичайних умов знаходяться в одній площині, і молекула характеризується планарною будовою. При високих температурах спостерігається обертання бензольних кілець довкола σ-зв'язку. Наявність у сполуках біфенілу двох або навіть одного об'ємного замісника в *о*-положенні зменшує можливість обертання бензольних кілець один відносно одного (стеричні перешкоди), і вони розташовуються майже перпендикулярно один до одного. Внаслідок цього виникає *атропоізомерія* (поворотна енантіомерія) й утворюються енантіомери – сполуки з аксіальною хіральністю (гл. 4.2, рис. 4.19):



*S*-Енантіомер *R*-Енантіомер

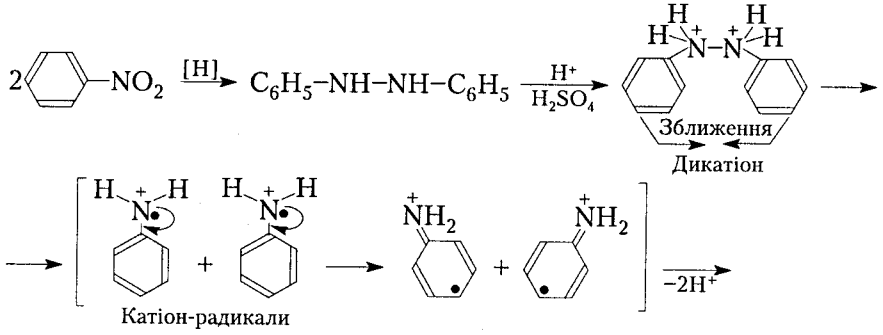
2,2′-Діаміно-6,6′-диметилбіфеніл
(*о,о*′-діамінои-*о*-толіл)

За хімічними властивостями біфеніл нагадує бензол, причому фенільна група виступає як електронодонорний замісник і орієнтує атакуючий електрофіл в *о*- і частіше в *п*-положення. Так, при його нітруванні утворюється переважно 4,4′-динітропохідна:

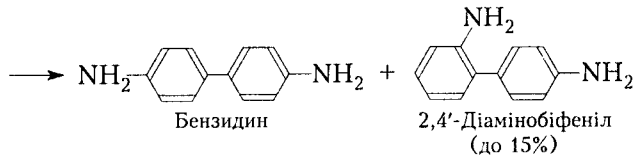


4,4′-Динітробіфеніл

З похідних біфенілу важливе значення має бензидин (4,4′-діамінобіфеніл), який використовується для синтезу барвників, наприклад конго червоного (гл. 33.3). Бензидин одержують відновленням 4,4′-динітробіфенілу або за допомогою *бензидинового перегрупування* (М. Зінін, 1845 р.) проміжного гідразобензолу в процесі відновлення нітробензолу:





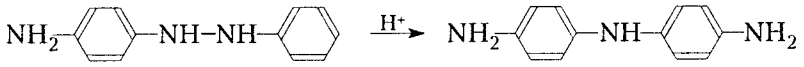
Бензидин 2,4′-Діамінобіфеніл (до 15%)

Зміст перегрупування, як вважають, полягає в протонуванні аміногруп з утворенням нестійкого амонієвого дикатіона, атоми азоту якого переходять у тетраедричну конфігурацію. Молекула при цьому немовби викручується зі зближенням бензольних ядер майже паралельно одне одному. При синхроному розщепленні зв'язку N–N і утворенні нового C–C виникають два катіон-радикали. Вони рекомбінують переважно *п*-положеннями, внаслідок розосередження вільного електрона в *о*- і особливо в *п*-положенні, на які вплив негативного індукційного ефекту протонованої іміногрупи $-I_{=(NH_2)^+}$ мінімальний.

Бензидинове перегрупування проходить тільки внутрішньомолекулярно (в межах однієї молекули) і в разі наявності в реакційній суміші двох різних гідразобензолів утворення перехресних діамінів не спостерігається.

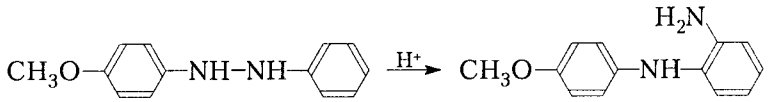
З другого боку, присутність таких електроноакцепторних замісників, як $-SO_2OH$, $-COOH$, не заважає бензидиновому перегрупуванню, оскільки в процесі реакції вони відщеплюються. Наявність в одному з бензольних кілець у *п*-положенні діалкіламіногруп на зразок $-N(CH_3)_2$, ацетатної $CH_3-C(=O)-O-$ і галогену викликає утворення похідних 2,4′-діамінобіфенілу, для якого дані групи в процесі реакції не відщеплюються і зберігаються.

Якщо одне *п*-положення гідразобензолу зайнято групами $NH_2-$ або $CH_3CONH-$, проходить *семідинове (напівбензидинове) перегрупування* з утворенням сполук не біфенілу, а первинно-вторинного діаміну (так званих *семідинів* – амінопохідних дифеніламіну):

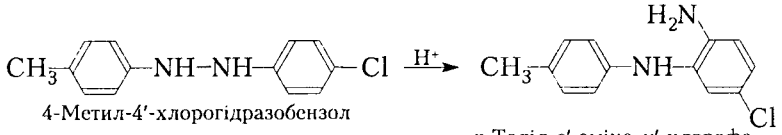


*п*-Аміногідразобензол *п,п*′-Діамінодифеніламін

При наявності в одному *п*-положенні груп $CH_3-$ або $CH_3O-$, а також у двох *п*-положеннях $CH_3-$ і $Cl-$ утворюються похідні первинно-вторинного аміну:



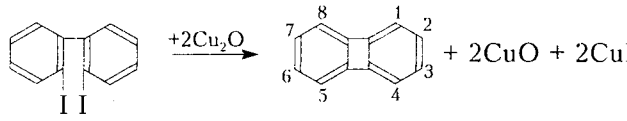
*п*-Метоксигідразобензол *п*-Метокси-*о*′-амінодифеніламін



4-Метил-4′-хлорогідразобензол

*n*-Толіл-*o*′-аміно-*м*′-хлорофеніламін, або 4-метил-2′-аміно-5′-хлородифеніламін

**2. Дифенілен.** Дифенілен (дибензоциклобутадієн) та його похідні добувають дією оксиду купруму (I) на 2,2′-дийодобіфеніл (У. Лотроп, 1941 р.):

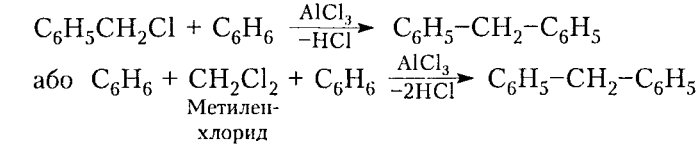


Вважають, що зв'язок С2–С3 більш подібний до подвійного, ніж зв'язок С1–С2, і дифенілену практично не притаманні хімічні властивості циклобутадієну.

Для дифенілену характерне більше спряження бензольних кілець між собою порівняно з біфенілом. У реакціях електрофільного заміщення електрофільна група вступає переважно в положення 2, а наступна – в положення 6.

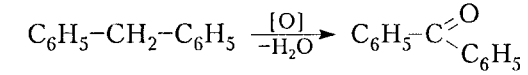
При окисненні дифенілену хромовою сумішшю утворюється фталевий ангідрид, а при відновленні воднем у присутності нікелю Ренея – біфеніл.

**3. Дифенілметан.** Дифенілметан та його похідні найчастіше одержують алкілюванням бензолу за реакцією Фріделя – Крафтса:



Крім того, застосовують відновлення бензофенону або дифенілметанолу (бензгідролу).

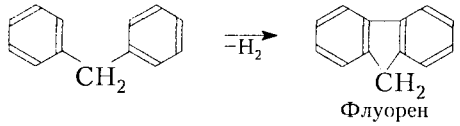
Для дифенілметану характерна відсутність спряження бензольних ядер між собою, і за хімічними властивостями він нагадує толуол. Крім реакцій електрофільного заміщення в 4,4′- або 2,2′,4,4′-положення дифенілметан легко окиснюється до бензофенону:



При пропусканні пари дифенілметану через розжарену металеву трубку утворюється флуорен (*o*,*o*′-дифеніленметан), який своєю будо-



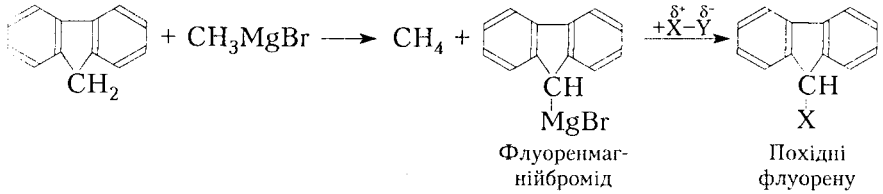
вою нагадує циклопентадієн з деякими властивостями С–Н-кислоти метиленової групи:



Флуорен

Так, флуорен утворює реакцією металування металорганічні похідні, реагує з альдегідами тощо:

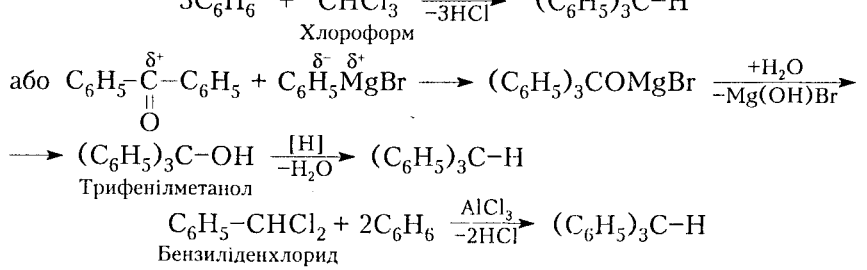
Дифенілметан застосовується переважно для одержання барвників та парфумів.



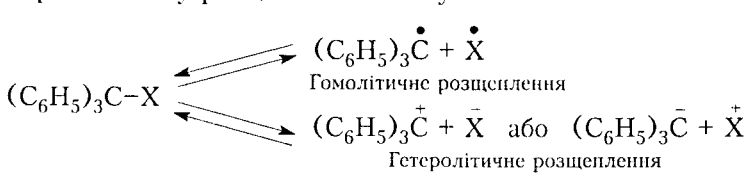
Флуоренмагнійбромід

Похідні флуорену

**4. Трифенілметан.** Трифенілметан та його похідні синтезують за реакцією Фріделя – Крафтса аналогічно попередньому випадку або за допомогою реактивів Гріньяра з відповідних кетонів або естерів – алкілбензоатів:



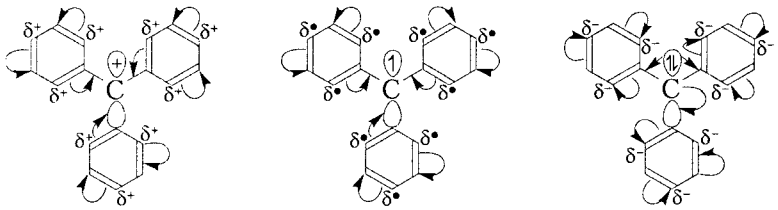
Характерною особливістю трифенілметану є рухливість атома водню (С–Н-кислотність), сполученого з трифенілметильною (тритильною) групою. Причина такої високої реакційної здатності полягає у відносній стійкості (малій енергії активації $\Delta G^{\neq}$ процесу утворення) трифенілметильних інтермедіатів, які виникають при гомолітичному або гетеролітичному розщепленні зв'язку С–Х:



Гомолітичне розщеплення

Гетеролітичне розщеплення

Стійкість трифенілметильних інтермедіатів зумовлена π-*p*-спряженням неспареного електрона (для радикала), вільної орбіталі (для карбокатіона) або *p*-π-спряженням пари електронів (для карбаніона) з π-електронними системами трьох бензольних ядер:



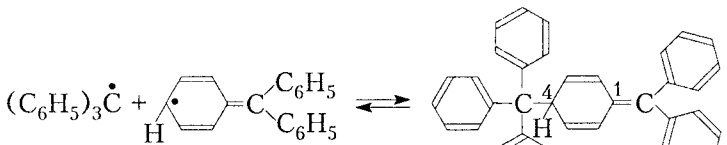
Карбокатіон Вільний радикал Карбаніон

Необхідно зауважити, що згадане спряження проявилося б максимально при компланарності (паралельності осей *p*-орбіталей бензольних ядер) проміжних частинок. Однак усі три ароматичних кільця в одній площині розміститися не можуть, тому що заважають один одному атоми водню в *o*-положеннях завдяки взаємному відштовхуванню. Внаслідок цього бензольні цикли вивернуті із загальної площини приблизно на 30–40° і структура молекули нагадує будовою "пропелер" або "повітряний гвинт".

Трифенілметильний радикал належить до одного з найстабільніших з відомих радикалів і був першим, існування якого встановлено хімічним методом. Так, 1900 р. М. Гомберг дією аргентуму на трифенілхлорометан у середовищі інертного розчинника бензолу отримав трифенілметильний радикал жовтого кольору, який знаходився у рівновазі із своїм безкольоровим димером. При цьому при 20°C частка радикала складає 2–3%, а при 80°C – близько 20%:

$$2(C_6H_5)_3C{-}Cl + 2Ag \xrightarrow[-2AgCl]{} 2(C_6H_5)_3\dot{C} \rightleftharpoons \text{Димер}$$

Пізніше методом ПМР доведено (П. Якобсон), що отриманий димер не очікуваний гексафенілетан, а інша сполука. Утворення цієї сполуки пояснюється просторовим утрудненням рекомбінації двох об'ємних трифенілметильних радикалів до гексафенілетану, яким простіше взаємодіяти між собою іншим шляхом:



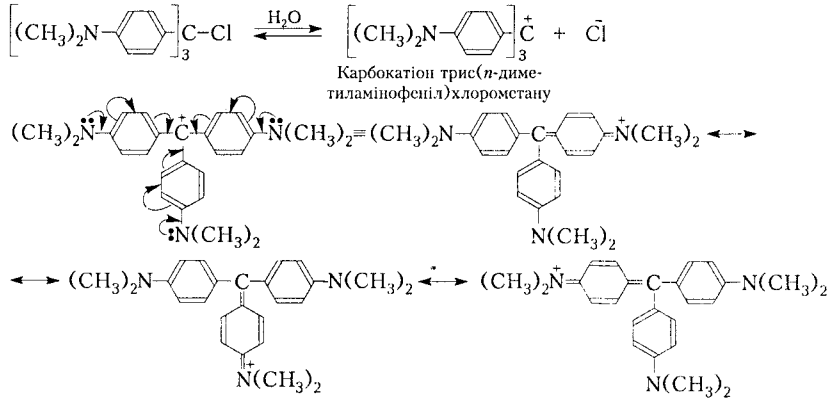
Одна з резонансних структур делокалізованого радикала

1-Дифенілметилен-4-трифенілметил-2,5-циклогексадієн



Це дало змогу вважати, що головним чинником стабільності триарилметильних радикалів все-таки є стеричний (кінетична стабільність), а не делокалізація електронної густини (термодинамічна стабільність) (гл. 5.1.3).

Стабільність трифенілметильних радикалів і катіонів збільшують електронодонорні замісники на зразок $-N(CH_3)_2$, особливо в *n*-положенні, а відповідних аніонів – електроноакцепторні на зразок $-NO_2$. Так, наприклад, трис(*n*-диметиламінофеніл)хлорометан легко утворює карбокатіон фіолетового кольору, в якому позитивний заряд делокалізований по всій системі спряження, переважно на атомах азоту:



Карбокатіон трис(*n*-диметиламінофеніл)хлорометану

Вся система спряження цього барвника складає хромофор, який характеризується максимумом поглинання (590 нм) і визначає його фіолетовий колір.

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

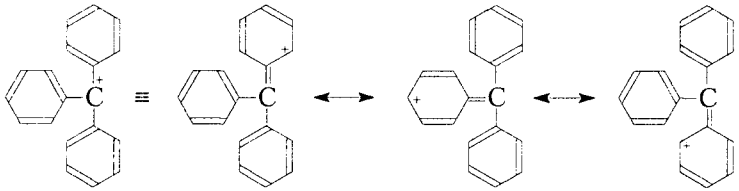
$$(C_6H_5)_3C{-}OH \xrightarrow{+H_2SO_4} \underbrace{(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\cdot HSO_4^-}_{\text{Іонна пара}} + H_2O$$

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

$$(C_6H_5)_3C{-}H \xrightarrow[NH_3\text{-рідкий}]{+KNH_2} (C_6H_5)_3\bar{C}\cdot\overset{+}{K} + NH_3$$

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

> ***Галохромія – існування забарвлення для солеподібних сполук $\overset{+}{A}\bar{B}$, зумовлене хромофорною системою зв'язків складової $A^+$.***



⟷ Тощо (всього 9 резонансних структур)

Аналогічні системи спряження (хромофори) (у кількості 9 резонансних структур) характерні також для трифенілметил-аніона і відповідного радикала.

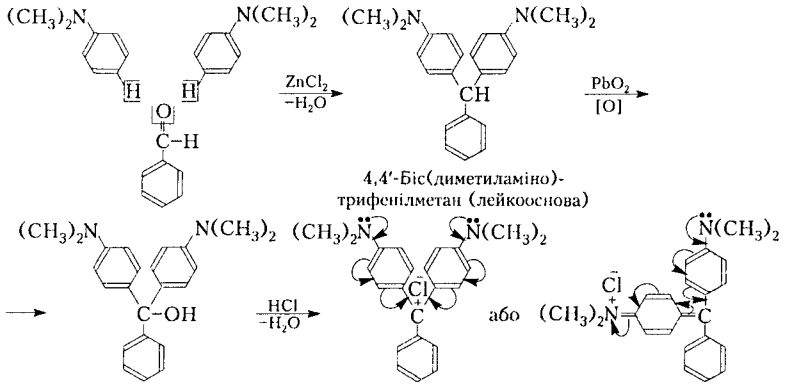
Унаслідок підвищеної реакційної здатності метанового атома водню в трифенілметані існує відповідний ланцюг взаємних перетворень при синтезі трифенілметанових барвників. Родоначальником таких барвників виступає трифенілметан. Так, сполуки виду трифенілметану – безколірні речовини – *лейкооснови* (від грецьк. *leukos* – білий, прозорий). При їх окисненні утворюються відповідні безбарвні *карбінольні основи*, здатні до проявлення галохромічних властивостей:

$$(C_6H_5)_3C{-}H \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_3C{-}OH \underset{H_2O}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} (C_6H_5)_3\overset{+}{C}\cdot\bar{O}SO_3H$$

Лейкооснова — Карбінольна основа — Гідросульфат трифенілкарбенію – сіль забарвлена

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

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



4,4′-Біс(диметиламіно)-трифенілметан (лейкооснова)

N,N′-Тетраметил-*n*,*n*′-діамінотрифенілкарбінол (карбінольна основа)

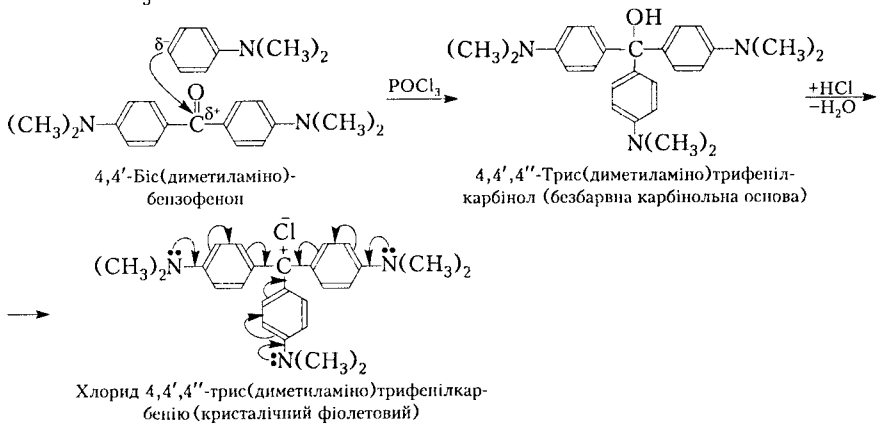
Хлорид 4,4′-біс(диметиламіно)трифенілкарбенію (малахітовий зелений)



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

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

*Барвник кристалічний фіолетовий.* Синтез даного барвника відбувається конденсацією диметиланіліну з кетоном Міхлера у присутності $POCl_3$ (гл. 35.1.1(4)):



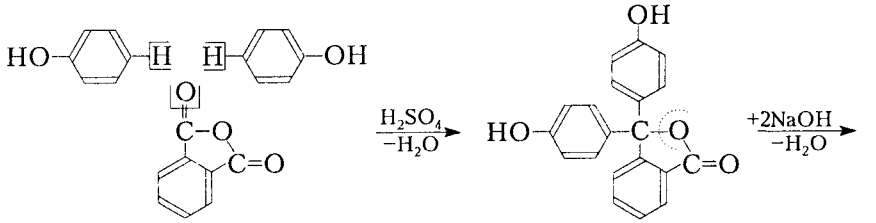
4,4′-Біс(диметиламіно)-бензофенон

4,4′,4″-Трис(диметиламіно)трифенілкарбінол (безбарвна карбінольна основа)

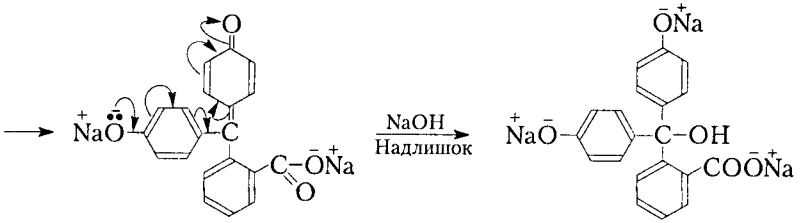
Хлорид 4,4′,4″-трис(диметиламіно)трифенілкарбенію (кристалічний фіолетовий)

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

*Барвник – індикатор фенолфталеїн.* Фенолфталеїн є представником гідроксипохідних трифенілметану, і його синтез проходить при конденсації фенолу з фталевим ангідридом у присутності концентрованої сульфатної кислоти:



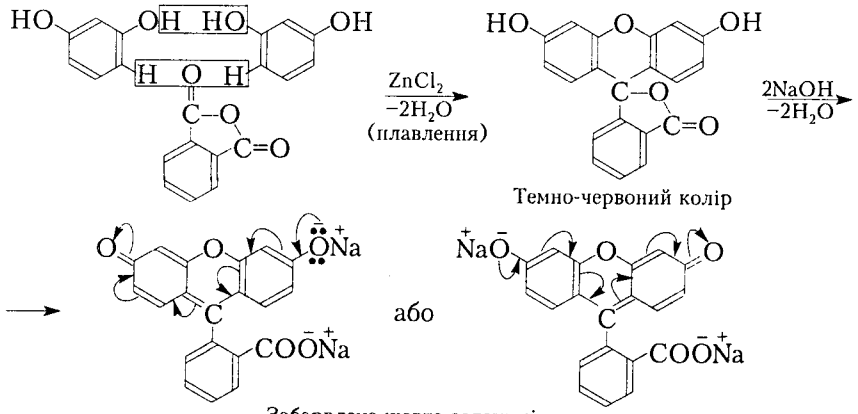
Безбарвний лактон




Сіль малинового кольору — Безбарвна карбінольна основа

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

При заміні фенолу на двоатомний резорцин у процесі конденсації утворюється інший барвник *флуоресцеїн*, розведені лужні розчини якого проявляють інтенсивну жовто-зелену флуоресценцію:



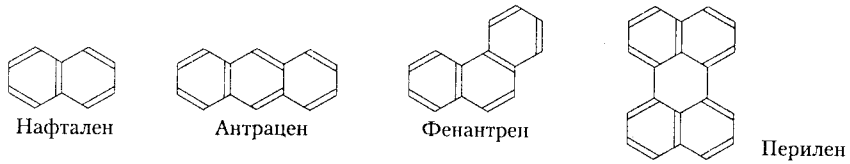

Темно-червоний колір

Забарвлена жовто-зелена сіль

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

## 37.2. Сполуки з конденсованими бензольними ядрами

Сполуками з конденсованими бензольними ядрами (поліциклічними аренами) називаються такі, які містять спільні атоми вуглецю, наприклад:



Нафтален — Антрацен — Фенантрен — Перилен



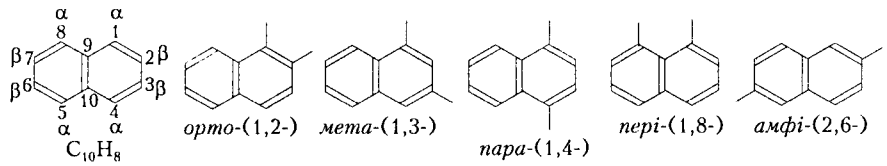
Будова таких сполук може бути лінійною (нафтален, антрацен), "розгалуженою" (ангулярною), чи кутовою (фенантрен) і "циклічною", або періконденсованою (перилен).

Найпростішим і найважливішим представником цієї групи сполук є нафтален.

### 37.2.1. Нафтален (нафталін)

Молекула нафталену складається з двох конденсованих бензольних ядер і має планарну структуру. Сучасну формулу нафталену запропонував Е. Ерленмейєр (1866 р.) і підтвердив хімічним шляхом К. Гребе (1868 р.).

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



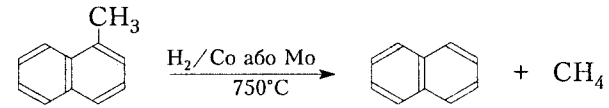
$C_{10}H_8$ — *орто*-(1,2-) — *мета*-(1,3-) — *пара*-(1,4-) — *пері*-(1,8-) — *амфі*-(2,6-)

Для двозаміщених похідних крім *о*-, *м*- і *п*-ізомерів застосовують ще назви *ана* -(1,5), *пері*- та *амфі*-. У випадку двох однакових замісників всього існує десять ізомерів (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,8-, 1,7-, 1,6-, 1,5-, 2,3-, 2,6- і 2,7-).

#### 37.2.1.1. Методи одержання

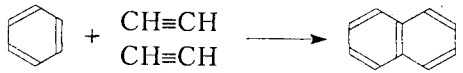
**1. Одержання з кам'яновугільної смоли.** Головним джерелом нафталену є кам'яновугільна смола, з якої він був вперше добутий 1819 р. (А. Гарден). Вміст нафталену досягає 40% у нафталеновому олії (середньому олії, фракції 210–230°С) (гл. 34.1.1.1(7)), і його виділяють після попереднього вилучення фенолу.

**2. Одержання з продуктів переробки нафти.** Для добування нафталену все частіше використовують продукти каталітичного риформінгу нафти, в яких міститься значна кількість метилнафталену. Останній при нагріванні до 750°С в присутності водню і каталізатора шляхом *гідродеметилювання* переводять у нафтален:

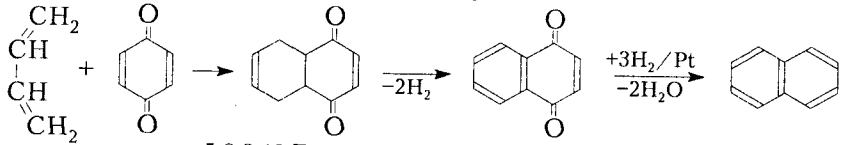



1-Метилнафтален

**3. Конденсація бензолу з ацетиленом.** При пропусканні парів бензолу та ацетилену через розжарені металеві трубки утворюється нафтален:



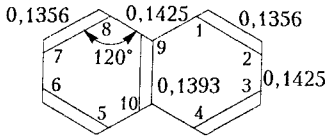
**4. Реакція дієнового синтезу** (гл. 11.3.2). При взаємодії дієнів з дієнофілами на зразок *n*-бензохінону спочатку утворюються похідні 1,4-нафтохінону, які потім послідовно дегідрують і відновлюють у присутності каталізаторів до нафталену:



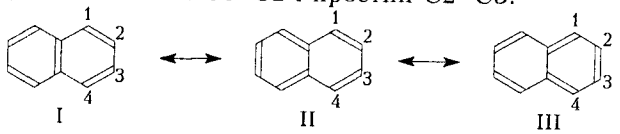
5,8,9,10-Тетрагідро-1,4-нафтохінон — 1,4-Нафтохінон

## 37.2.1.2. Фізичні і хімічні властивості

Як показують рентгенографічні та електронографічні дослідження, в молекулі нафталену довжини вуглець-вуглецевих зв'язків між атомами C1–C2 і C2–C3 різні (відповідно 0,1356 і 0,1425 нм) (Д. Робертсон, 1951 р.):




Унаслідок цього в молекулі нафталену, на відміну від бензолу, електронна густина розподілена менш рівномірно (менш симетрично) і зв'язок C1–C2 або C3–C4 більшою мірою подібний до подвійного порівняно з C2–C3 або C4–C10. Таке допущення виходить з наведених нижче резонансних структур, для яких дві форми з трьох можливих містять подвійний зв'язок C1–C2 і простий C2–C3:



I II III

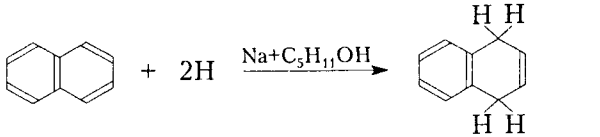
Виходячи з канонічних структур нафталену, можна зробити висновок, що в реальну будову молекули вносять свою частку структури II і III з дієновою будовою в одному ядрі, тобто така система зв'язків C1–C2–C3–C4 нагадує спряжену систему зв'язків 1,3-бутадієну. Тому



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

Енергія резонансу в молекулі нафталену складає приблизно 255 кДж/моль, що на 49 кДж/моль менше, ніж для двох молекул бензолу (для бензолу енергія резонансу дорівнює 152 кДж/моль, 152 · 2 = 304 кДж/моль, 304 – 255 = 49 кДж/моль) (гл. 28.1). Отже, нафтален термодинамічно менш стійкий порівняно з бензолом і проявляє більш "ненасичений" характер. Крім того, наявність двох ароматичних сполучених між собою кілець приводить до посилення електронодонорних властивостей нафталену та його гомологів порівняно з вуглеводнями ряду бензолу. Так, енергія іонізації (EI) нафталену становить 8,13 еВ (для бензолу і толуолу відповідно 9,25 і 8,82 еВ).

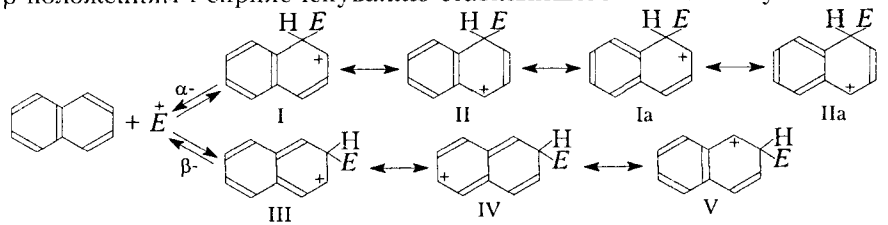
Завдяки особливостям будови в α-положенні нафталену спостерігається більша електронна густина, ніж у β-положенні, що полегшує електрофільну атаку α-положення. Підвищена реакційна здатність атомів вуглецю в α-положенні підтверджується можливістю нафталену відновлюватись атомарним воднем, на відміну від бензолу:



1,4-Дигідронафтален

Загалом нафтален проявляє ароматичні властивості (хоча меншою мірою, ніж бензол) і більш здатний вступати в реакції приєднання.

**1. Реакції електрофільного заміщення.** Нафтален легше вступає в реакції електрофільного заміщення внаслідок часткової електронної несиметричності порівняно з бензолом та його гомологами. При цьому утворюються переважно α-ізомери. Висока реакційна здатність α-положення, як було вже зазначено, пов'язана з концентрацією на ньому певного надлишку електронної густини. Це зменшує енергію активації $\Delta G^{\neq}$ процесу утворення відповідних π- і σ-комплексів порівняно з β-положенням і сприяє існуванню стабільнішого σ-комплексу:

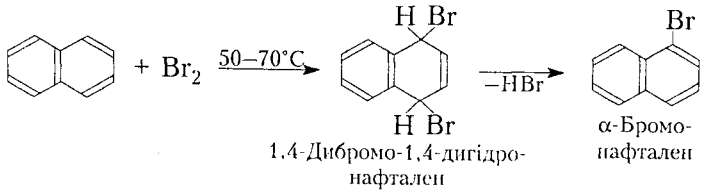


I Ia IIa III IV V

Так, при α-заміщенні позитивний заряд σ-комплексу делокалізується із збереженням ароматичної структури одного кільця, в той час

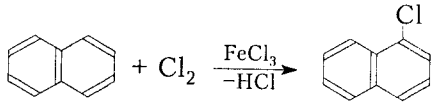
як при β-заміщенні порушується ароматичність обох кілець, а наведена хіноїдна структура менш ефективно делокалізує позитивний заряд. Отже, структури I–Ia і II–IIa σ-комплексу відповідають найменшій втраті енергії резонансу нафталенової системи, ніж структури III і IV.

*Галогенування* нафталену може відбуватися без каталізаторів шляхом приєднання – відщеплення. Спочатку молекула галогену приєднується в 1,4-положення і за умов реакції (50–70°C) легко проходить дегідрогалогенування з утворенням α-ізомеру:




1,4-Дибромо-1,4-дигідронафтален — α-Бромонафтален

У присутності каталізаторів на зразок $FeCl_3$ утворюються в основному α-похідні, і реакція відбувається через σ-комплекс. Вміст β-ізомеру при цьому становить 5–10%:



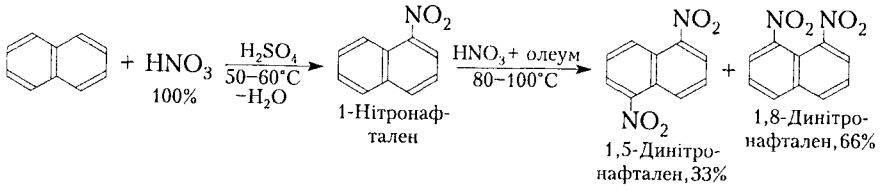

1-Хлоронафтален

В ядрі нафталену можливо замістити всі атоми водню галогенами в присутності $SbCl_3$ або Fe і $I_2$ при 160°C.

При підвищенні температури від 50–100°C до 500–600°C реакція галогенування переходить з електрофільного механізму на радикальний з утворенням приблизно рівної кількості α- і β-похідних для моногалогенування.

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

*Нітрування* нафталену також проходить легше, ніж бензолу, з утворенням в основному α-ізомеру (вміст β-нітронафталену не перевищує 5%). Нітрогрупа в молекулі нафталену пасивує те ядро, в якому вона знаходиться, і друга нітрогрупа вступає вже до іншого ядра в жорсткіших умовах (див. правила орієнтації похідних нафталену):



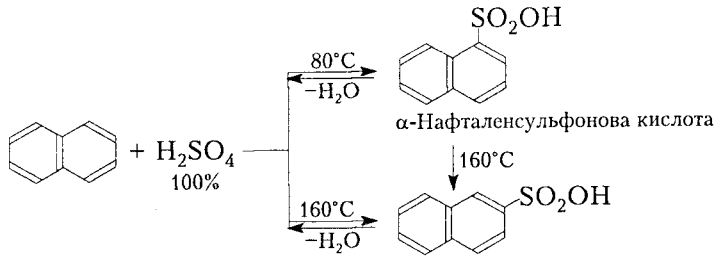

1-Нітронафтален — 1,5-Динітронафтален, 33% — 1,8-Динітронафтален, 66%



Добути β-нітронафтален можливо обхідним шляхом, наприклад через відповідну діазопохідну або окисненням β-нафтиламіну.

Нітропохідні нафталену застосовують при одержанні нафтиламінів, з яких синтезують барвники.

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




α-Нафталенсульфонова кислота

β-Нафталенсульфонова кислота

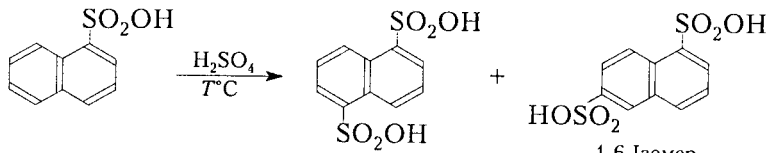
Залежність виходу того або іншого ізомеру від температури є яскравим прикладом перебігу зворотної реакції сульфування в умовах *кінетичного контролю*, якому сприяють низька температура, мала кількість води, короткий час (утворення α-ізомеру), або *термодинамічного контролю*, пов'язаного з високою температурою, більшою кількістю води, тривалим часом (утворення β-ізомеру) (гл. 5.4 і 34.1.1.2.2(3), рис. 5.13).

Зворотна реакція десульфування полегшується завдяки відносно високій нуклеофільності атома вуглецю в α-положенні і, як наслідок, його властивості бути атакованим електрофілом $H^+(H_3O^+)$. Для β-положення це не характерно, оскільки нуклеофільність вуглецю, сполученого з сульфогрупою в β-положенні, менша завдяки особливостям будови нафталену:




Крім того, вважають, що свою частку в більшу термодинамічну стійкість β-ізомеру вносить відсутність відштовхування між суміжними сульфогрупою та атомом водню, яке характерне для α-ізомеру ($-SO_2OH$ і атом водню біля C8).

При сульфуванні в жорсткіших умовах одержують відповідні нафталендисульфонові кислоти:




1,5-Нафталендисульфонова кислота

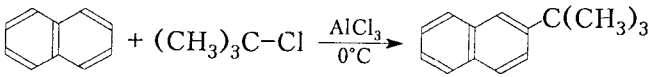
1,6-Ізомер

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

Нафталенсульфонові кислоти використовуються в основному для одержання важливих складових барвників – нафтолів за допомогою реакції лужного сплавлення (гл. 31.2(2)) та нафтиламінів.

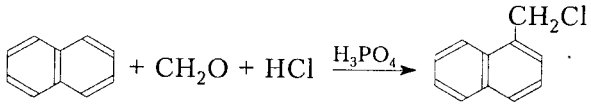
Слід відзначити, що нафтоли і нафтиламіни сульфуються легше, що знайшло практичне використання для синтезу барвників (див. правила орієнтації похідних нафталену).

*Алкілювання.* Реакції алкілювання нафталену та його похідних не дуже поширені внаслідок утворення побічних продуктів на зразок бінафтилу, низького виходу тощо. Як правило, при алкілюванні одержують переважно β-ізомери у зв'язку із стеричними перешкодами для α-положення. Так, при дії на нафтален *трет*-бутилхлориду і при низькій температурі утворюється практично тільки β-ізомер:



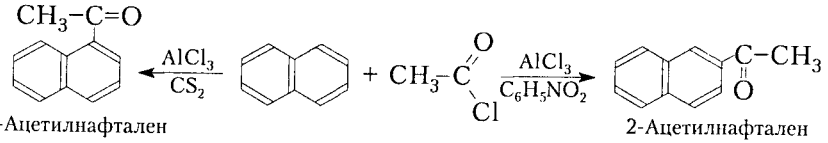

2-*трет*-Бутилнафтален

Утворення α-ізомерів спостерігається при відносно невеликих розмірах атакуючого реагенту, наприклад при хлорометилюванні:




1-Хлорометилнафтален

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



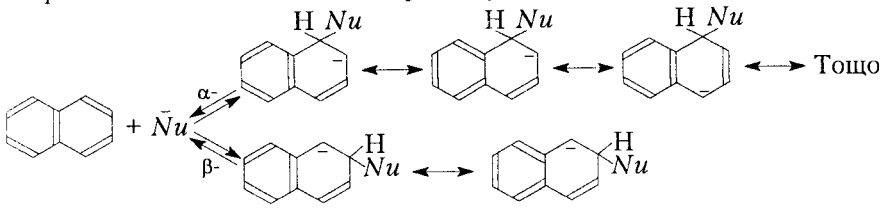

1-Ацетилнафтален

2-Ацетилнафтален

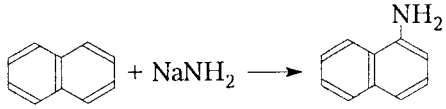


Припускають, що така відмінність пов'язана з утворенням більшого за об'ємом каталітичного комплексу між інгредієнтами для нітробензолу $CH_3COCl{\cdot}AlCl_3{\cdot}C_6H_5NO_2$ порівняно з сірковуглецем $CH_3COCl{\cdot}AlCl_3{\cdot}CS_2$, якому в α-положенні заважає атом водню біля С8.

**2. Реакції нуклеофільного заміщення.** Утворення σ-комплексу зі збереженням ароматичності в одному кільці спостерігається також і при нуклеофільному заміщенні, чим і пояснюється виникнення переважно непрогнозованих α-похідних нафталену:



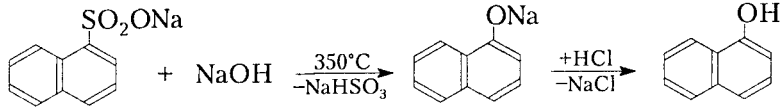

Нехарактерна для бензолу реакція нуклеофільного заміщення атома водню для нафталену відбувається з незначним виходом, наприклад:




1-Нафтиламін

У реакцію нуклеофільного заміщення краще вступають похідні нафталену. Ця їх властивість використовується для синтезу промислово важливих сполук, таких, як α-нафтол, β-нафтиламін.

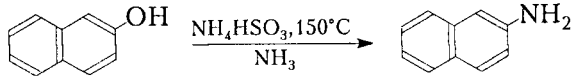
*Реакція лужного сплавлення* відбувається аналогічно бензолсульфоновим кислотам у процесі добування з них фенолів:



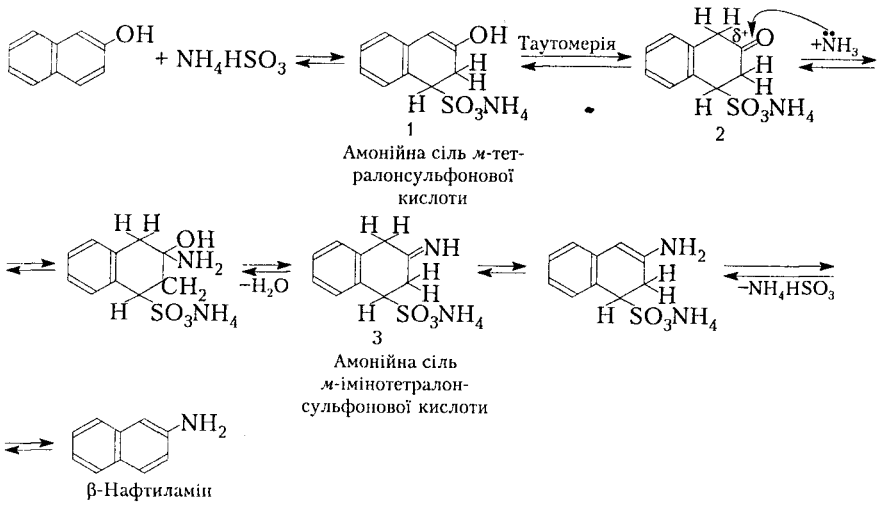

α-Нафтолят натрію

α-Нафтол

*Реакція Г. Бухерера* (1904 р.) полягає у взаємодії β-нафтолу або його похідних з аміаком у присутності гідросульфіта амонію або натрію з утворенням відповідного β-нафтиламіну, наприклад:



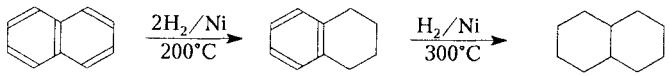

Перебіг реакції Бухерера відбувається за принципом приєднання – відщеплення:




Спочатку гідросульфіт приєднується в *м*-положення до ОН-групи з утворенням продукту 1, який у результаті кето-енольної таутомерії перетворюється в кетопохідну 2, яка приєднує аміак до електрофільного вуглецю карбонільної групи. Одержаний адукт при подальшій дегідратації дає імінокислоту 3. Відщеплення від імінокислоти гідросульфіту амонію приводить до утворення β-нафтиламіну.

Реакція Бухерера має промислове значення для синтезу важливих β-амінонафталенсульфокислот шляхом сульфування β-нафтолу з подальшою заміною гідроксильної групи аміногрупою. Безпосереднє сульфування β-нафтиламіну припинено, оскільки він проявляє канцерогенні властивості і викликає появу злоякісних пухлин.

**3. Реакції приєднання.** Нафтален здатний відновлюватися вже атомарним воднем унаслідок більшої "ненасиченості" порівняно з бензолом, про що було зазначено раніше. Гідрування нафталену в присутності каталізатора в промисловості застосовують для одержання технічно важливих розчинників:

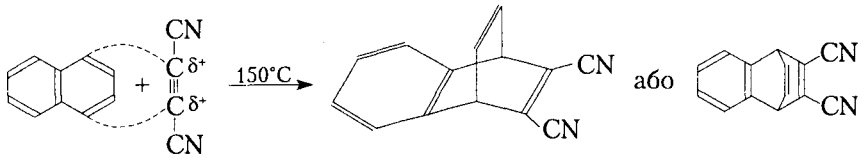



Нагадаємо, що декалін може існувати в *цис-* і *транс*-формах (гл. 27.1).

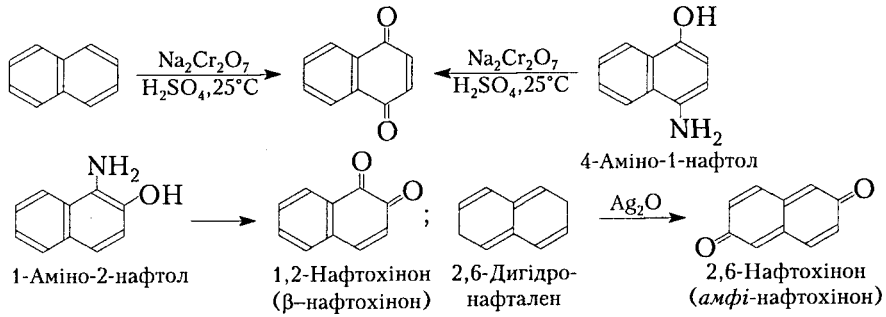
До нафталену хлор і бром приєднуються легше, ніж до бензолу.



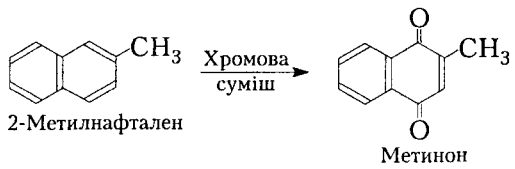
Для нафталену та його похідних відомі також реакції приєднання сильних дієнофілів на зразок динітрилацетилену або малеїнового ангідриду в 1,4-положення, що свідчить про певні "дієнові" властивості нафталену:




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




Важливим є також 2-метил-1,4-нафтохінон, або метинон (вітамін $K_3$), який є синтетичним аналогом природного вітаміну $K_1$ (регулює скипання крові). Метинон добувають прямим окисненням 2-метилнафталену:




При цьому, на відміну від толуолу, окиснюється лише ядро метилнафталену, а метильна група зберігається. Крім того, метинон синтезують ще за допомогою реакції дієнового синтезу (гл. 35.2).

При каталітичному окисненні нафталену в жорсткіших умовах у промисловості добувають фталевий ангідрид (гл. 36.2).

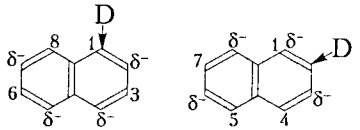
### 37.2.1.3. Правила орієнтації для похідних нафталену

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

Розглянемо основні положення правил орієнтації для похідних нафталену.

**1. Замісник електронодонорний.** Існують два варіанти перебігу реакцій заміщення залежно від розташування замісника в α- або β-положенні.

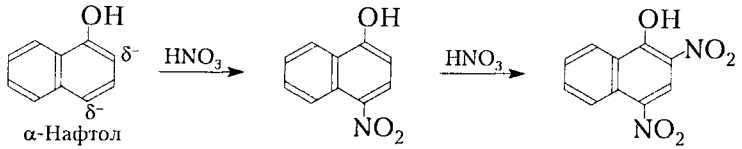
Електронодонорний замісник (D) активує кільце, в якому він знаходиться, і реакції електрофільного заміщення відбуваються саме в цьому кільці:



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

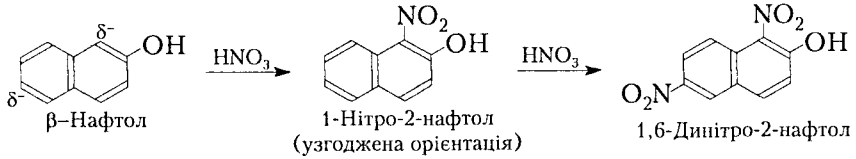
Для похідних нафталену при вступі нової групи в α-положення орієнтація називається *узгодженою*, при вступі в β-положення – *неузгодженою*. Розглянемо приклади відповідних реакцій заміщення.

*Замісник в α-положенні.* Друга група вступає в *п*-положення при С4 до існуючого замісника, і тільки після цього наступна група вступає в *о*-положення при С2:

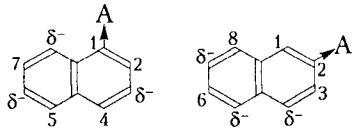



*Замісник в β-положенні.* Нова група вступає в *о*-положення до існуючого замісника при С1. Наступна група в *о*-положення при С3 практично не вступає (неузгоджена орієнтація), оскільки в ньому помітно ослаблений вплив замісника. Тому вона вступає в *амфі*-положення при С6, яке є одночасно *п*-положенням по відношенню до групи ОН:



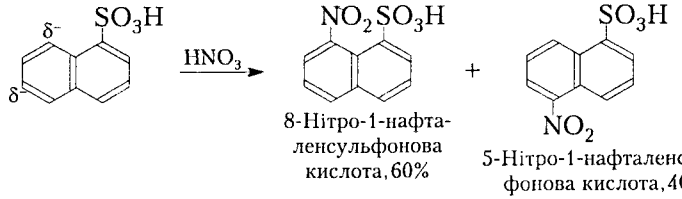



**2. Замісник електроноакцепторний.** Наявність акцепторного замісника (А) в одному з ядер нафталену дезактивує це кільце, і новий електрофіл вступає в інше. Виходячи з впливу акцепторного замісника на розподіл електронної густини в молекулі нафталену, слід було очікувати підвищену густину (місце можливої атаки електрофілом) для α-ізомеру в 6,8-положеннях і для β-ізомеру в 5,7-положеннях:



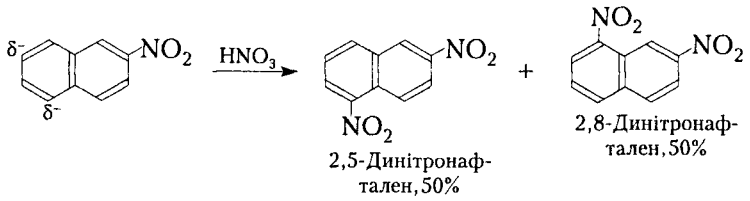
У дійсності досить часто орієнтаційний ефект нівелюється більш реакційною здатністю α-положення порівняно з β-положенням, унаслідок чого новий замісник замість прогнозованого β-положення практично завжди вступає в α-положення, що ілюструється конкретними прикладами.

*Замісник в α-положенні.* При нітруванні нафталенсульфонової кислоти поряд з 8-нітроізомером утворюється 5-нітроізомер, а не 6-нітроізомер, оскільки α-положення при С5 більш реакційноздатне, ніж β-положення при С6:




Аналогічні приклади наведені раніше. Вступ третього замісника визначається активуючим і дезактивуючим впливом існуючих замісників, умовами реакції та електрофільною силою реагенту.

*Замісник у β-положенні.* При нітруванні 2-нітронафталену, як і в попередньому прикладі, утворюються відповідні похідні, причому вихід 2,8-ізомеру замість 2,7-ізомеру також пов'язаний з більшою реакційною здатністю α-положення при С8 порівняно з β-положенням при С7 (узгоджена орієнтація):



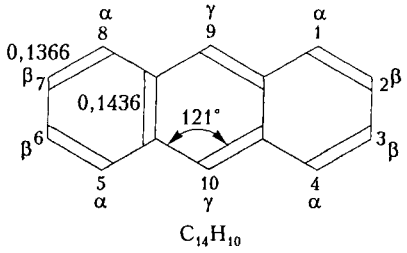

2,5-Динітронафтален, 50%

2,8-Динітронафтален, 50%

Наведені правила орієнтації для похідних нафталену не виключають можливості утворення в реакційному середовищі домішок інших ізомерів. Крім того, такі залежності при сульфуванні зберігаються в основному в умовах кінетичного контролю реакції. При переході в умови термодинамічного контролю місце вступу сульфогрупи змінюється з α- на β-положення.

## 37.2.2. Антрацен

Антрацен являє собою сполуку, для якої три конденсованих кільця розташовані в одній площині. Формулу антрацену запропонував О. Гінсберг (1866 р.), а його будова і розміри були визначені пізніше за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Виявилося, що довжини зв'язків у молекулі антрацену і нафталену приблизно однакові:




$C_{14}H_{10}$

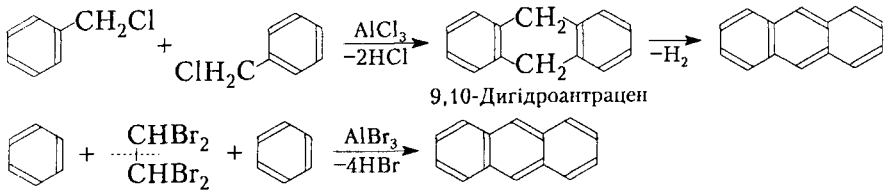
Необхідно зауважити, що в молекулі антрацену позначають цифрами тільки ті атоми вуглецю, які сполучені з атомами водню. Положення 1, 4, 5, 8 називаються α-положенням, 2, 3, 6, 7 – β-положенням і 9, 10 – γ-положенням, або *ms* (*мезо*)-положенням.

### 37.2.2.1. Методи одержання

**1. Одержання з кам'яновугільної смоли.** Уперше антрацен був виділений з кам'яновугільної смоли ще Ж. Дюма та О. Лораном 1832 р. Тепер його добувають з цієї смоли за допомогою кристалізації і подальшої сублімації, а саме з фракції антраценового олію (270–340°С) (гл. 34.1.1.1.(7)), для якого вміст антрацену досягає 35%.

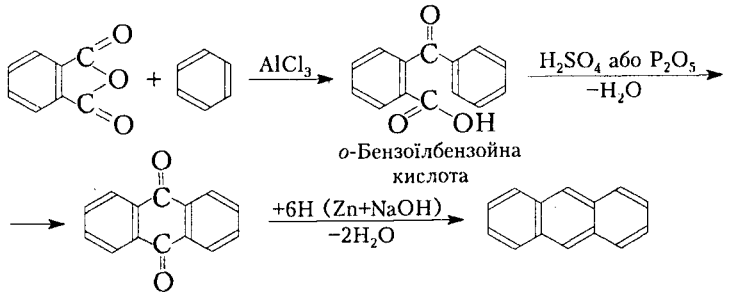


**2. Алкілювання за Фріделем – Крафтсом.** Існує декілька варіантів реакції алкілювання ароматичних сполук за допомогою переважно галогенопохідних:




9,10-Дигідроантрацен

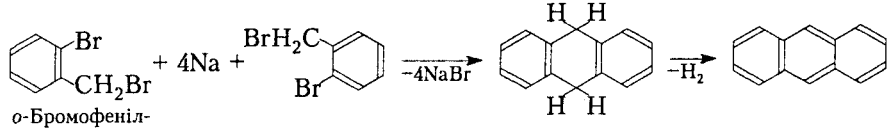
**3. Ацилювання за Фріделем – Крафтсом.** Ацилювання бензолу фталевим ангідридом приводить до утворення антрахінону, який відновлюється до антрацену:




*о*-Бензоїлбензойна кислота

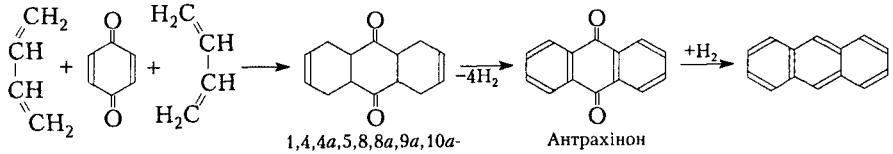
9,10-Антрахіон

**4. Реакція Вюрца – Фіттіга.** При застосуванні відповідних дигалогенопохідних, атоми галогенів яких розміщені в *о*-положенні, в реакціях Вюрца – Фіттіга утворюється 9,10-дигідроантрацен, який подальшим дегідруванням переводять в антрацен:




*о*-Бромофеніл-бромометан

**5. Дієновий синтез.** Антрацен можна добути реакцією дієнового синтезу аналогічно одержанню нафталену з проміжними процесами дегідрування і гідрування:




1,4,4*a*,5,8,8*a*,9*a*,10*a*-Октагідро-9,10-антрахінон

Антрахінон

### 37.2.2.2. Фізичні і хімічні властивості

Антрацен, як і нафтален, – кристалічна речовина. Проявляє високі електронодонорні властивості (ЕІ = 7,4 еВ). Для антрацену характерна ще більша нерівномірність розподілу електронної густини семи π-зв'язків ("ненасиченість") порівняно з нафталеном.

Енергія резонансу в молекулі антрацену складає 352 кДж/моль, що на 104 кДж/моль менше порівняно з трьома молекулами бензолу (152 · 3 = 456 кДж/моль; 456 – 352 = 104 кДж/моль). Це свідчить, що антрацен менш термодинамічно стійкий, ніж нафтален, і тому ще більше проявляє в реакціях "ненасичений" характер.

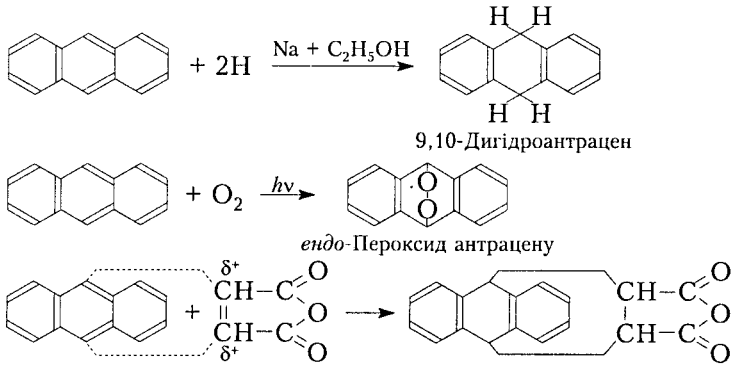
Найактивніші в молекулі антрацену γ-положення, що пов'язано з існуючим спряженням між одним ароматичним кільцем і двома дієновими фрагментами, або хіноїдальними структурами. На це вказують резонансні формули:



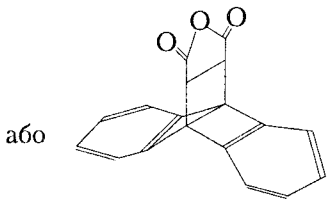
При приєднанні реагентів у γ-положення утворюється нова молекула з двома незалежними бензольними ядрами, і втрата енергії резонансу при цьому мінімальна (352 – 152 · 2 = 48 кДж/моль). У випадку реакції заміщення втрата енергії резонансу частково компенсується виграшем в енергії спряження нового замісника з бензольними ядрами.

Загалом для антрацену характерне збільшення "ненасиченості" і зменшення ароматичності. Тому антрацен за хімічними властивостями відрізняється від нафталену, особливо бензолу, тим, що більшою мірою здатний до реакцій приєднання, а не заміщення.

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

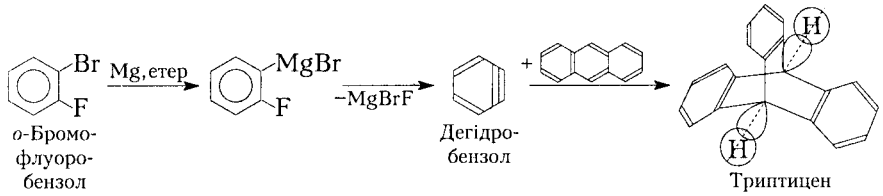




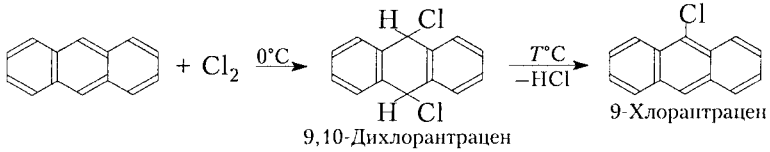

Взаємодія антрацену з малеїновим ангідридом використовується з метою очистки антрацену і кількісного його визначення, оскільки утворений адукт при незначному нагріванні легко переходить у вихідні продукти.

При взаємодії антрацену з дегідробензолом, який отримують за допомогою реактиву Гріньяра, утворюється триптицен (Віттіг):

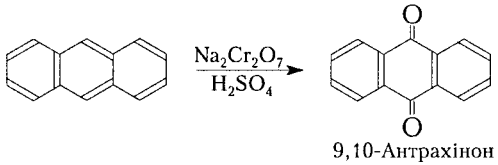



Завдяки особливостям своєї будови триптицен суттєво відрізняється від сполук трифенілметану. Так, метиновий атом водню триптицену не здатний до дисоціації, не бере участі в реакціях заміщення. Таку інертність триптицену пов'язують із жорстким розташуванням бензольних кілець у молекулі. Це не дозволяє здійснитися спряженню орбіталі метинового вуглецю (вакантної, напіввакантної або зайнятої) з π-електронними хмарами, оскільки така орбіталь розташована паралельно бензольним кільцям.

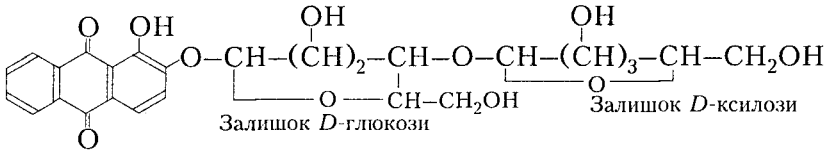
Реакції заміщення (галогенування, нітрування тощо) для антрацену відбуваються за механізмом приєднання – відщеплення:




При окисненні антрацену хромовою сумішшю легко утворюється антрахінон:

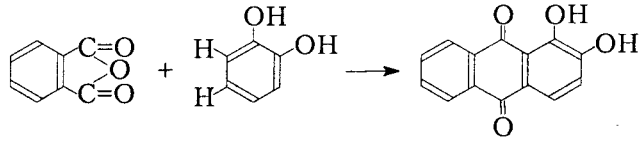


На основі антрахінону одержують барвники, серед яких найвідоміший алізарин червоного кольору (1,2-дигідроксиантрахінон). Раніше цей барвник добували з коренів рослини марени (крапу), яку спеціально вирощували. Природний алізарин являє собою глікозиди алізарину, головний з яких – руберитринова кислота:



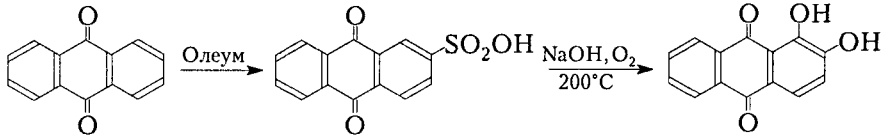

Остання під дією ензимів або сульфатної кислоти гідролізується з утворенням барвника і відповідних моноз.

Уперше алізарин був отриманий К. Гребе і К. Ліберманом 1869 р. методом конденсації фталевого ангідриду з пірокатехіном:



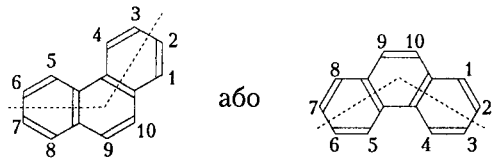
Реакція ацилювання пірокатехіну фталевим ангідридом відбувається в *о*- і *п*-положеннях по відношенню до ОН-груп, які ці положення відповідним чином активують.

Пізніше Г. Каро і В. Перкін-старший запропонували інший метод, який фактично зберігся до нашого часу:




## 37.2.3. Фенантрен

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



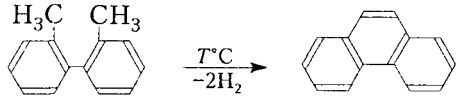



Енергія резонансу фенантрену складає приблизно 387 кДж/моль і вища на 35 кДж/моль (387 – 352 = 35), ніж енергія резонансу антрацену. Це свідчить про більшу делокалізацію в молекулі 14 π-електронів, а значить більшу ароматичність фенантрену. Тому він легко реагує з електрофільними реагентами, однак його реакційна здатність нижча, ніж антрацену.

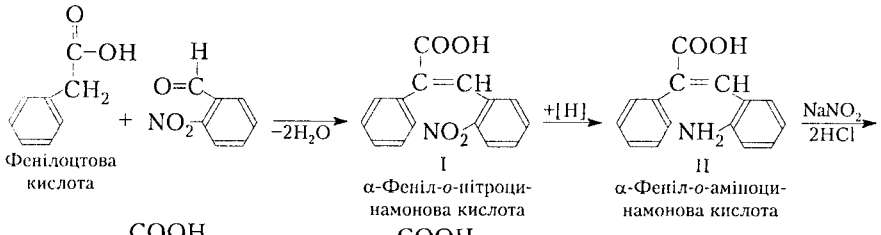
Разом з тим зв'язок С9–С10 подібний до етиленового і легко вступає в реакції приєднання.

Електронодонорні властивості фенантрену унаслідок більшого ступеня спряження π-зв'язків слабкіші порівняно з антраценом. Енергія іонізації фенантрену 7,9 еВ.

Фенантрен, як і антрацен, входить до складу кам'яновугільної смоли, з якої він і був уперше виділений К. Гребе 1872 р. Крім того, його одержують методом дегідроциклізації *о,о'*-диметилбіфенілу, стильбену або 1,2-дифенілетану при їх піролізі:



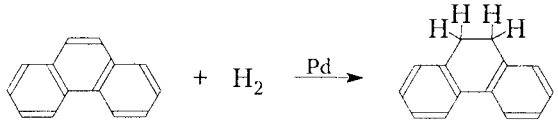

Важливим методом одержання фенантрену та його похідних є *синтез Р. Пшорра* (1896 р.). Реакція полягає в початковій взаємодії арилоцтової кислоти з *о*-нітробензальдегідом з утворенням нітрокислоти I, яка відновлюється до амінокислоти II:




Амінокислоту II далі діазотують до сполуки III, яка в присутності порошкуватої міді циклізується в 9-фенантренкарбонову кислоту. Остання шляхом декарбоксилювання перетворюється у фенантрен.

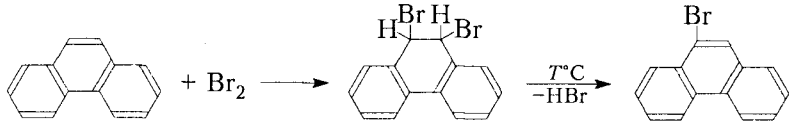
Для фенантрену характерна значна реакційна здатність у положеннях 9 і 10, однак менша, ніж для антрацену. Це пояснюється головним чином термодинамічною вигідністю перебігу відповідних реакцій.

При каталітичному гідруванні фенантрену утворюється 9,10-дигідрофенантрен:



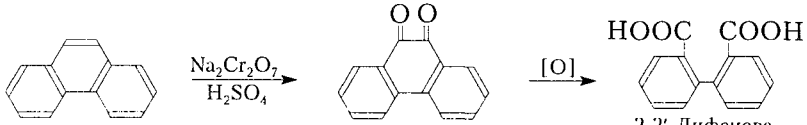
Повністю гідроване ядро фенантрену називається пергідрофенантреном, який входить до складу багатьох важливих природних сполук – гормонів, алкалоїдів, стероїдів, вітамінів.

Реакції заміщення також проходять головним чином за механізмом приєднання – відщеплення, наприклад:



9-Бромофенантрен

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



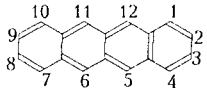
9,10-Фенантренхінон

2,2′-Дифенова кислота

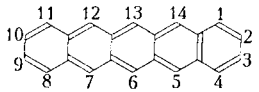
## 37.2.4. Вищі поліциклічні арени

Існують поліарени з кількістю конденсованих бензольних ядер більше ніж три.

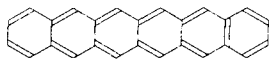
Для лінійних поліаренів, або *аценів*, добре відомі три представники:



Нафтацен (тетрацен), оранжевий, EI = 7,01 еВ



Пентацен, синій, EI = 6,64 еВ



Гексацен, зелений, EI = 6,43 еВ

Для аценів характерне поглиблення забарвлення зі збільшенням кількості бензольних кілець. Це пов'язано з існуванням значної хромофорної системи зв'язків, унаслідок чого знижується енергія збудження молекули і спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання.

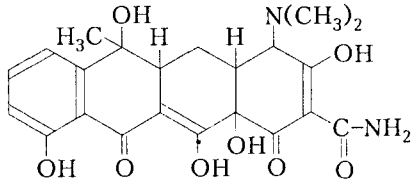


Дані сполуки отримують шляхом дієнового синтезу або ацилювання фталевим ангідридом відповідних ароматичних сполук аналогічно утворенню антрацену.

Хімічні властивості сполук у ряду бензол – нафтален – антрацен – ацени свідчать про зменшення ароматичності, що підтверджується значеннями EI, стійкістю. Останні (ацени) нагадують при цьому полієнові вуглеводні. Найактивніші положення 5, 6, 11, 12 для нафтацену і 6, 13 для пентацену. У реакціях вони легко гідруються, окиснюються, приєднують дієнофіли тощо, подібно до антрацену.

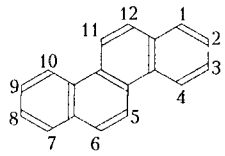
Аценові сполуки застосовують у виробництві барвників, ліків, а також як органічні напівпровідники (при освітленні їх тонкої плівки різко зростає електропровідність).

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

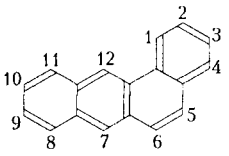


Тетрациклін

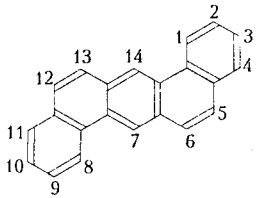
До "розгалужених", або ангулярних, аренів крім фенантрену відносяться хризен, 1,2-бензантрацен тощо, які загалом менш реакційноздатні, ніж їх ізомерні ацени:



Хризен

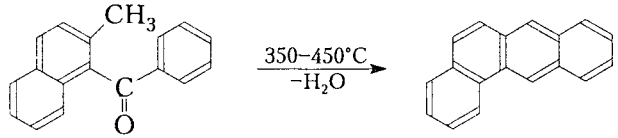


1,2-Бензантрацен*



1,2,5,6-Дибензантрацен

Ангулярні арени можна одержати синтезом Пшорра, високотемпературною дегідратацією *о*-алкілдіарилкетонів тощо, наприклад:

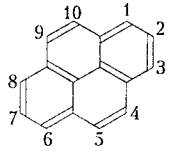


2-Метил-1-нафтилфенілкетон (2-метил-1-бензоїлнафтален)

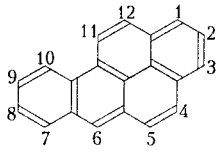
1,2-Бензантрацен

*Цифри в назві відповідають місцям приєднання бензольних ядер до родоначальної сполуки (антрацену).

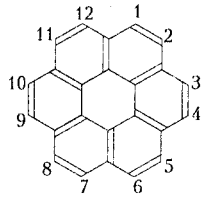
Велику групу відомих періконденсованих поліаренів складають сполуки, молекули яких утворені за допомогою трьох і більше спільних атомів вуглецю (пірен, перилен, коронен тощо):



Пірен, EI = 7,4 еВ



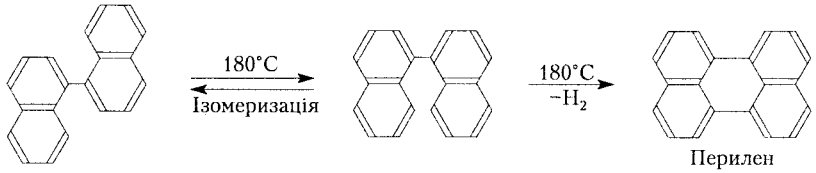
1,2-Бензпірен



Коронен

Пірен міститься в кам'яновугільній смолі і за хімічними властивостями подібний до нафталену, легко вступає в реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфування), в першу чергу в положенні 1.

Сполуки такої будови отримують ацилюванням відповідних аренів фталевим ангідридом, дієновим синтезом, *реакцією Р. Шолля* (1910 р.), наприклад:



1,1′-Бінафтил

Перилен

Реакція Шолля, або дегідроциклізація, з утворенням нового C–C- зв'язку відбувається для бінафтилу в розплаві $AlCl_3$ і NaCl при 100–180°C, причому вихід перилену не великий.

Коронен унаслідок своєї будови проявляє високу термічну стійкість і може бути застосований як теплоносій.

Періциклічні арени привертають все більшу увагу як сировина для барвників, ліків, напівпровідників. Однак слід пам'ятати, що деякі сполуки даного типу проявляють канцерогенні властивості і сприяють утворенню злоякісних пухлин (раку). Це насамперед метильні похідні 1,2-бензантрацену, 1,2-бензпірен, 1,2,5,6-дибензантрацен тощо. Бензпірен, наприклад, часто утворюється при неповному згорянні всіляких органічних речовин або при їх піролізі.

Тому важливого значення набувають проблеми екології навколишнього середовища, що виникають при одержанні і застосуванні періциклічних ароматичних сполук, а також при технологічних процесах згоряння органічних речовин в автомобільних двигунах, теплоелектростанціях тощо.

# РОЗДІЛ Є. Хімія гетероциклів. Основні положення

## Глава 38. Гетероциклічні сполуки

Гетероциклічні сполуки – сполуки, один або більше атомів яких у циклі являють собою гетероатоми, в основному O, N, S. Вони належать до одних з найпоширеніших природних сполук (алкалоїди, пігменти, вітаміни, продукти життєдіяльності біологічних систем) і характеризуються достатньо різноманітними будовою і властивостями.

Умовно гетероциклічні сполуки поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні. До насичених можна віднести циклічні етери (оксид етилену, тетрагідрофуран), лактами (бутиролактам, капролактам), циклічні ангідриди (бурштиновий). Їх хімічні властивості майже не відрізняються від властивостей аналогів лінійної будови.

Ненасичені гетероциклічні сполуки, наприклад дигідрофуран, піроліни, дигідропірани, деякою мірою відрізняються від ненасичених сполук з відкритим ланцюгом тим, що для них характерний помітний взаємний вплив подвійного зв'язку та гетероатома при суміжному розташуванні.

Існує також велика і важлива група ненасичених п'яти- і шестичленних гетероциклів, які проявляють ароматичний характер і підпорядковуються правилу Хюккеля (гл. 28.1). Такі сполуки умовно класифікують за:

1) кількістю всіх атомів у циклі (три-, чотири-, п'ятичленні тощо),
2) кількістю гетероатомів (один, два тощо),
3) природою гетероатома (однакові або різні),
4) місцем знаходження гетероатомів в ізольованих або конденсованих циклах.

У зв'язку з великою кількістю і різноманітністю будови гетероциклічних сполук для них характерна досить складна номенклатура. Так, правила IUPAC дозволяють використовувати 47 тривіальних і напівтривіальних назв для побудови на їх основі складніших.

Найбільшого розповсюдження в рамках номенклатури IUPAC набула розширена система А. Ганча (1887 р.) – О. Відмана (1888 р.) для гетероциклів з кількістю атомів від 3 до 10. За цією системою

назва сполуки складається з префікса, кореня (основи) та суфікса (закінчення).

*Префікс* означає природу гетероатома і закінчується на букву *-а* (перед наступною голосною *а* може не використовуватися): — O — *окса-* або *окс-*; —N— *аза-* або *аз-*; — S — *тіа-* або *ті-*; —P— *фосфа-* або *фосф-* тощо.

*Корінь* означає розмір циклу: *-ир-* △, *-ет-* □, *-ол-* ⬠, *-ин-* ⬡, *-еп-* ○ тощо.

*Суфікс* означає ступінь насиченості циклу і залежить від природи гетероатома (табл. 38.1). Часто позначення кореня і суфікса суміщають у суфіксі.

Таким чином, насичені три–п'ятичленні гетероцикли з атомом азоту мають суфікс *-идин* (*-иридин*), а без азоту *-ан* (*-иран*). Ненасичені шестичленні і вищі гетероцикли незалежно від природи гетероатома мають суфікс *-ин*.

Нумерація в циклі починається з гетероатома. Якщо гетероатомів декілька, дотримуються такого порядку: окса- (O), тіа- (S), селена- (Se), телура- (Te), аза- (NH, N), фосфа- (P), бісмута- (Bi), сила- (Si) тощо.

Наведемо приклади назв простіших гетероциклічних сполук (у дужках подаються тривіальні назви):



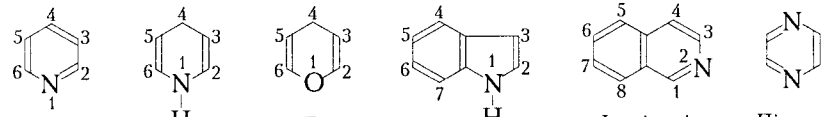

Таблиця 38.1. **Суфікси, які застосовуються в системі Ганча — Відмана**

| Кількість атомів у циклі | Азотовмісні цикли | | Цикли без азоту | |
|---|---|---|---|---|
| | Насичені | Ненасичені | Насичені | Ненасичені |
| 3 | -идин | -ин | -ан | -ен |
| 4 | -идин | -ет | -ан | -ет |
| 5 | -идин | -ол | -ан | -ол |
| 6 | – | -ин | -ан | -ин |



Існують також відповідні правила для побудови назв складніших гетероциклічних сполук методом конденсування по відношенню до відомих циклічних речовин або методом замінної номенклатури ("а"-номенклатури).

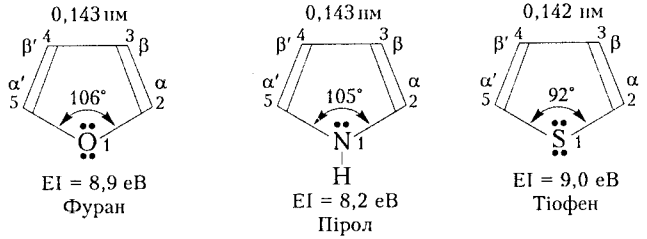
Нумерація для конденсованих циклів починається від місця конденсації (від суміжного атома поряд із вузловим для двох циклів), причому по можливості гетероатом отримує найменший номер:



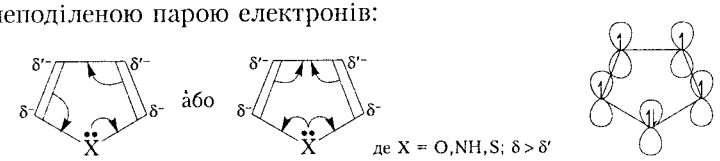

З гетероциклічних сполук найбільшого значення набули п'яти- і шестичленні цикли як ізольовані, так і конденсовані.

## 38.1. П'ятичленні сполуки з одним гетероатомом

Найпоширеніші п'ятичленні сполуки з одним гетероатомом – фуран, тіофен і пірол. Їх можна розглядати як продукти заміщення в бензольному ядрі фрагмента –CH=CH– гетероатомом з неподіленою парою електронів. Зазначені сполуки легко вступають у реакції електрофільного заміщення. Крім того, вони не виявляють властивостей етеру для фурану, аміну для піролу та сульфіду для тіофену. Так, пірол не взаємодіє з розведеними кислотами, тіофен не окиснюється за атомом сірки, як сульфід, фуран не утворює етератів з $BF_3$:

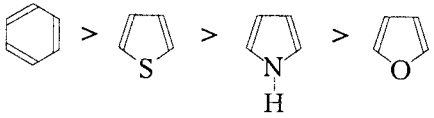



Все це вказує на їх ароматичний характер. Дійсно, молекули фурану, тіофену і піролу містять систему спряжених зв'язків і гетероатом $\ddot{X}$ з неподіленою парою електронів:



Ця пара *n*-електронів бере участь у спряженні з чотирма π-електронами подвійних зв'язків, виявляє донорні властивості, викликає зміщення електронної густини в молекулі та появу негативних зарядів на вуглецевих атомах циклу.

Наведені гетероцикли мають необхідну для термодинамічної стійкості енергію резонансу, хоча і меншу, ніж у бензолу (152 кДж/моль), на 30–60 кДж/моль, що складає для фурану приблизно 92, піролу 110 і тіофену 120 кДж/моль. Стійкість циклів (енергія резонансу) зростає зі збільшенням електронегативності гетероатома. Відповідно до значень енергії резонансу за здатністю проявляти ароматичні властивості дані сполуки розташовуються в ряд:



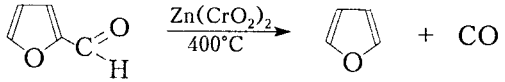
Підтвердженням делокалізації π-електронів крім енергії резонансу служать довжини зв'язків у циклах, які менші для простих C–C і C–X, але більші для подвійних C=C, а також значення теплот згоряння, дипольних моментів і деякі спектроскопічні характеристики в УФ-, ІЧ- та ЯМР-спектрах.

## 38.1.1. Фуран та його похідні

Фуран – безбарвна рідина із запахом хлороформу, нерозчинна у воді. Його застосовують в органічному синтезі для одержання інших гетероциклічних сполук.

### 38.1.1.1. Методи одержання

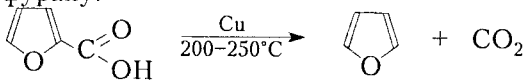
**1. Декарбонілювання фурфуролу (промисловий метод).** При нагріванні фурфуролу в присутності каталізатора утворюється фуран:



Фурфурол

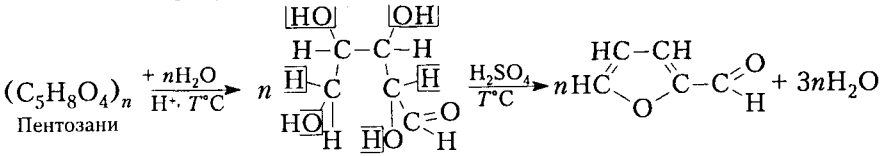
Фурфурол добувають з природних вуглеводів (альдопентоз), про що йдеться в п. 2.

**2. Декарбоксилювання пірослизової (2-фуранкарбонової) кислоти.** Пірослизова кислота добувається також з природних вуглеводів. При її нагріванні в присутності міді відбувається декарбоксилювання з утворенням фурану:





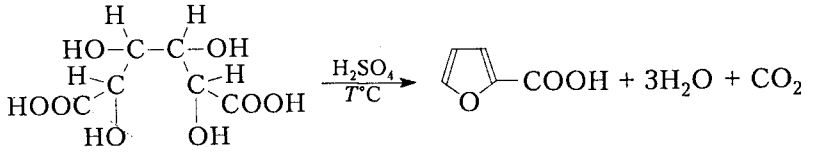
Одержують фурфурол з пентозовмісних полісахаридів – пентозанів (солома, висівки, соняшникове лушпиння, деревна тирса тощо) при нагріванні в кислому середовищі. При цьому відбувається гідроліз пентозанів до вихідних альдопентоз (до *D*-ксилози та *D*-арабінози), які далі дегідратуються у фурфурол:



Пентозани

Альдопентоза

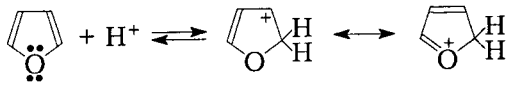
З продуктів гідролізу гексозанів *D*-галактози і *D*-глюкози при окисленні одержують слизову і сахарну кислоти відповідно, а при їх дегідратації - пірослизову:



Сахарна кислота

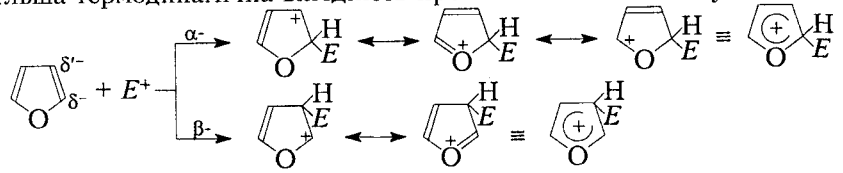
### 38.1.1.2. Хімічні властивості

**1. Ацидофобні властивості.** Внаслідок меншої ароматичності фуран проявляє ацидофобні властивості (нестійкість у присутності кислот). Так, під дією мінеральних кислот він легко протонується за α-вуглецевим атомом, втрачаючи ароматичні властивості. Руйнування структури під дією кислот викликає утворення активної дієнової системи, яка легко полімеризується (обсмолюється) з розривом циклу:



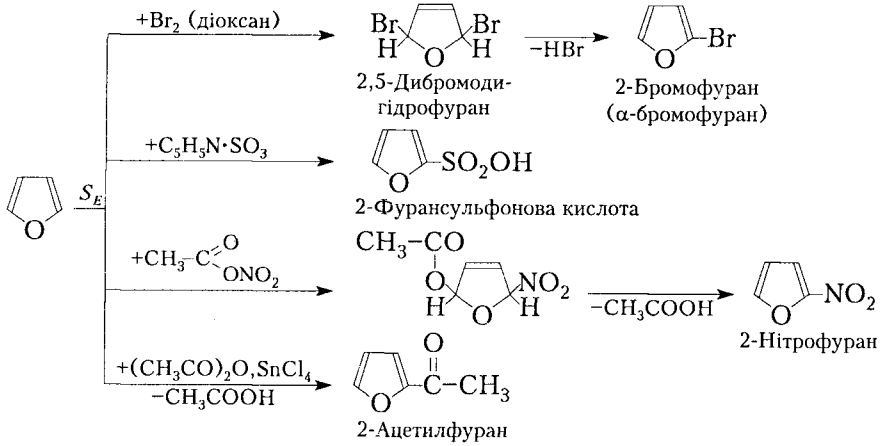
При наявності у фурановому ядрі електроноакцепторних замісників стійкість циклу до дії кислот підвищується.

**2. Реакції електрофільного заміщення.** У реакціях електрофільного заміщення утворюються переважно α-похідні, чому сприяє більша термодинамічна вигідність проміжного σ-комплексу:



Так, для α-положення делокалізація позитивного заряду можлива за трьома резонансними структурами, а для β-положення – лише за двома.

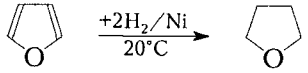
З реакцій електрофільного заміщення для фурану характерні бромування, хлорування, сульфування, нітрування, формілювання, ацилювання, азосполучення:



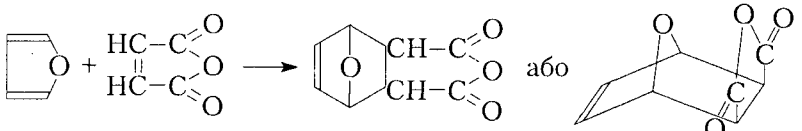

Унаслідок того, що *n*-електрони атома кисню у фурановому циклі порівняно з азотом і сіркою менш спряжені з подвійними зв'язками, реакції заміщення при бромуванні і нітруванні відбуваються через початкову стадію приєднання.

Крім того, враховуючи ацидофобні властивості фурану, його сульфування, нітрування та ацилювання проводять у м'яких умовах. Наприклад, фуран сульфують комплексами $SO_3$ з піридином (піридинтриоксидом сірки) або діоксаном (діоксантриоксидом сірки), нітрують за допомогою ацетилнітрату.

**3. Реакції приєднання.** При каталітичному *гідруванні* фуран перетворюється в тетрагідрофуран:



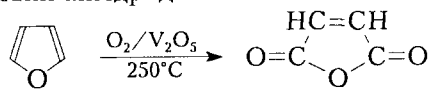

Відносно невелика ароматичність фурану дозволяє йому проявляти властивості спряженого дієну і реагувати з дієнофілами на зразок малеїнового ангідриду в процесах *дієнового синтезу*:




Ангідрид 3,6-*екзо*-оксо-1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти



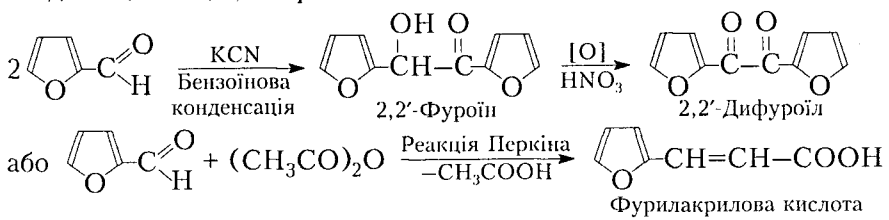
**4. Окиснення фурану.** При окисненні фурану і фурфуролу утворюється малеїновий ангідрид:




Окиснювати фуран можливо також реактивами на зразок $CrO_3$, $K_2Cr_2O_7$ тощо в нейтральних або слаболужних середовищах.

З похідних фурану найбільшого значення набув фурфурол, що використовується як селективний розчинник у переробці нафти, як сировина для фенолальдегідних пластмас і синтетичних волокон, в органічному синтезі тощо.

За хімічними властивостями фурфурол подібний до бензальдегіду і вступає у всі реакції цього класу сполук. Так, він взаємодіє з бісульфітом натрію $NaHSO_3$, HCN, сполуками Гріньяра, аміаком та його похідними, відновлюється до фурфурилового спирту й окиснюється до піролізової кислоти, з аніліном утворює відповідну основу Шиффа. Крім того, фурфурол вступає у всі реакції конденсації, характерні для бензальдегіду (реакція Канніццаро, реакція Перкіна, бензоїнова конденсація тощо), наприклад:



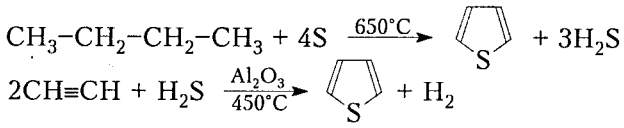

## 38.1.2. Тіофен та його похідні

Тіофен найстійкіший з п'ятичленних циклів. Він не має ацидофобних властивостей. Підвищена стабільність тіофену пояснюється здатністю атома сірки надавати свої вакантні *d*-орбіталі для делокалізації π-електронів, а також більшим атомним радіусом атома сірки, завдяки чому утворюється цикл з меншими викривленнями валентних кутів (з меншим напруженням циклу).

### 38.1.2.1. Методи одержання

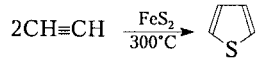
Тіофен був відкритий В. Мейєром 1882 р. в бензолі, добутому з кам'яновугільної смоли, де такого гетероцикла міститься приблизно 0,5%. Оскільки тіофен може бути каталітичною отрутою в процесах перетворення бензолу, останній часто додатково очищають від тіофену.

У промисловості крім виділення з кам'яновугільної смоли тіофен одержують з бутану або ацетилену і сірки (О. Чічібабін):



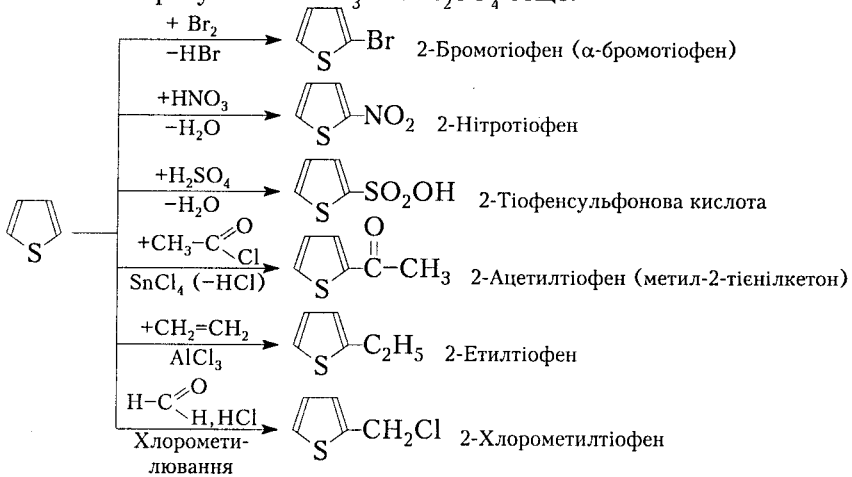

Замість бутану використовують також бутени та 1,3-бутадієн.

При пропусканні ацетилену крізь розжарений пірит також утворюється тіофен:



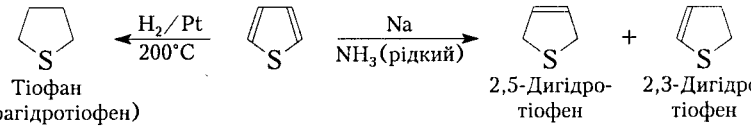

### 38.1.2.2. Хімічні властивості

**1. Реакції електрофільного заміщення.** Тіофен з п'ятичленних гетероциклів за хімічними властивостями найбільш подібний до бензолу. У реакціях електрофільного заміщення він проявляє дещо більшу активність, ніж бензол, унаслідок меншої рівноцінності своїх зв'язків у циклі. Тіофену властиві реакції бромування в бензолі, хлорування в присутності $SO_2Cl_2$, нітрування безводною $HNO_3$ в оцтовому ангідриді або ацетилнітратом, сульфування концентрованою $H_2SO_4$ при незначному нагріванні, ацилювання галогенангідридами, алкілювання алкенами в присутності $AlCl_3$ або $H_2SO_4$ тощо:

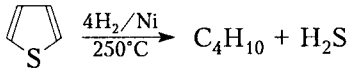



**2. Реакції приєднання.** Реакція гідрування тіофену проходить важче, ніж фурану, а за інших умов відновлення можливе утворення частково гідрованих похідних:

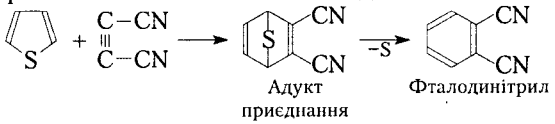




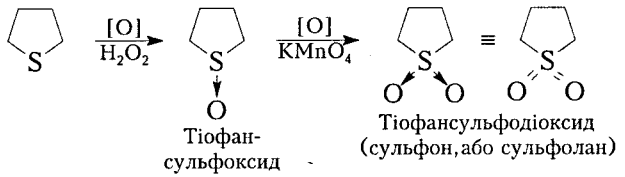

У жорсткіших умовах (250°C) в присутності Ni тіофен здатний відновлюватися до бутану. Такий процес десульфування використовують для очищення (знесірчення) нафти від сірковмісних домішок тіофену, тіофану, які є отрутою каталізаторів крекінгу:




Порівняно з фураном для тіофену меншою мірою характерні реакції дієнового синтезу, але з сильними дієнофілами на зразок динітрилу ацетилендикарбонової кислоти він взаємодіє таким чином:




**3. Окиснення.** Тіофен стійкий до окиснення, на нього не діє навіть $KMnO_4$ при нагріванні, але повністю гідрований тіофен легко утворює сульфоксид або сульфон залежно від природи окисника:




### 38.1.3. Пірол та його похідні

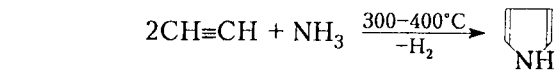
Пірол був виявлений у кістковій олії (продукті сухої перегонки знежирених кісток при піролізі одного з склеропротеїнових білків – колагену), а також у кам'яновугільній смолі (Ф. Рунге, 1834 р.), але тільки 1870 р. А. Байєр визначив його структуру.

Кільце піролу входить до складу важливих природних алкалоїдів (нікотин, кокаїн), білків, пігментів (геміну і хлорофілу) тощо.

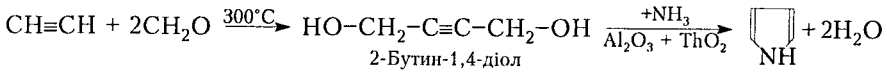
### 38.1.3.1. Методи одержання

Пірол виділяють з кам'яновугільної смоли, а також синтезують.

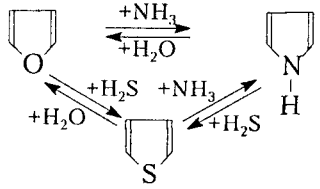
**1. Амінування (амоноліз) ацетилену.** При пропусканні ацетилену та аміаку через скляні трубки утворюється пірол:



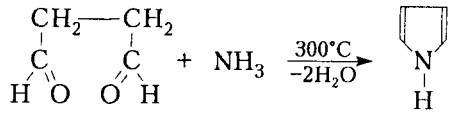
**2. Амінування (амоноліз) 2-бутин-1,4-діолу.** У разі взаємодії ацетилену з формальдегідом і аміаком під тиском проходить амінування утвореного ацетиленового діолу:




**3. Одержання з п'ятичленних циклів за Ю. Юр'євим** (1936 р.). П'ятичленні гетероцикли при високих температурах (450°С) і в присутності $Al_2O_3$ здатні взаємно перетворюватися один в одного, але з невеликою конверсією:



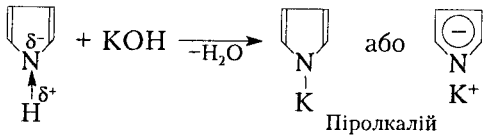
**4. Циклізація 1,4-дикарбонільних сполук.** При взаємодії 1,4-дикарбонільних сполук (діальдегідів і дикетонів) з аміаком або солями амонію та нагріванні утворюються пірол та його похідні:



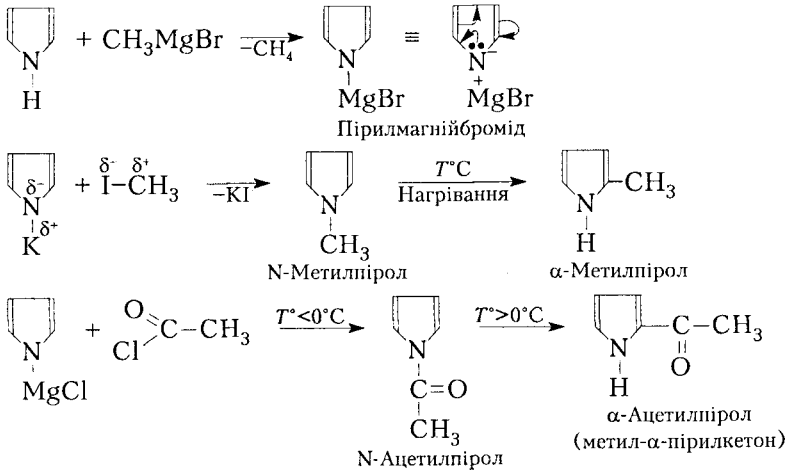
Аналогічно з 1,4-дикарбонільних сполук наведеної будови отримують фуран під дією $P_2O_5$ і тіофен під дією $P_2S_5$.

### 38.1.3.2. Хімічні властивості

За хімічними властивостями пірол нагадує фенол. Так, завдяки участі неподіленої пари електронів атома азоту в спряженні з π-електронами циклу пірол проявляє *кислотні властивості* ($pK_a$ ~ 16,5). Він утворює солі з лужними металами, безводним KOH, алкоксидами калію на зразок $C_2H_5OK$ або реактивами Гріньяра, які можна далі використовувати для процесів алкілювання або ацилювання:





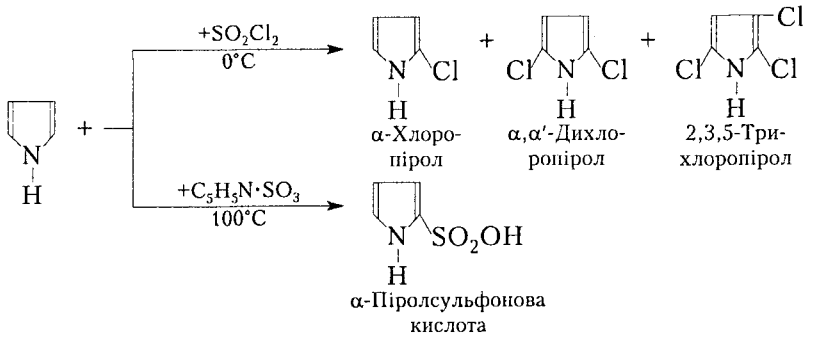



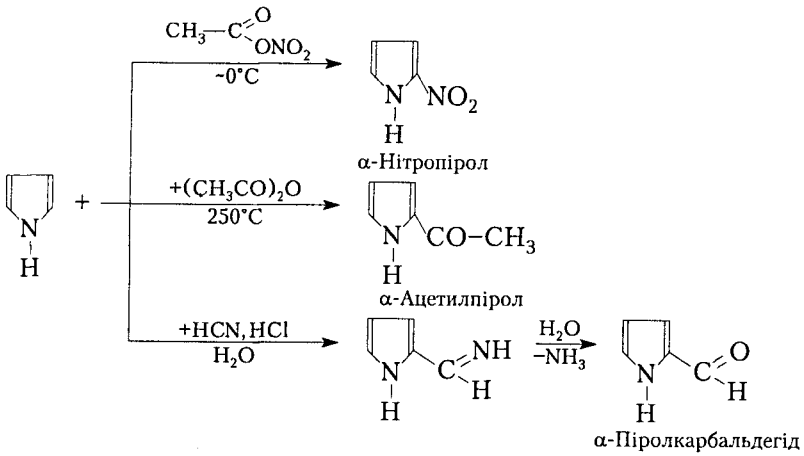

Алкілюванням та ацилюванням піролу при низьких температурах (нижче 0°С) отримують головним чином N-похідні, а при вищих – С-похідні, в яких алкільна або ацетильна група заміщує водень в α-положенні відносно гетероатома.

Пірол є слабкою основою і взаємодіє лише з концентрованими кислотами, однак при цьому руйнується ароматичний цикл і спостерігається швидка полімеризація (обсмолення) внаслідок *ацидофобних властивостей* піролу.

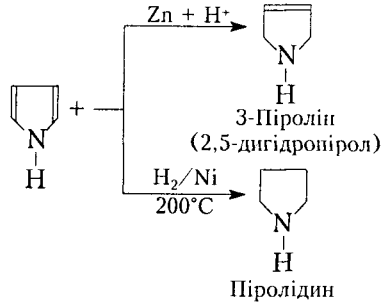
З реакцій електрофільного заміщення для піролу характерні: галогенування (за допомогою $SO_2Cl_2$, $I_2$, KI, $Br_2$), нітрування в м'яких умовах алкілнітратами, сульфування піридинтриоксидом або діоксантриоксидом сірки, ацилювання ангідридами або галогенангідридами, в тому числі за Губеном – Хешем (RCN + HCl) (гл. 35.1.1(5)); формілювання за Гаттерманом (HCN + HCl) (гл. 35.1.1(5)).

У процесі хлорування утворюються моно-, ди- і трихлоропохідні, а при бромуванні або йодуванні відповідні тетрагалогенопохідні піролу:

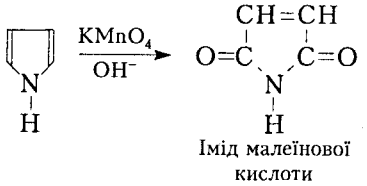




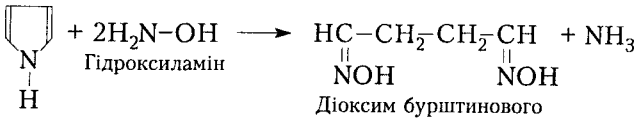

Для піролу можливе гідрування (відновлення) – *реакція приєднання* водню до ненасичених зв'язків за схемою:



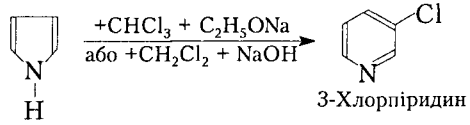

Пірол легко *окиснюється* розчином перманганату калію в присутності лугу:



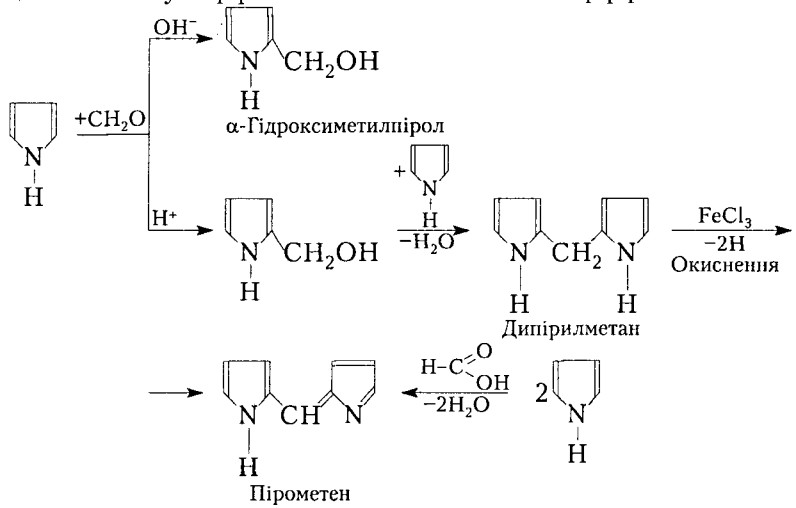

Для піролу характерні також реакції *розщеплення* і *розширення* кільця, наприклад:



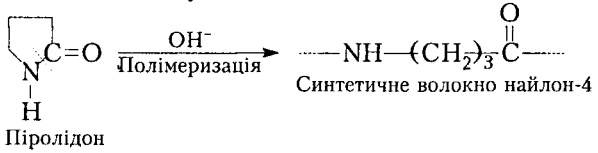


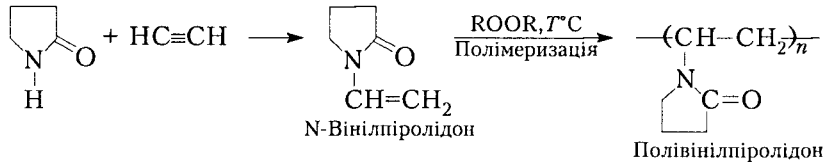

Заслуговує на увагу *конденсація* піролу з формальдегідом або мурашиною кислотою з утворенням пірометену, проміжної сполуки в процесах синтезу порфінів та його гомологів – порфіринів:




З похідних піролідину важливе значення мають піролідон (лактам γ-амінобутиратної кислоти) і N-вінілпіролідон. Так, піролідон під дією лугу вступає в реакцію ступінчастої полімеризації з розщепленням пептидного зв'язку –NH–CO– й утворенням поліаміду на зразок синтетичного волокна найлону-4:

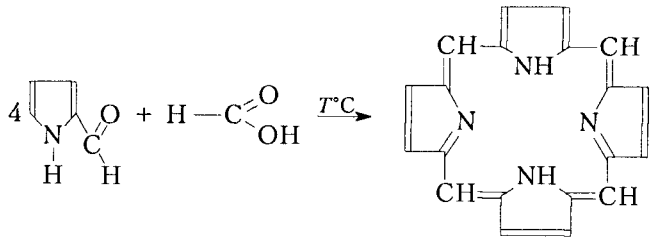



N-Вінілпіролідон добувають взаємодією ацетилену з піролідоном. Утворений вінільний мономер легко полімеризується за радикальним механізмом:



Полімери полівінілпіролідону застосовуються як замінники плазми крові, клеї.

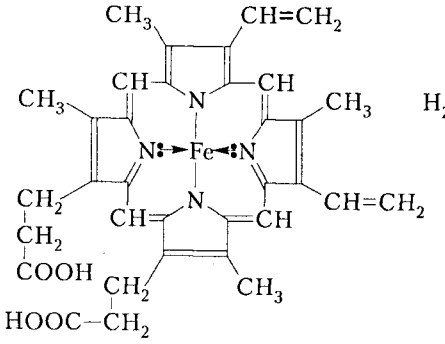
Алкільні похідні піролу утворюють ядро порфіну – основи природних пігментів (гему, геміну і хлорофілу), вітамінів. Молекула порфіну являє собою 16-членне кільце плоскої будови, що складається фактично з двох молекул пірометену. Порфін можна синтезувати з α-піролкарбальдегіду і мурашиної кислоти:



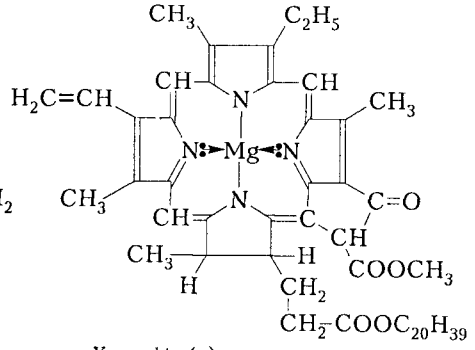
Порфін

Сполуки такого типу відносяться до небензоїдних ароматичних систем зі спряженими π-зв'язками. Кількість делокалізованих електронів становить 30 (11·2 = 22 електрони одинадцяти π-зв'язків і 8 електронів чотирьох неподілених пар на атомах азоту), що підпорядковується правилу Хюккеля $4n + 2$ при $n = 7$.

Алкільні похідні порфіну називаються порфіринами, до яких і належать пігменти гемін, хлорофіл, вітамін $B_{12}$. Атоми водню NH-груп здатні, як і в піролі, заміщуватися катіонами двовалентних металів $Fe^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cu^{2+}$ тощо. Комплексні солі заліза і магнію порфіринів входять до складу відповідно гемоглобіну та хлорофілу. Перший з них переносить кисень з легенів до тканин, а другий трансформує в рослинах світлову енергію в хімічну в процесах фотосинтезу:



Гем червоного кольору

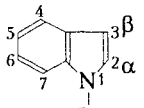


Хлорофіл (а) зеленого кольору

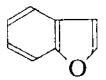


## 38.2. Конденсовані гетероцикли з одним гетероатомом

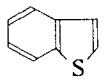
До сполук даного виду належать такі, в яких гетероцикл сполучений з одним або двома бензольними ядрами:



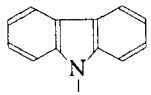
Індол
(α,β-бензпірол)



Кумарон
(α,β-бензфуран)



Тіонафтен
(α,β-бензтіофен)



Карбазол

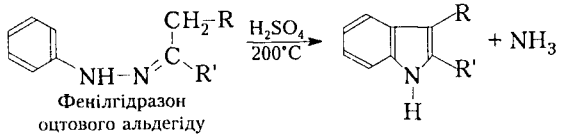
Найбільше значення серед них належить індолу, похідні якого входять до складу барвника індиго; незамінній амінокислоті триптофану; стимулятору росту рослин гетероауксину.

### 38.2.1. Індол

Назва *індол* походить від назви природного барвника індиго, з продуктів розщеплення якого він був виділений (А. Байєр, 1886 р.). Індол міститься в кам'яновугільній смолі (фракції важкого олію) в кількості до 3%. Існує чимало методів синтезу індолу.

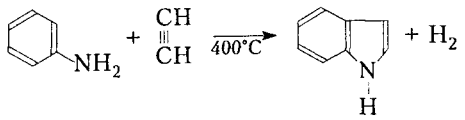
#### 38.2.1.1. Методи одержання

**1. Циклізація фенілгідразонів** (реакція Е. Фішера, 1886 р.). Даний метод найстаріший і загальний при синтезі індолу та його похідних. Спочатку при взаємодії аліфатичних альдегідів або кетонів з фенілгідразином утворюються фенілгідразони. При подальшому нагріванні в присутності сульфатної кислоти або хлористого цинку фенілгідразони циклізуються в індол або його похідні:

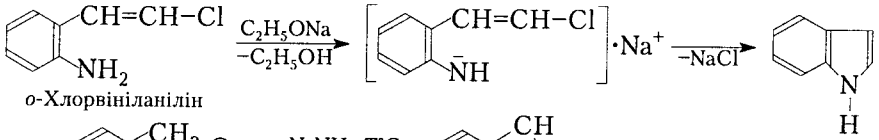


Фенілгідразон
оцтового альдегіду
при R=R'=H

**2. Конденсація аніліну з ацетиленом** (О. Чічібабін, 1915 р.). При пропусканні парів аніліну з ацетиленом через розжарені трубки утворюється індол:

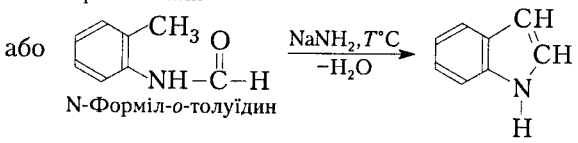


**3. Внутрішньомолекулярна конденсація *о*-заміщених аніліну.** Оскільки хлор біля подвійного зв'язку малореакційноздатний, для замикання циклу застосовують етоксид-аніон як сильну основу з метою відщеплення водню від аміногрупи:



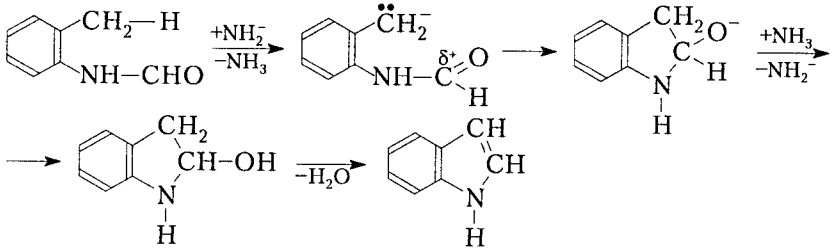

*о*-Хлорвініланілін

або




N-Форміл-*о*-толуїдин

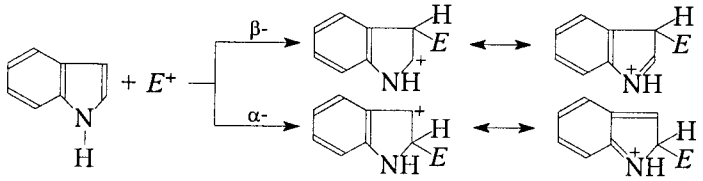
Взаємодія N-форміл-*о*-толуїдину з сильною основою амідом натрію відноситься до процесів кротонової конденсації. Під впливом сильної основи $NaNH_2$ в рідкому аміаці або *трет*-бутоксиду калію $(CH_3)_3C{-}OK$ відбуваються відщеплення протона від метильної групи, циклізація і дегідратація:




## 38.2.1.2. Хімічні властивості

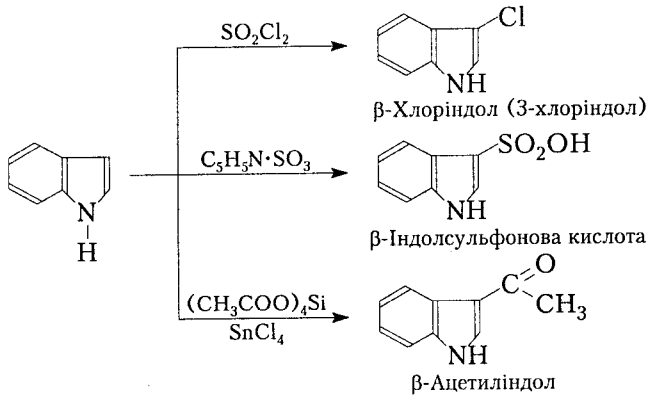
На відміну від піролу, в реакціях електрофільного заміщення реакційним центром індолу стає не α-, а β-положення, що пояснюється більшою термодинамічною вигідністю утворення відповідного σ-комплексу.

За хімічними властивостями індол нагадує пірол, проявляє ацидофобні властивості і під дією алкоголятів лужних металів або реактивів Гріньяра утворює металопохідні. Металорганічні похідні індолу алкілюють або ацилюють за атомом азоту або вуглецю в β-положення:






Для індолу характерні такі реакції електрофільного заміщення: бромування в діоксані (діоксандибромідом), хлорування за допомогою $SO_2Cl_2$, ацилювання $(CH_3COO)_4Si$ в присутності $SnCl_4$, азосполучення, реакція Реймера – Тімана (гл. 35.1.1(5)) тощо, наприклад:



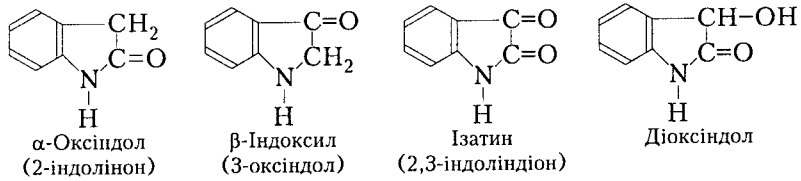

β-Хлоріндол (3-хлоріндол)

β-Індолсульфонова кислота

β-Ацетиліндол

Враховуючи ацидофобні властивості індолу, реакції проводять по можливості в м'яких умовах.

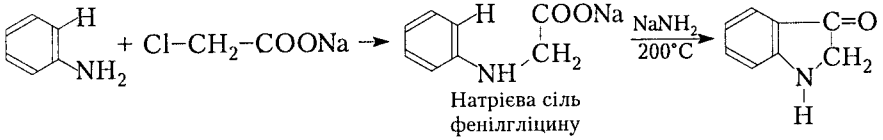
Заслуговують на увагу кисневмісні похідні індолу, серед яких найважливіший β-індоксил – проміжний продукт синтезу барвника індиго:




α-Оксіндол (2-індолінон) | β-Індоксил (3-оксіндол) | Ізатин (2,3-індоліндіон) | Діоксіндол

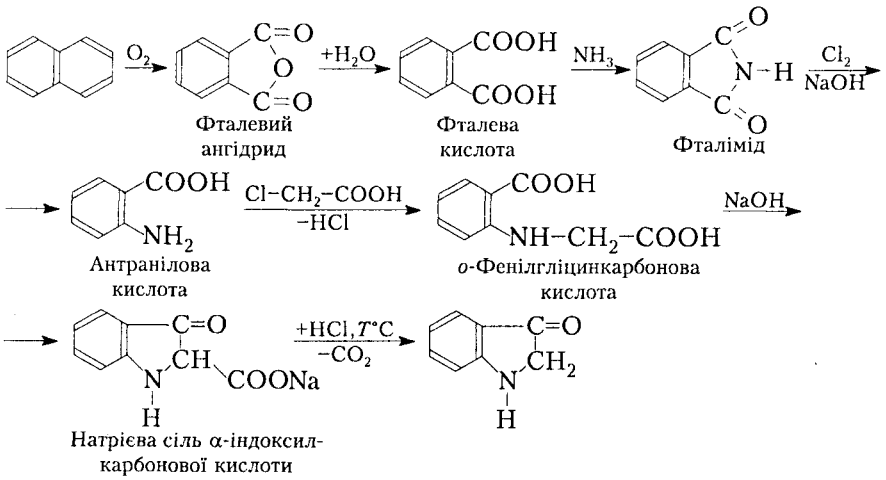
У промисловості β-індоксил отримують двома методами.

*Добування з аніліну і солі хлороцтової кислоти* (Г. Гейман, 1890 р.). При взаємодії аніліну з натрієвою сіллю хлороцтової кислоти одержують відповідну сіль фенілгліцину, яка під дією аміду натрію перетворюється в β-індоксил. Вважають, що сильна основа – амід натрію відщеплює водень з *о*-положення бензольного кільця. Утворений при цьому нуклеофільний атом вуглецю бензольного ядра атакує електрофільний вуглець карбонільної групи C=O:

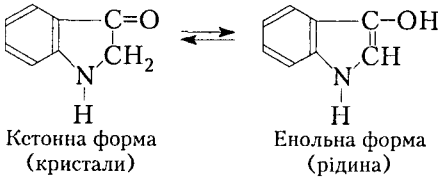



Натрієва сіль фенілгліцину

*Добування з антранілової та хлороцтової кислот* (Г. Гейман, 1897 р.). Перетворення за даним методом фактично починаються з окиснення нафталену за відомою схемою:



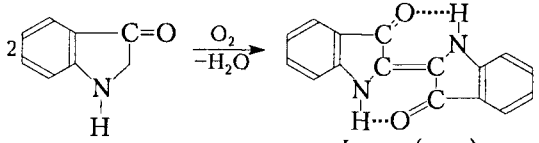

Індоксил у розчинах здатний до кето-енольної таутомерії:




Для інших оксіндолів характерна лактимно-лактамна таутомерія:



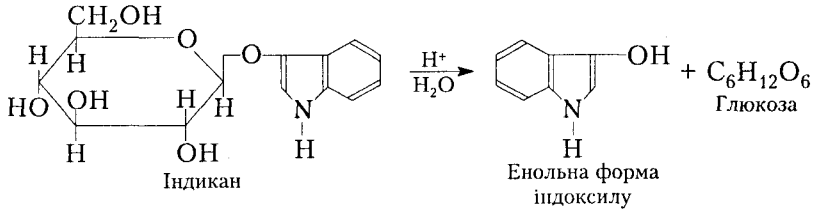

β-Індоксил легко окиснюється з утворенням індиго:



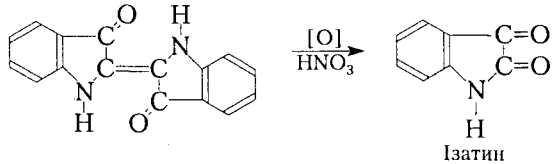



## 38.2.2. Індиго

Індиго відноситься до найстаріших природних барвників і свого часу добувався з деяких рослин, що містять індикан – глюкозид індоксилу. У водних розчинах під дією кислоти цей глюкозид гідролізується на складові індоксил і глюкозу:



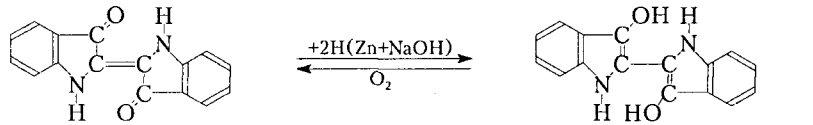

Індиго було одним з перших синтетичних барвників, одержання якого грунтувалося на певних досягненнях теорії органічної хімії. Було встановлено, що при окисненні природного індиго утворюється ізатин (О. Ердман, 1840 р.):




Це дало можливість Байєру з'ясувати будову барвника за допомогою відновлення ізатину спочатку в діоксіндол, потім в оксіндол (індоксил) і, нарешті, в індол.

Байєру першому вдалося 1870 р. розробити синтез індиго з похідних бензолу, але тільки 1897 р. Гейман запропонував новий шлях його одержання з фенілгліцину, який і був реалізований у промисловості за схемою: бензол → нітробензол → анілін → фенілгліцин → індоксил → індиго.

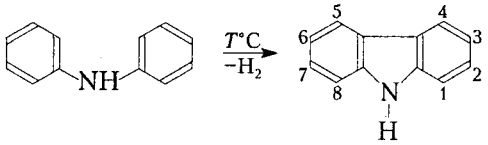
Молекула індиго існує в *транс*-конфігурації, чому сприяють водневі зв'язки між карбонільним киснем і атомом водню біля азоту. Індиго у воді не розчиняється, з метою надати йому водорозчинності при фарбуванні спочатку здійснюють відновлення індиго дитіонітом натрію $Na_2S_2O_4$ або цинком у лужному середовищі. При цьому спостерігається знебарвлення розчину внаслідок утворення енольної форми барвника (білого індиго):



Процес відновлення здійснюють в резервуарі кубічної форми, в якому розміщується і тканина для фарбування. При цьому тканина просочується барвником (лейкоіндиго) і хімічно з ним взаємодіє (сполучається). Надалі просочену тканину розміщують так, щоб під дією кисню повітря або іншого окисника знов утворилася кетонна форма індиго синього кольору, який уже зафіксований на тканині. Фарбування у такий спосіб називають кубовим фарбуванням.

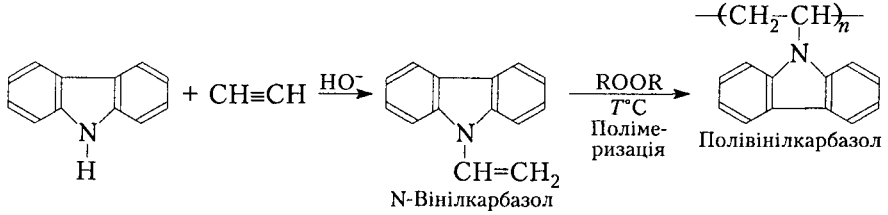
### 38.2.3. Карбазол

Карбазол міститься в антраценовому олії кам'яновугільної смоли і може бути одержаний при пропусканні дифеніламіну через розжарені трубки:



За хімічними властивостями він більш подібний до дифеніламіну, ніж до піролу. Це можна пояснити участю двох ароматичних кілець у делокалізації π-електронів, на відміну від піролу, який має одне кільце.

Практичного застосування набув вінілкарбазол, який синтезують з карбазолу та ацетилену в лужному середовищі:

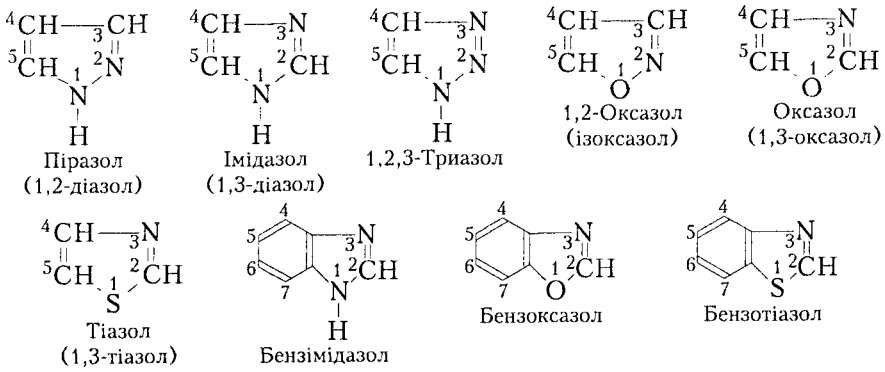


Плівки з полівінілкарбазолу застосовуються в електрофотографії.

## 38.3. П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами

Гетероцикли даної групи поділяють на сполуки з однаковими і різними гетероатомами, конденсовані з бензольними ядрами і неконденсовані, наприклад:

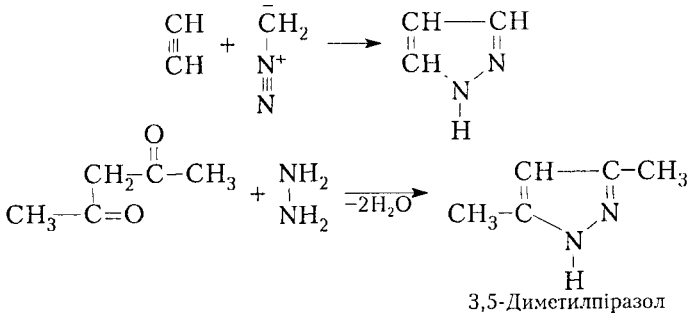




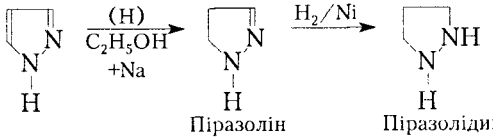
### 38.3.1. Піразол

Піразол практично не міститься в природних сполуках, але його похідні, які отримують синтетично, на зразок піразолонів відносяться до важливих лікувальних препаратів і широко використовуються в медицині.

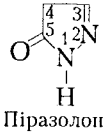
Піразоли одержують декількома методами, з яких слід назвати приєднання діазометану до ацетилену і взаємодію 1,3-дикетонів з гідразином (Л. Кнорр, 1883 р.):



За хімічними властивостями піразол відноситься до основ, не проявляє ацидофобних властивостей на відміну від піролу, в реакціях електрофільного заміщення реагує в положенні 4. При відновленні утворює відповідні похідні:

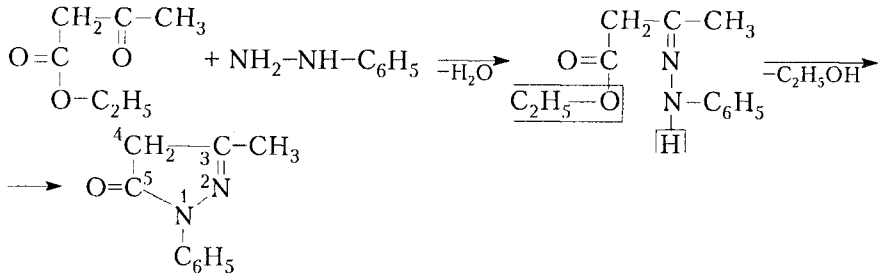


Кисневмісна похідна піразоліну – піразолон, який є важливою складовою деяких ліків:



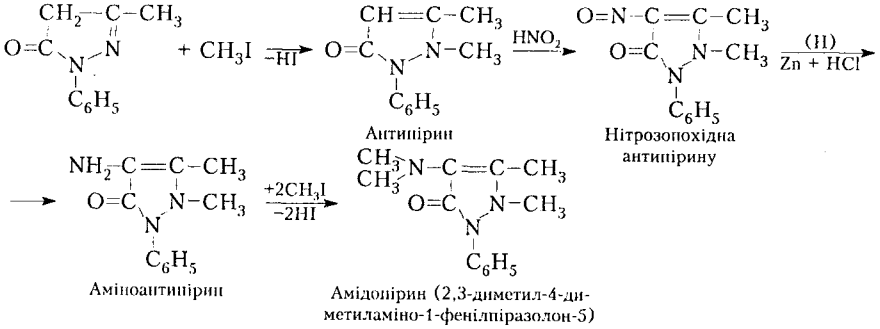
Піразолон

Один з поширених методів синтезу похідних піразолону полягає у взаємодії ацетоцтового естеру з фенілгідразином (Л. Кнорр, 1883 р.):



3-Метил-1-фенілпіразолон-5

При алкілюванні 3-метил-1-фенілпіразолону-5 утворюється антипірин, послідовне нітрозування якого з подальшим відновленням та алкілюванням дозволяє синтезувати амідопірин (пірамідон) – болезаспокійливий і жарознижуючий анальгетик:



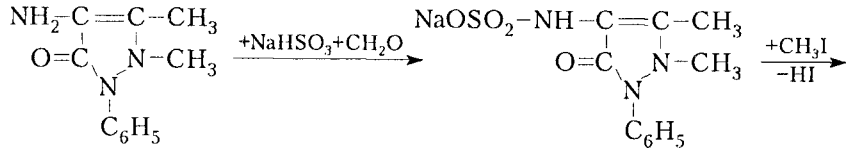
Антипірин

Нітрозопохідна антипірину

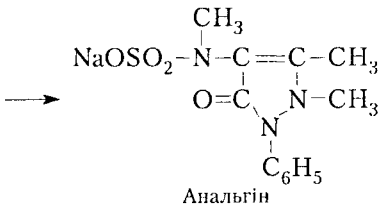
Аміноантипірин

Амідопірин (2,3-диметил-4-диметиламіно-1-фенілпіразолон-5)

Ефективніший анальгетик, ніж амідопірин, анальгін одержують алкілюванням за атомом азоту продукту взаємодії аміноантипірину з бісульфітом натрію і формальдегідом:



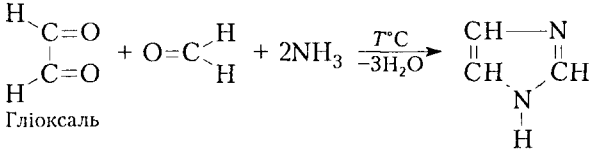




Анальгін

## 38.3.2. Імідазол

Імідазол, на відміну від свого ізомеру піразолу, дуже поширений у природі і відіграє важливу біологічну роль. Загальним методом його добування є взаємодія 1,2-діоксосполук з аміаком і альдегідом, наприклад:



Гліоксаль

Подібно до піразольного імідазольний цикл являє собою спряжену систему зв'язків ароматичного характеру і вступає в реакції електрофільного заміщення (галогенування, сульфування, нітрування) переважно в положення 4. Як основа, імідазол сильніший, ніж піразол і піридин. Унаслідок певної кислотності N–H-зв'язку він реагує з реактивами Гріньяра, іншими металорганічними сполуками, що використовують для органічного синтезу.

## 38.4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

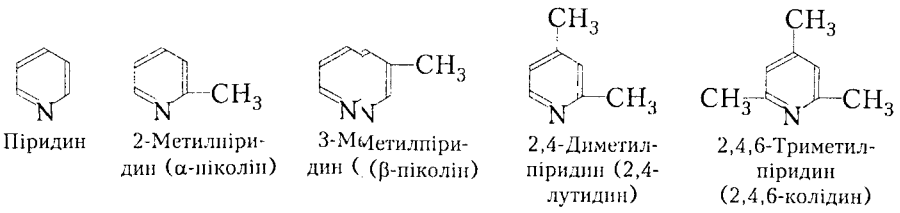
Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом можна розглядати як бензол, у якого фрагмент ≡C–H заміщений атомами азоту, кисню, сірки. Вони бувають як з ізольованими, так і конденсованими ядрами.

Найпростішими представниками цієї групи гетероциклічних сполук є піридин, хінолін, акридин.

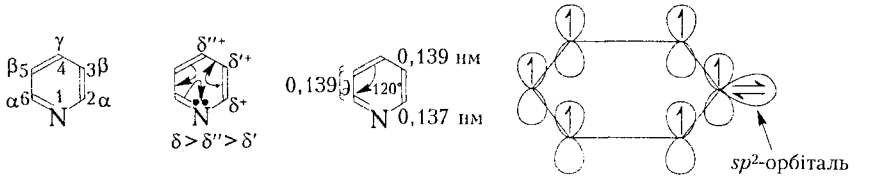
## 38.4.1. Піридин

Піридин вперше був виділений Т. Андерсоном 1849 р. з продуктів піролізу кісток тварин (кісткової олії), подібно до піролу. Пізніше, 1854 р., його добули з кам'яновугільної смоли. Сучасну формулу для піридину запропонував В. Кернер 1869 р.

Монометилпохідні піридину називаються піколінами, диметилпохідні – лутидинами і триметилпохідні – колідинами:

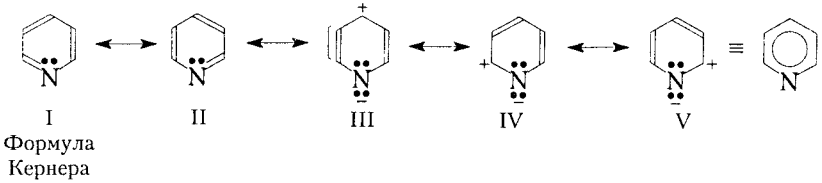



Піридин за своєю будовою нагадує бензол, в якому замість СН-групи міститься атом азоту, електронегативність якого більша, ніж вуглецю. У молекулі піридину неподілена пара електронів атома азоту, яка розташована екваторіально до площини кільця, участі в спряженні ароматичного секстету не бере і надає сполуці певні основні властивості:




За електронною конфігурацією атом азоту в молекулі піридину суттєво відрізняється від азоту в піролі. Так, у піридині атом азоту сполучений з атомами вуглецю за допомогою двох $sp^2$-гібридних орбіталей, один $p$-електрон азоту віддає на утворення спряженої π-електронної хмари кільця, і на третій $sp^2$-орбіталі розміщується неподілена пара електронів.

Присутність електроноакцепторного азоту в молекулі піридину викликає зміщення електронної густини π-зв'язків до нього, внаслідок чого ароматичне кільце дещо втрачає електронну густину і практично на всіх атомах вуглецю виникають незначні позитивні заряди. Такі особливості будови піридину ілюструють резонансні формули III–V:




Крім того, внаслідок зміщення π-електронної хмари до атома азоту піридин має дипольний момент (μ = 2,26 D), більший, ніж для піперидину – повністю гідрованого піридину (μ = 1,17 D) і піролу (μ = 1,75 D).

Електронографічні дослідження показують, що піридин має будову майже правильного шестикутника, подібно до бензолу. Енергія його

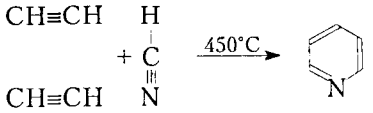


резонансу мало чим відрізняється від відповідної величини бензолу і становить за різними даними 116,7–155 кДж/моль.

### 38.4.1.1. Одержання піридину та його гомологів

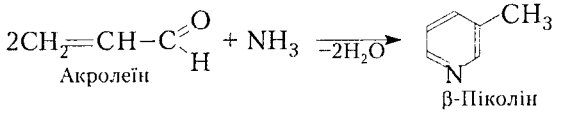
**1. Добування з кам'яновугільної смоли.** Незважаючи на відносно малий вміст піридину в кам'яновугільній смолі (до 0,1%), даним методом користуються досі, виділяючи цю сполуку за допомогою обробки кислотою. Однак для промислових потреб такої кількості не вистачає, внаслідок чого був розроблений ряд синтетичних методів.

**2. Конденсація ацетилену з ціанідною кислотою** (У. Рамзай, 1877 р.). При пропусканні парів ацетилену і ціанідної кислоти через розжарені трубки утворюється піридин:

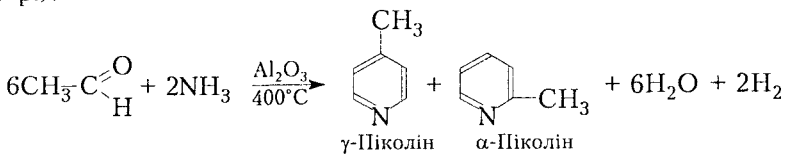



У зв'язку з незначним виходом піридину, а також з необхідністю застосовувати небезпечну ціанідну кислоту цей метод не набув промислового значення.

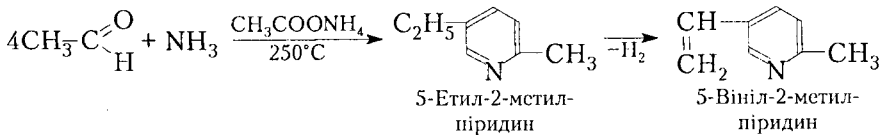
**3. Циклізація альдегідів і аміаку.** Одним з перших методів отримання гомологів піридину була циклізація ненасичених альдегідів у присутності аміаку при нагріванні (А. Байєр, 1870 р.):



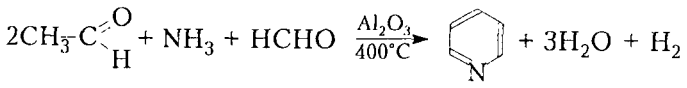

Застосовуючи насичені альдегіди (оцтовий або суміш оцтового і мурашиного), одержують піридин або суміш його гомологів (О. Чічібабін, 1937 р.):




Змінюючи умови реакцій (співвідношення альдегіду та аміаку, каталізатор, температуру), отримують ті чи інші алкілпіридини, наприклад:

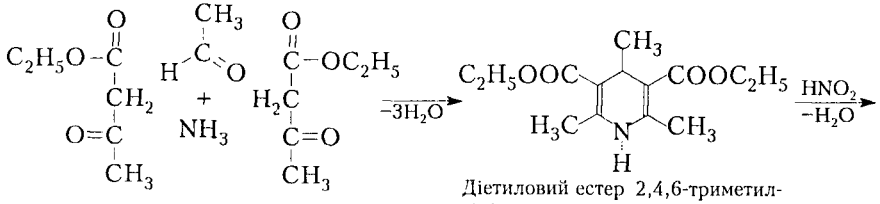


При застосуванні суміші оцтового і мурашиного альдегідів основним продуктом реакції є піридин:

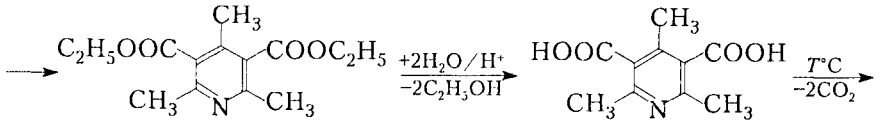


Наведені процеси циклізації відбуваються за складним маршрутом, ймовірно через стадії альдолізації, утворення іміну, дегідратації та дегідрування.

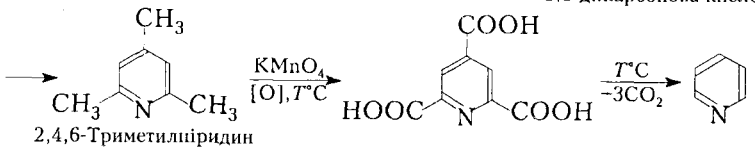
**4. Взаємодія естерів β-кислот з альдегідом і аміаком** (А. Ганч, 1882 р.). Синтез Ганча полягає в конденсації естерів β-кетокислот, наприклад ацетоцтового, з альдегідом і аміаком. При цьому одержують відповідний естер дикарбонової кислоти, який під дією нітритної кислоти окиснюється до стану складної похідної піридину. Подальший гідроліз естерних груп та декарбоксилювання приводить до утворення відповідного колідину:



Діетиловий естер 2,4,6-триметил-1,4-дигідропіридин-3,5-дикарбонової кислоти



2,4,6-Триметилпіридин-3,5-дикарбонова кислота



2,4,6-Триметилпіридин

У разі необхідності метильні групи колідину окиснюються до карбоксильних, що дозволяє після декарбоксилювання отримати піридин.

## 38.4.1.2. Фізичні і хімічні властивості

Піридин і його алкільні гомологи – рідини з неприємним запахом, розчинні у воді, небезпечні для здоров'я людини.

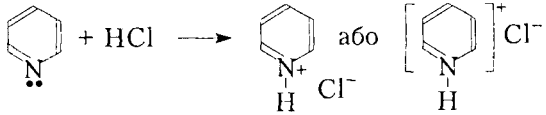
Спектральні характеристики піридину подібні до характеристик бензолу. Унаслідок особливостей будови піридинового кільця він важко



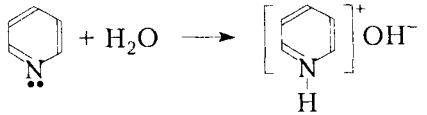
вступає в реакції електрофільного заміщення, але краще, ніж бензол, в реакції нуклеофільного заміщення і проявляє основні властивості.

**1. Основні властивості.** Піридин проявляє більші основні властивості, ніж пірол, але менші, ніж аліфатичні аміни. Це пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома азоту піридину знаходиться на $sp^2$-орбіталі і не бере участі в спряженні ароматичних π-зв'язків, як у молекулі піролу. Нагадаємо, що для аліфатичних амінів неподілена пара електронів розміщена на $sp^3$-гібридних орбіталях атомів азоту і проявляє вищу основність. Тому гідрований піридин також має більшу основність.

Завдяки основності піридин утворює солі з мінеральними кислотами (HCl, $H_2SO_4$), водою. Останньою взаємодією і пояснюється розчинність піридину у воді:



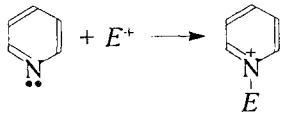
Хлорид піридинію (піридинійхлорид)

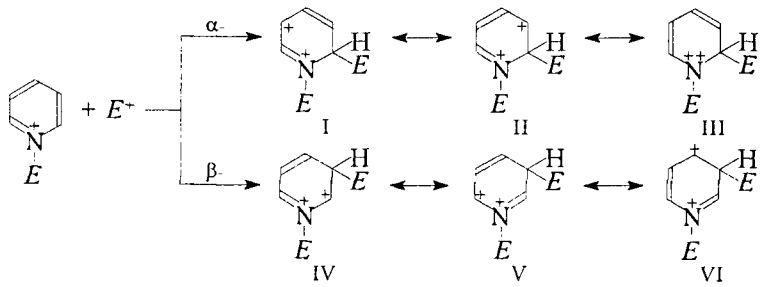


Гідроксид піридинію

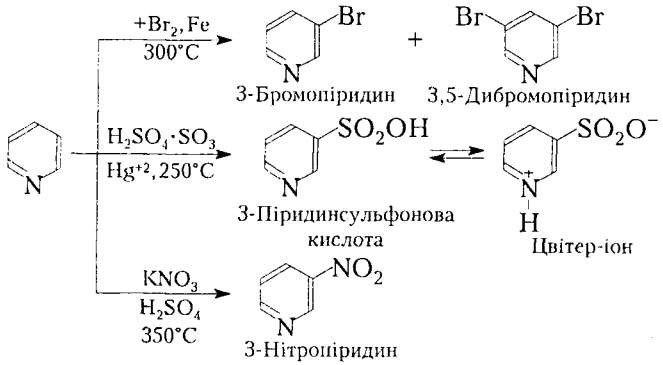
Слід зазначити, що основність піридину дещо сильніша, ніж аніліну.

**2. Реакції електрофільного заміщення.** Завдяки наявності в піридиновому циклі атома азоту, який проявляє негативні *I*- та *M*-ефекти, спряжена система ядра характеризується певною електронно-дефіцитністю. У результаті найбільш позитивний заряд на атомі вуглецю проявляється в α-положенні, а найменший – в β-положенні. Крім того, неподілена пара електронів азоту в першу чергу взаємодіє з протоновмісними сполуками (електрофілами) у кислому середовищі з утворенням відповідних солей піридинію. У результаті на атомі азоту утворюється позитивний заряд, який ще більше дезактивує піридинове кільце до подальших реакцій електрофільного заміщення. Тому реакції $S_E$ проходять лише в жорстких умовах (250–350°C) і в β-положення, що енергетично вигідніше, ніж в α-положення, виходячи з резонансних структур:

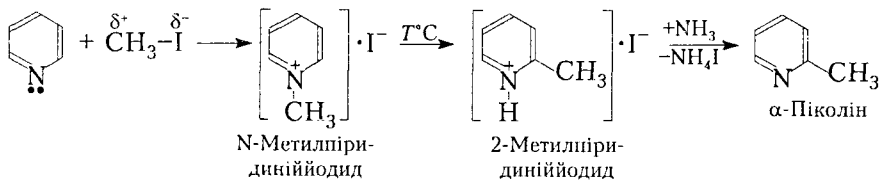




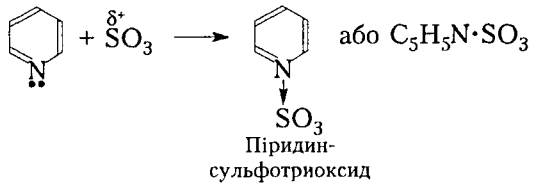
Порівнюючи між собою формули I–III і IV–VI, можна зробити висновок, що структура III вкрай невигідна, з високою енергією, оскільки π-електрони відокремилися від найбільш електронегативного атома азоту. До того ж азот у цій структурі має секстет електронів, а не стабільний октет. Тому стабілізація σ-комплексів I–III фактично реалізується двома структурами I–II, а при β-положенні всіма трьома IV–VI. Це викликає їх дещо більшу стійкість порівняно з двома попередніми I і II, що підтверджується такими реакціями:



**3. Реакції з електрофілами по атомові азоту.** Реакції алкілювання та ацилювання за Фріделем – Крафтсом для піридину нехарактерні, подібно до нітробензолу. При дії на піридини галогеналканів або інших електрофілів ($SO_3$, катіони лужних металів) у відносно м'яких умовах відбувається реакція N-алкілювання по атомові азоту або утворення інших N-похідних. При цьому N-алкіловані піридини здатні при нагріванні перетворюватися в 2- або 4-похідні піридину:

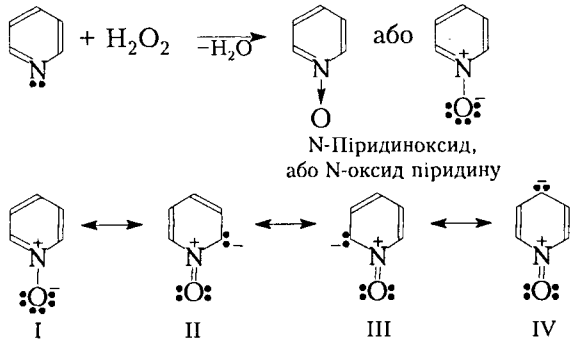




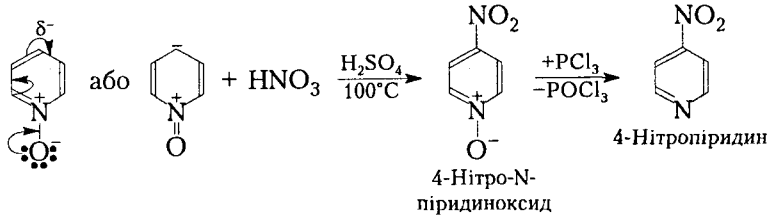


Комплекс піридину з триоксидом сірки застосовується як м'який сульфуючий агент (О. Терентьєв, 1946 р.) (гл. 31.1).

Підвищити здатність піридину до реакцій електрофільного заміщення можна за допомогою його окиснення пероксидом водню або іншими окисниками до N-піридиноксиду, електронегативний кисень якого збільшує електронну густину в α- (структури II–III) і γ-положеннях (IV), що дозволяє відносно легко реалізувати електрофільне заміщення:

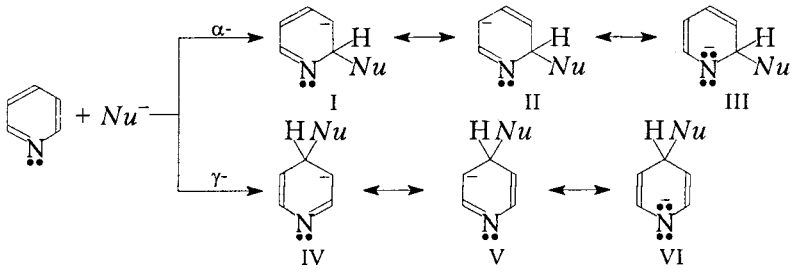


Наприклад, при нітруванні N-піридиноксиду концентрованою нітратною кислотою утворюється відповідна γ-нітропохідна з виходом до 90%. N-Піридиноксид можна перевести знову в піридин обробкою сполуками на зразок $PCl_3$, $P(C_6H_5)_3$ тощо:

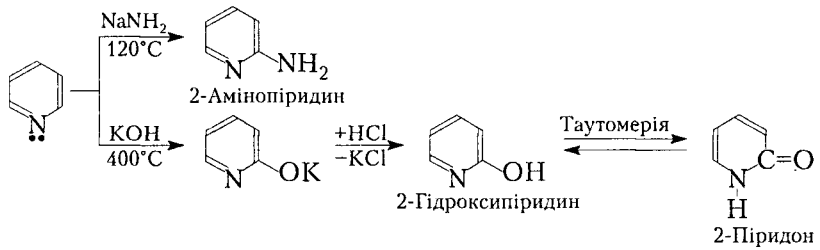


**4. Реакції нуклеофільного заміщення.** Піридин, на відміну від бензолу, здатний взаємодіяти з нуклеофілами в α- і γ-положеннях завдяки розподілу електронної густини в його молекулі, що містить електронегативний атом азоту. Резонансні формули σ-комплексів свідчать, що з наведених нижче структур енергетично найвигідніші

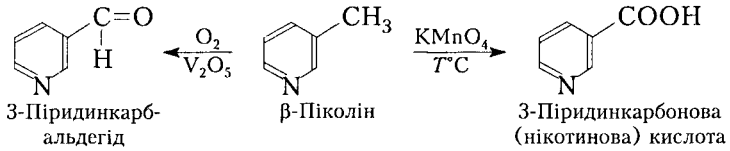
III і VI, в яких негативний заряд зосереджений на електронегативному атомі азоту:



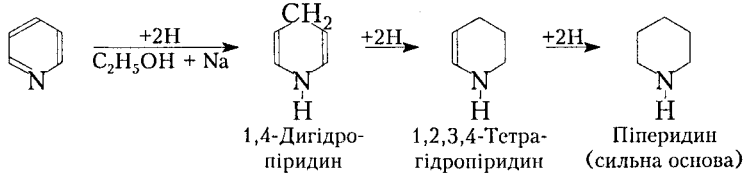

Серед реакцій нуклеофільного заміщення заслуговують на увагу реакції: *амінування за О. Чічібабіним* (1914 р.) та *гідроксилювання*:




**5. Окиснення.** Піридин, подібно до бензолу, стійкий до окиснення (розчин $KMnO_4$ в його присутності не знебарвлюється), але алкільні похідні піридину (піколіни, лутидини) окиснюються перманганатом калію при нагріванні легше, ніж толуол. Застосування оксиду ванадію (V) дозволяє добувати з алкільних похідних піридину альдегіди:




**6. Приєднання водню (відновлення).** Піридин, на відміну від бензолу, приєднує атомарний водень з утворенням відповідних гідропіридинів:



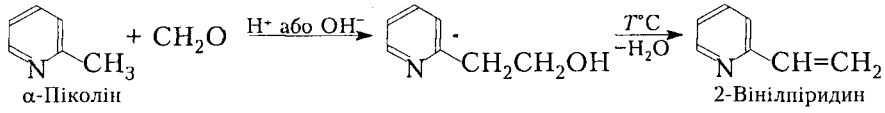



Піперидин, який характеризується високими основними властивостями, близькими до властивостей аліфатичного діетиламіну, входить до складу деяких природних алколоїдів (коніїн, конгідрин, піперин, анабазин, тощо).

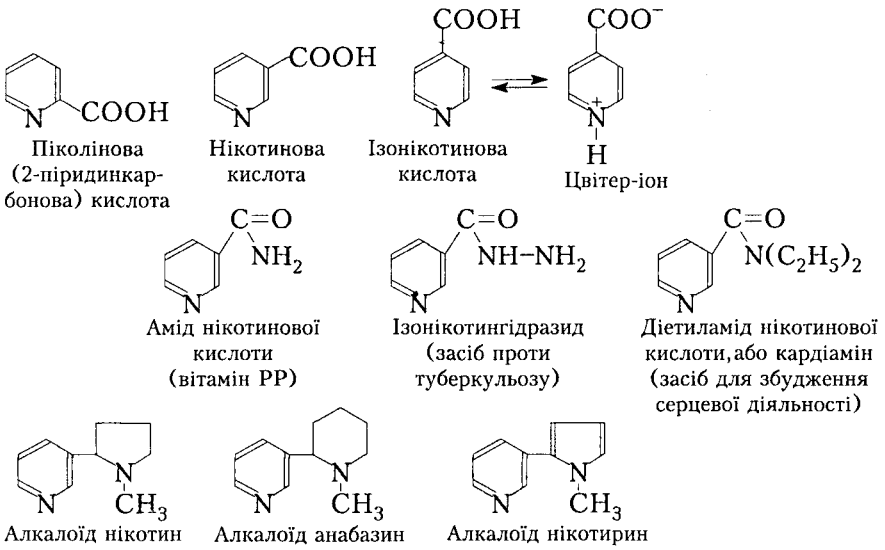
**7. Реакції за метильною групою бічного ланцюга.** Атоми водню α- або γ-метильних груп піколінів проявляють підвищену кислотність, оскільки сполучені з відповідними електронно-дефіцитними атомами вуглецю піридинового циклу. Внаслідок цього алкілпіридини здатні вступати в реакції з альдегідами за альдольно-кротоновим механізмом:




При конденсації з формальдегідом синтезують спирти, які шляхом дегідратації перетворюють у важливі вінільні мономери – вінілпіридини:

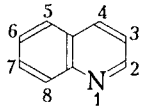


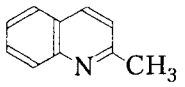

**Деякі похідні піридину.** Піридинкарбонові кислоти та їх похідні відносяться до біологічно активних сполук широкого спектра дії на організм людини:

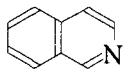


## 38.4.2. Хінолін

Хінолін був уперше виділений Ф. Рунге 1834 р. з кам'яновугільної смоли, в якій містяться також ізохінолін, метилхіноліни:


Хінолін
(2,3-бензопіридин)


Хінальдин
(2-метилхінолін)


Ізохінолін

### 38.4.2.1. Методи одержання

Синтетичні методи дозволяють одержувати хінолін та його похідні в необхідній кількості.

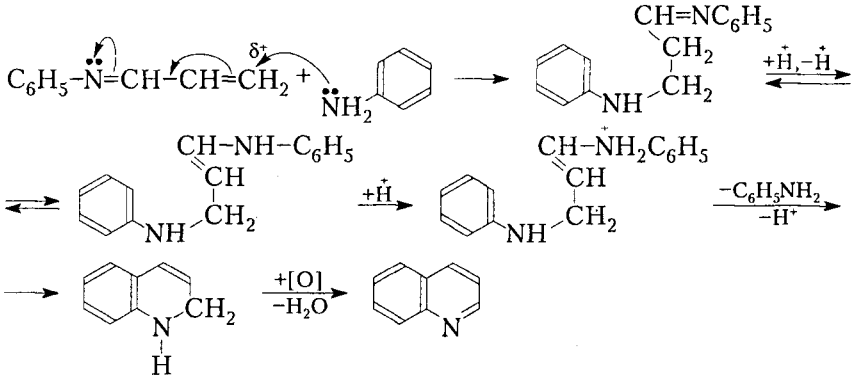
**1. Синтез З. Скраупа** (1880 р.). Перебіг реакції полягає у взаємодії аніліну з гліцерином у присутності дегідратуючого агента концентрованої $H_2SO_4$ й окисника на зразок нітробензолу.

Вважають, що спочатку під дією сульфатної кислоти гліцерин дегідратується до акролеїну, який потім взаємодіє з аніліном з утворенням основи Шиффа:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4} CH_2=CH-C(=O)H$$

$$CH_2=CH-CH=O + C_6H_5-NH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-N=CH-CH=CH_2$$

Основа Шиффа



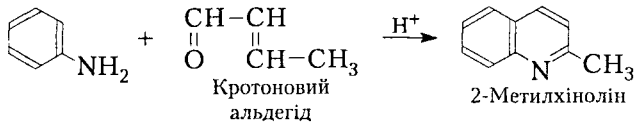
1,2-Дигідрохінолін

Після цього відбувається нуклеофільне приєднання аніліну до основи Шиффа з подальшим замиканням циклу і відщепленням одного моля аніліну. Утворений 1,2-дигідрохінолін окиснюється нітробензолом до хіноліну. Слід зауважити, що наведений механізм реакції до кінця ще не встановлений і потребує певного уточнення.



Крім аніліну можна застосовувати толуїдини, нітроаніліни; замість гліцерину – альдегід або суміш двох альдегідів, які в процесі реакції утворюють продукт альдольно-кротонової конденсації. Як дегідратуючі агенти використовують концентровану HCl з хлоридом цинку, а як окисник – $FeCl_3$, $SnCl_4$, $As_2O_5$, *м*-нітробензолсульфонову кислоту.

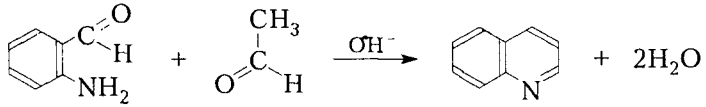
**2. Синтез О. Дебнера – В. Міллера** (1881 р.). Метод, в якому використовується суміш двох альдегідів або готові α,β-ненасичені альдегіди і кетони в присутності HCl і $ZnCl_2$ (Дебнер, Міллер), фактично є різновидом реакції Скраупа:



Кротоновий
альдегід

2-Метилхінолін

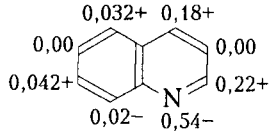
**3. Конденсація *о*-амінобензальдегіду з оцтовим альдегідом.** Препаративне значення має взаємодія *о*-амінобензальдегіду з оцтовим альдегідом у лужному середовищі:




Паралельно реакції одержання хіноліну проходять реакції альдольно-кротонової конденсації оцтового альдегіду та утворення основ Шиффа, що в цілому знижує вихід хіноліну.

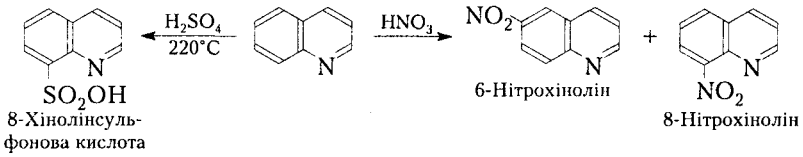
### 38.4.2.2. Хімічні властивості

За своєю будовою хінолін нагадує нафтален, а за хімічними властивостями – піридин. Електронегативний атом азоту переважно впливає на піридиновий цикл:



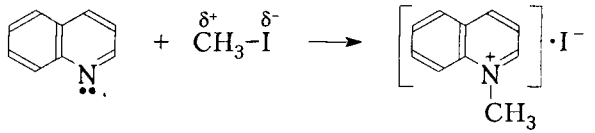

Хінолін проявляє слабку основність і утворює солі лише з сильними кислотами ($H_2SO_4$, $HNO_3$, HCl).

**1. Взаємодія з електрофілами.** У реакціях електрофільний реагент спочатку атакує атом азоту з утворенням катіона хінолінію, який далі взаємодіє з електрофілом переважно в положеннях 6 і 8 (інколи 5) згідно з розподілом електронної густини за методом МО у наближенні Хюккеля (для спрощення утворення катіона хінолінію не показано):



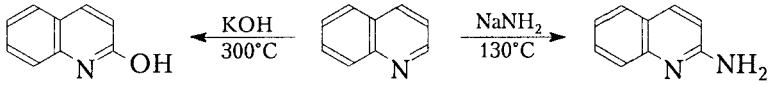

Заміщення атома водню електрофілом спостерігається в бензольній складовій ядра хіноліну внаслідок меншої здатності піридинової складової до реакцій електрофільного заміщення.

Аналогічно піридину хінолін утворює солі N-алкілхінолінію при взаємодії з галогеналканами:



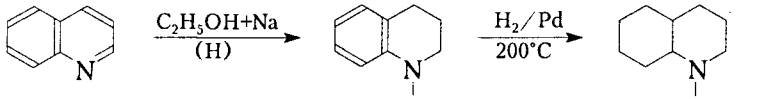

N-Метилхінолініййодид

**2. Взаємодія з нуклеофілами.** Згідно з розподілом електронної густини в ядрі хіноліну нуклеофіл атакує переважно положення 2, тобто в реакції бере участь піридинове ядро, на відміну від реакції електрофільного заміщення:



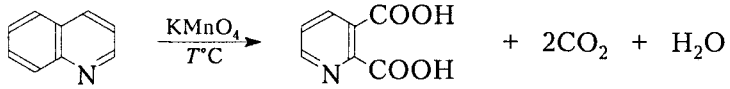

2-Гідроксихінолін 2-Амінохінолін

**3. Приєднання водню.** Хінолін, подібно до піридину, здатний приєднувати атомарний водень лише до піридинового циклу. При застосуванні умов каталітичного гідрування відбувається повне відновлення хінолінового ядра:




1,2,3,4-Тетрагідрохінолін Декагідрохінолін

**4. Окиснення.** Завдяки електронно-дефіцитному характеру піридинове ядро хіноліну стійкіше до окисників, ніж бензольне. Тому при окисненні хіноліну утворюється хінолінова кислота:



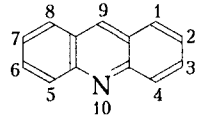

Хінолінова (2,3-піридиндикарбонова) кислота



Хінолін, ізохінолін та їх похідні входять до структури природних алкалоїдів (хінін, морфін, кодеїн, героїн, цинхонін), їх застосовують як ліки, барвники.

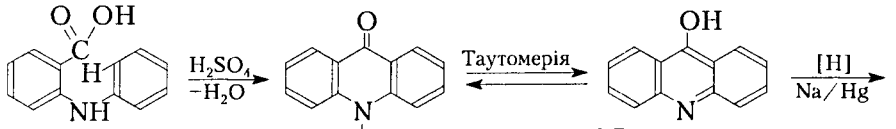
## 38.4.3. Акридин

Акридин нагадує за будовою антрацен:

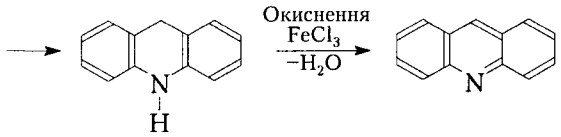



і являє собою піридин, який сконденсований з двома бензольними ядрами в α- і β-положеннях.

Подібно до більшості азотовмісних гетероциклів, акридин міститься в кам'яновугільній смолі (антраценовому олії), з якої був виділений К. Гребе і Г. Каро 1870 р., входить до складу природних алкалоїдів. Похідні акридину застосовуються для виготовлення лікувальних препаратів і барвників. У зв'язку з потребою в акридині для промисловості розроблені синтетичні методи його одержання, серед яких найзагальнішим є циклізація N-фенілантранілової кислоти:



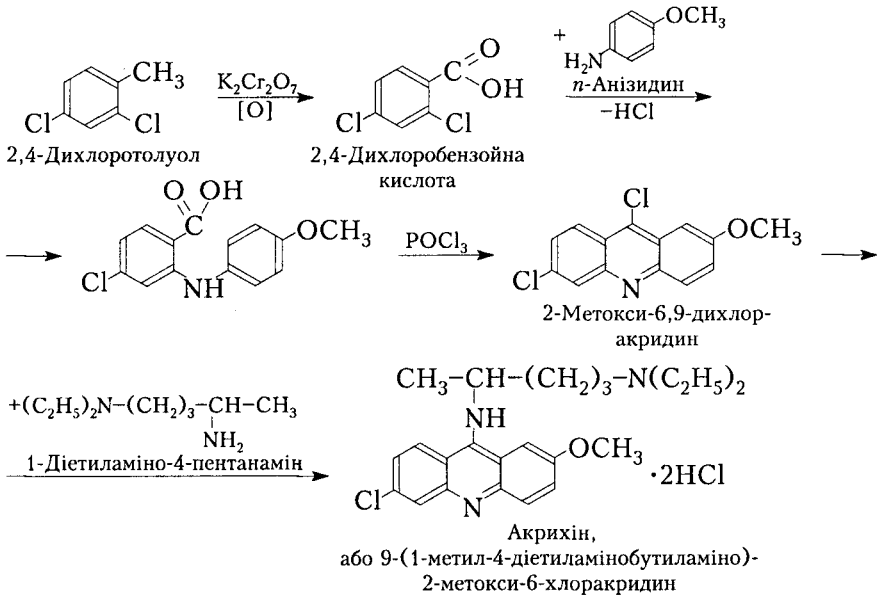

9-Оксиакридин (акридон) 9-Гідроксиакридин




9,10-Дигідроакридин

Утворений акридон схильний до кето-енольної таутомерії, і його енольна форма далі відновлюється під дією амальгами натрію до дигідроакридину. При його окисненні за допомогою $FeCl_3$ отримують акридин. Замість сульфатної кислоти для здійснення циклізації часто використовують $POCl_3$, завдяки чому утворюється 9-хлоракридин з реакційноздатним атомом хлору. Внаслідок такої активності хлору з'являється можливість прищеплювати практично будь-які функціональні групи в положенні 9.

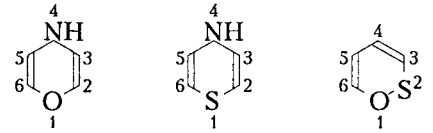
За хімічними властивостями акридин частково нагадує антрацен і піридин. Як засіб проти малярії широко використовується акрихін, реакцію утворення якого наведено нижче:




Акрихін,
або 9-(1-метил-4-діетиламінобутиламіно)-2-метокси-6-хлоракридин

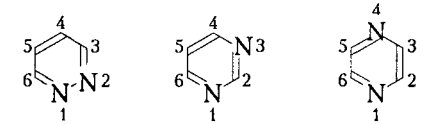
## 38.5. Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами

Сполуки, які містять у циклі атоми азоту і кисню, називаються оксазинами, атоми азоту і сірки – тіазинами, атоми сірки та кисню – оксатинами:



1,4-Оксазин 1,4-Тіазин 1,2-Оксатин

З наведених сполук важливе значення мають похідні з двома атомами азоту – діазини, що входять до складу важливих природних речовин – ферментів, вітамінів, нуклеїнових кислот, а також ліків, гербіцидів тощо:

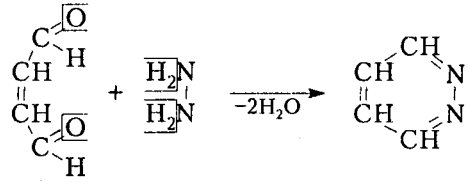


Піридазин (*о*-діазин) Піримідин (*м*-діазин) Піразин (*п*-діазин)



### 38.5.1. Піридазин

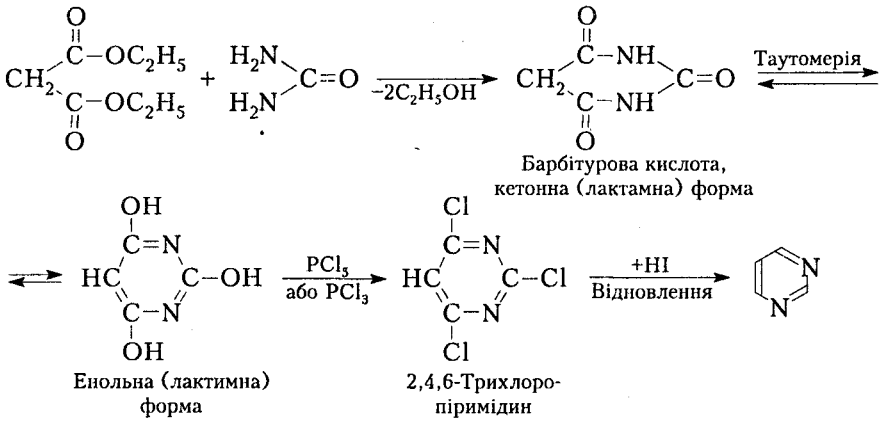
Піридазин у вигляді деяких похідних застосовується як гербіцид для боротьби з бур'яном, а також в органічному синтезі. Піридазин можна синтезувати взаємодією малеїнового діальдегіду з гідразином:



### 38.5.2. Піримідин

Піримідин – найважливіша з трьох наведених у гл. 38.5 сполук. Його похідні входять до складу нуклеїнових кислот, які беруть участь у процесах синтезу білка в організмі (програмують цей синтез) і відповідають таким чином за передачу спадкових ознак.

Синтез піримідину відбувається при взаємодії малонового естеру з карбамідом через стадію утворення барбітурової кислоти, яка завдяки енольній (лактимній) формі реагує з $PCl_5$:




Утворений трихлоропіримідин далі відновлюється HI до кінцевого піримідину.

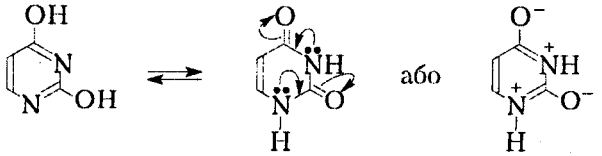
Таким чином, похідні піримідину одержують конденсацією 1,3-діоксосполук з речовинами, що містять дві аміно- або іміногрупи при одному атомі вуглецю (карбамід, гуанідин тощо).

Піримідин, як і всі представники цієї групи, вважається ароматичною сполукою зі спряженою системою зв'язків, близькою до піри-

дину. Але внаслідок присутності в циклі двох електронегативних атомів азоту він відрізняється від піридину приблизно так само, як і піридин від бензолу. Піримідин з труднощами вступає в реакції з електрофілами за атомом азоту, а в реакції нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання практично не вступає. Лише при наявності в ядрі гідроксильних або алкоксидних груп піримідин реагує за механізмом електрофільного заміщення, головним чином у положення 5. З другого боку, піримідин легше, ніж піридин, вступає в реакції нуклеофільного заміщення в положення 2,4,6.

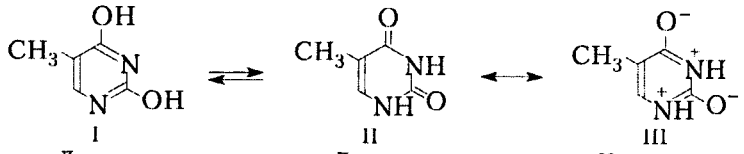
У складі нуклеїнових кислот піримідин міститься у вигляді гідроксита амінопохідних, що називаються *піримідиновими основами*. Це насамперед урацил, тимін і цитозин. Дані сполуки виділені в результаті гідролізу нуклеїнових кислот. Вони існують у вигляді таутомерних лактимних (I) і лактамних (II) форм, з яких основною є лактамна. Лактимна форма існує, як правило, в розчинах в незначній кількості.

*Урацил.* Унаслідок лактимно-лактамної таутомерії молекула урацилу знаходиться у вигляді двох структур: лактимної і лактамної. Для лактамної форми характерне існування також форми III у вигляді цвітер-іона завдяки, як вважають, мезомерному зміщенню електронної густини. Це надає в цілому лактамній формі ароматичні властивості:



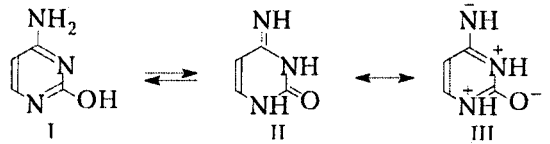

I Лактим — II Лактам (2,4-діоксопіримідин) — III Цвітер-іон

Нижче наведено аналогічні відповідні структури *тиміну* (5-метилурацилу):



I Лактим — II Лактам — III Цвітер-іон

і *цитозину* (4-іміно-2-оксопіримідину):

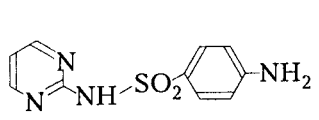


I Лактим — II Лактам — III Цвітер-іон

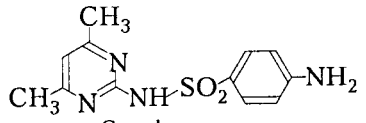


Загалом піримідинові основи знаходяться головним чином у формі лактаму (II), якому притаманні частково риси ароматичності (структура III).

До піримідинових похідних відносяться також високоефективні сульфамідні препарати – сульфазин, сульфадимезин (гл. 31.2(1)) тощо, вітамін $B_1$ (тіамін), у зв'язку з чим були розроблені відповідні синтетичні методи їх одержання:



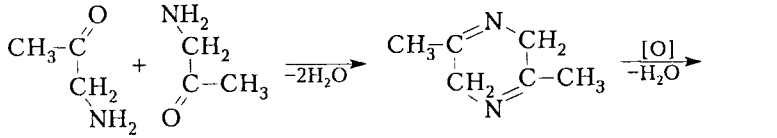
Сульфазин



Сульфадимезин

## 38.5.3. Піразин

Піразин синтезують методом конденсації α-амінокетонів з подальшим окисненням утвореного діалкілпохідного та декарбоксилюванням:

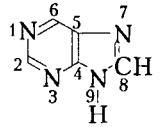


2,5-Диметилпіразин — 2,5-Піразиндикарбонова кислота

Піразин та його похідні застосовуються в органічному синтезі, для одержання барвників тощо.

## 38.6. Конденсовані азотовмісні гетероциклічні сполуки

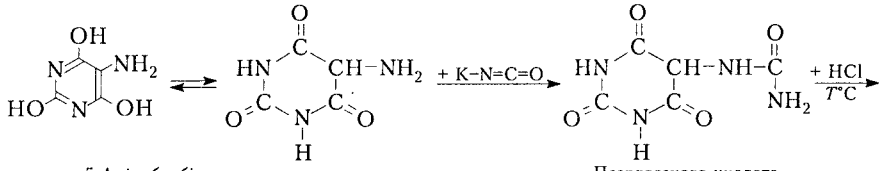
З представників даного виду сполук у першу чергу слід відмітити пурин та його похідні (пуринові основи), які також входять до складу нуклеїнових кислот, алкалоїдів (кофеїну та теоброміну):



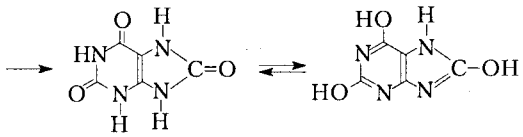
Пурин (імідазо[4,5]піримідин)

Існує декілька методів синтезу пурину та його похідних, серед яких необхідно відзначити два основних.

**1. Синтез Е. Фішера** (1884 р.) полягає у взаємодії амінобарбітурової кислоти (5-аміно-2,4,6-триоксопіримідину) з ізоціанатом калію або ізоціанатною кислотою HNCO з отриманням псевдосечової кислоти, яка під дією 20%-ної HCl перетворюється в таутомерну сечову кислоту (тригідроксипурин):



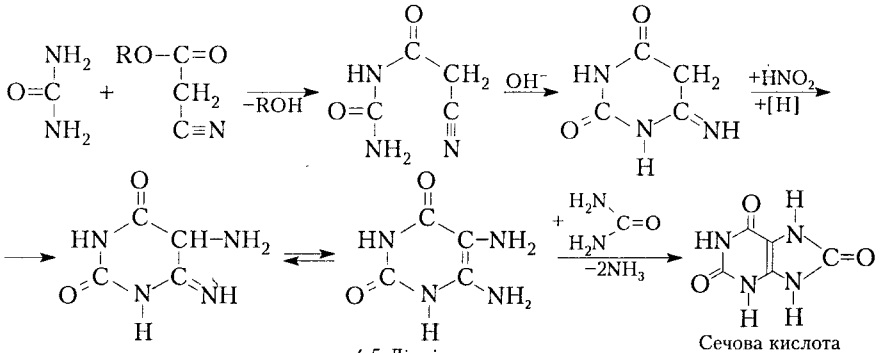

5-Амінобарбітурова кислота — Псевдосечова кислота



Сечова кислота (2,6,8-тригідроксипурин)
лактам — лактим

Амінобарбітурову кислоту одержують з барбітурової за допомогою нітрозування метиленової $CH_2$-групи кетонної форми і подальшого відновлення нітрозогрупи в амінну.

**2. Синтез В. Траубе** (1900 р.) полягає в ацилюванні карбаміду естером ціаноцтової кислоти з подальшими циклізацією та утворенням імінопохідної в лужному середовищі. При нітрозуванні імінопохідної та відновленні синтезованої при цьому нітрозопохідної одержуємо 4,5-діаміноурацил. Останній при взаємодії з карбамідом (реакція переамінування) дає сечову кислоту (триоксопурин):

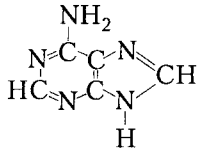



4,5-Діаміноурацил — Сечова кислота

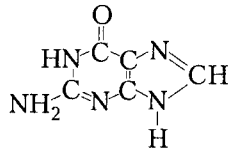
Змінюючи природу ацилюючого агента або використовуючи замість діамінопохідних піримідину його відповідні дигідроксипохідні, даним методом можна синтезувати різноманітні сполуки пуринового ряду.



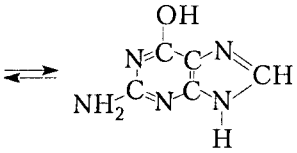
Пуринові основи, як і піримідинові, є одними з найнеобхідніших будівельних матеріалів для нуклеїнових кислот, з яких у живій клітині формуються білки. Найважливішими пуриновими основами є аденін (6-амінопурин) і гуанін (2-аміно-6-оксопурин):



Аденін

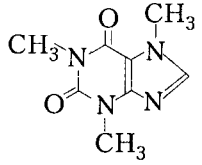


лактам (стабільніший)

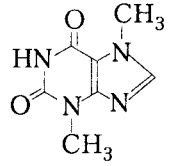


Гуанін — лактим

Серед природних алкалоїдів слід назвати кофеїн (міститься в зернах кави, чаї) та теобромін (міститься в бобах какао):



Кофеїн

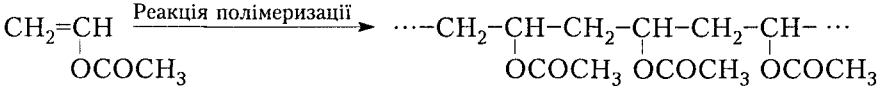


Теобромін

# РОЗДІЛ Ж. Хімія полімерів. Основні положення

## Глава 39. Високомолекулярні сполуки

*Високомолекулярними сполуками* (ВМС), або *полімерами* (від грецьк. *poly* – багато, *meros* – частина), називаються такі речовини, які містять у своїй структурі багато *елементарних ланок* (структурних одиниць) вихідних *мономерів* (від грецьк. *monos* – один) (гл. 10.3.3). Молекула полімеру називається *макромолекулою* (від грецьк. *macros* – великий), а її основний ланцюг – *макроланцюгом*. Наприклад, полівінілацетат являє собою полімерну сполуку, макромолекула якого складається з елементарних ланок вінілацетату, сполучених між собою ковалентними зв'язками:

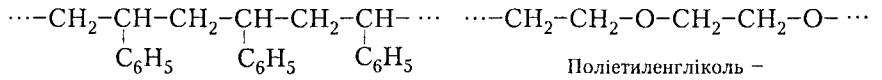



Відомо декілька підходів до класифікації ВМС залежно від хімічного складу, структури, методу одержання, походження, використання тощо.

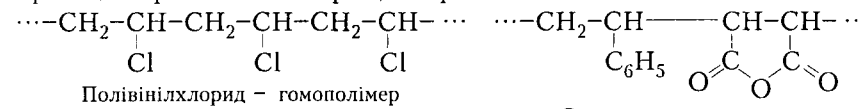
### 39.1 Класифікація високомолекулярних сполук

1. Залежно від природи атомів, які складають основний ланцюг, полімери поділяються на *карболанцюгові* і *гетероланцюгові*.

Карболанцюгові полімери мають основний ланцюг лише з атомів вуглецю, а гетероланцюгові – макроланцюг з атомів вуглецю і деяких гетероатомів (O, N, Si, S тощо), наприклад:



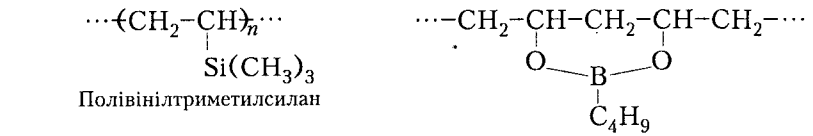

2. Залежно від природи мономеру, що утворює макроланцюг, ВМС поділяються на *гомополімери* і *кополімери* (співполімери). Якщо макроланцюг полімеру побудований з ланок мономеру однієї природи, його називають гомополімером, а якщо з ланок двох і більше мономерів різної природи, – кополімером (полімером, отриманим спільною полімеризацією різних мономерів), наприклад:



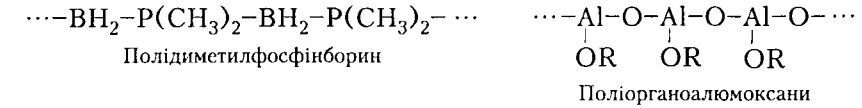

3. Залежно від хімічного складу макромолекул полімери умовно поділяють на *органічні*, *елементорганічні* та *неорганічні*.

Органічні полімери містять в основному ланцюгу атоми вуглецю і гетероатоми (органогени), переважно O, S, N. До цієї групи відноситься більшість ВМС, наведених у підручнику.

Елементорганічні полімери бувають гомоланцюговими і гетероланцюговими. Для першої групи полімерів основний ланцюг складається з вуглецевих атомів, а неорганогени розташовані в бічних розгалуженнях, наприклад:

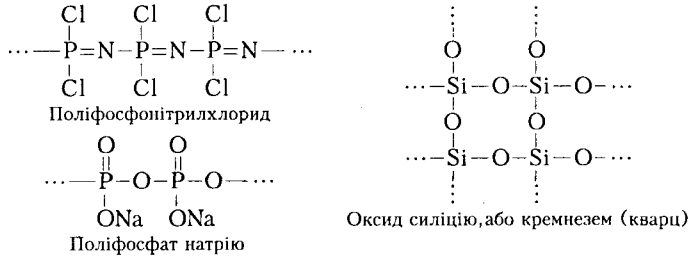



Для гетероланцюгових полімерів основний ланцюг складається з неорганогенів (B, Si, As, *d*-метали тощо), в якому можлива присутність атомів вуглецю, наприклад:




Деякі силіційорганічні сполуки розглянуто в гл. 26.4.

Неорганічні полімери мають макроланцюг, який побудований з неорганічних елементів, або являють собою тривимірні сполуки (кремнезем, алюмосилікати, слюда, азбест (серпентин), діамант тощо), наприклад:



4. Залежно від будови макромолекул ВМС поділяють на *лінійні*, *розгалужені* та *тривимірні*, або *сітчасті* (рис. 39.1).

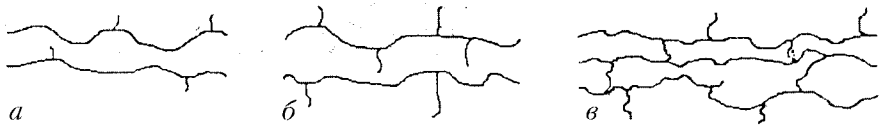



Рис. 39.1. Структура макромолекул високомолекулярних сполук: *а* – лінійні, *б* – розгалужені, *в* – тривимірні.

Лінійні полімери мають достатньо великий макроланцюг, який незрівнянно більший, ніж бічні розгалуження (природний і синтетичний каучук, амілоза, поліетилен низького тиску, полівінілхлорид, целюлоза, синтетичні волокна на зразок найлону і лавсану тощо).

Розгалужені полімери містять біля основного ланцюга розгалуження, довжина яких може бути порівняна з довжиною основної макромолекули (амілопектин, прищеплені кополімери).

Тривимірні полімери являють собою фактично одну супермакромолекулу, основні макроланцюги якої зшиті (сполучені) між собою здебільшого міцними ковалентними зв'язками за допомогою відповідних ланок різної довжини (фенолоформальдегідні, гліфталеві, епоксидні, полісилоксанові тощо смоли, гума).

5. Залежно від структури кополімери поділяються на *статистичні*, *альтернатні* (перемінні), *блок-кополімери* і *прищеплені*.

Статистичні, або прості, кополімери характеризуються нерегульованою будовою макроланцюга, в якому елементарні ланки мономерів А і В або їх діади –А–А– і –В–В– (інколи триади –ААА–, –ВВВ–) розташовані статистично:

...–А–В–В–А–В–А–А–В–А–В–А–А–В–А–А–А–В–...

До цього виду полімерів належить більшість кополімерів вінільних мономерів, а також вінільних і дієнових мономерів.

Альтернатні кополімери характеризуються звичайно регульованим, або перемінним, розташуванням елементарних ланок:

...–А–В–А–В–А–В–А–В–А–В–...

Наприклад, у макромолекулі стиромалю спостерігається регулярне чергування ланок стиролу і малеїнового ангідриду.

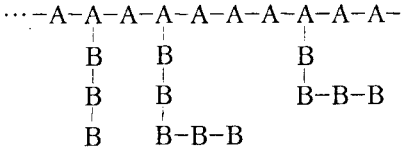
Блок-кополімери складаються з окремих блоків однакової або різної довжини, побудованих тільки з мономеру однієї природи і сполучених між собою ковалентними зв'язками:

···–А–А–А–А–А–В–В–В–В–А–А–А–А–В–В–В–В–В–А–А–А–···

або $\cdots (A)_a (B)_b (A)_c (B)_d (A)_e (B)_f \cdots$

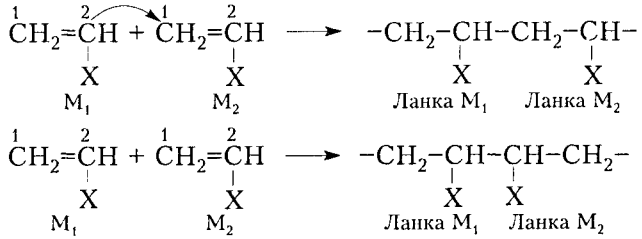


Прищеплені кополімери характеризуються тим, що біля основного ланцюга, який складається з мономеру А, існують бічні ланцюги, побудовані з мономеру В. При цьому довжина ланцюгів мономеру В порівняна з довжиною основного ланцюга:

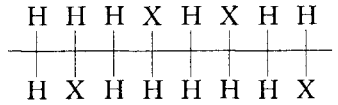



6. За просторовим розміщенням ланок мономеру в макромолекулі ВМС поділяються на *нерегулярні* і *регулярні* (здебільшого *стереорегулярні*).

Нерегулярні, або *атактичні* (від грецьк. *anty* – проти, *taxis* – порядок), макромолекули утворюються у разі приєднання однієї ланки (молекули) мономеру до іншої у спосіб "голова до хвоста" і "голова до голови", що можна показати відповідно як положення 2 мономеру $M_1$ до положення 1 мономеру $M_2$ або положення 2 мономеру $M_1$ до положення 2 мономеру $M_2$:

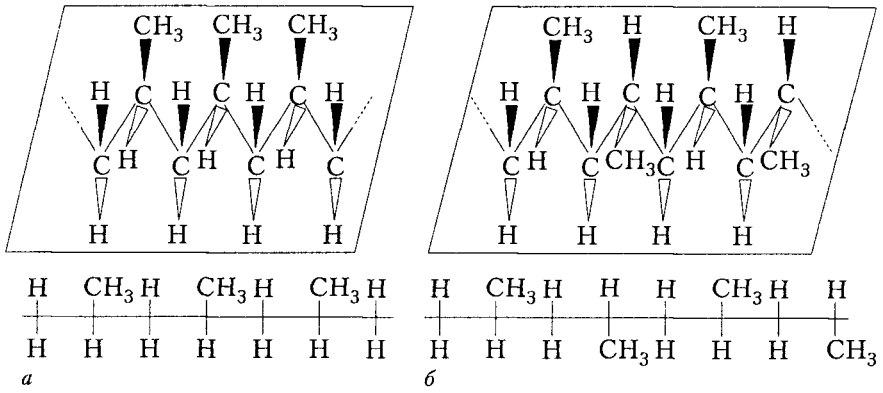



При такому безладному приєднанні ланок мономеру одна до одної атактичний макроланцюг у проекції Фішера має нерегулярну будову:




Регулярні, або *тактичні*, макромолекули утворюються при приєднанні ланок мономеру тільки у спосіб "голова до хвоста" і характеризуються чітким розташуванням у просторі конфігурацій ланок мономеру по відношенню до площини ланцюга. При цьому можливе виникнення стереорегулярних форм: *ізотактичної* і *синдіотактичної* (рис. 39.2).

Ізотактична (від грецьк. *isos* – однаковий) форма характеризується розміщенням замісників (наприклад, $CH_3$ для пропілену) з одного боку від площини ланцюга, а синдіотактична (від грецьк. *syn* – разом і *dio* – другий) – їх розміщенням послідовно з обох боків від площини ланцюга.



*а* *б*

Рис. 39.2. Стереорегулярні форми поліпропілену:
*а* – ізотактична, *б* – синдіотактична.

Існування стереорегулярної будови помітно впливає на фізико-механічні властивості полімерів і надає їм здатність до кристалізації і підвищену міцність.

До стереорегулярних полімерів належить натуральний каучук, макромолекули якого побудовані з цис-1,4-ізопренових ланок (гл. 11.3.3).

7. За своїм походженням ВМС поділяються на *природні* (крохмаль, целюлоза, лігнін, білки, натуральний каучук тощо), *штучні* (віскозне та ацетатне волокна тощо) та *синтетичні*, які одержуються з мономерів.

8. За можливістю використання ВМС умовно поділяють на пластичні маси (пластмаси), каучуки, волокна, смоли, адгезиви (клеї), покриття (лаки), пластифікатори, поверхнево-активні речовини, композиційні матеріали тощо.

## 39.2. Методи синтезу полімерів

Існують два основних методи синтезу високомолекулярних сполук: *полімеризація* і *поліконденсація*.

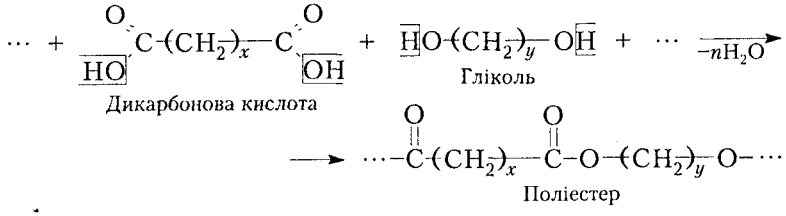
Реакція полімеризації – одержання ВМС шляхом послідовного приєднання ланок мономеру одна до одної внаслідок розщеплення подвійного зв'язку або циклу мономерів:

$$n\mathrm{X{=}Y} \longrightarrow -(\mathrm{X{-}Y})_n- \qquad \text{або} \qquad n\begin{matrix}\mathrm{X{-}Y}\\ \diagdown\ \diagup\\ \mathrm{Z}\end{matrix} \longrightarrow -(\mathrm{X{-}Y{-}Z})_n-$$

Полімеризація буває ланцюговою та ступінчастою.



Реакція поліконденсації – одержання ВМС з мономерів, що мають як мінімум дві функціональні групи, у спосіб взаємодії функціональних груп одного мономеру з функціональними групами іншого, з виділенням низькомолекулярних сполук (води, хлороводню, аміаку тощо), наприклад:




Часто реакцію утворення полімерів називають узагальнюючим терміном *полімеризація*, не розділяючи при цьому між собою методи полімеризації.

З реакцій полімеризації найбільшого поширення набула ланцюгова, яка за механізмом умовно поділяється на три основні стадії, подібно до інших ланцюгових реакцій (гл. 9.4.1.1):

1) ініціювання (утворення активного центра);
2) зростання (видовження) ланцюга;
3) обрив ланцюга.

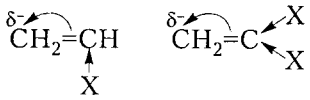
Залежно від характеру активного центра, який утворюється на стадії ініціювання, ланцюгова полімеризація поділяється, у свою чергу, на радикальну та іонну (катіонну та аніонну). Крім того, залежно від хімічної будови мономеру визначається той чи інший механізм полімеризації.

### 39.2.1. Вплив будови мономеру на здатність до реакції полімеризації

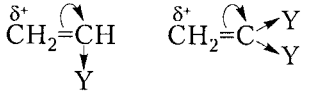
Вплив замісника біля подвійного зв'язку зумовлений у першу чергу його розмірами (стеричний чинник), завдяки яким він може екранувати подвійний зв'язок при взаємодії з реагентом-ініціатором. Якщо біля C=C-зв'язку містяться два замісники в 1,2-положеннях, можливе повне блокування подвійного зв'язку. Тому 1,2-похідні етилену, наприклад 2-бутен, не здатні до полімеризації, причому ефект екранування більшою мірою впливає на радикальну полімеризацію, ніж на іонну.

На полімеризаційну здатність мономеру помітно впливають також електронні ефекти (полярний, мезомерний, гіперкон'югація), що поляризують відповідним чином подвійний зв'язок. Оскільки розділити їх між собою практично неможливо, розглядають їх кінцевий результат –

електронодонорний або електроноакцепторний вплив на розподіл електронної густини молекули мономеру. Так, електронодонорні замісники (X) збільшують електронну густину π-зв'язку мономеру, особливо на кінцевому атомі вуглецю, а електроноакцепторні (Y), навпаки, зменшують її, особливо на кінцевому атомі вуглецю:



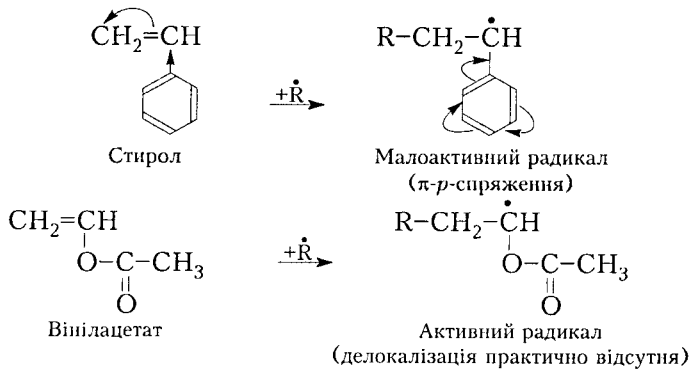
де X = алкіли ($-CH_3$, $-C_2H_5$), RO–($CH_3O-$, $C_2H_5O-$), $-NR_2$, $-C_6H_5$ тощо;



де Y = Cl–, F–, –CN, $-NO_2$, $-C(=O)H$, $-C(=O)OH$ та її похідні тощо.

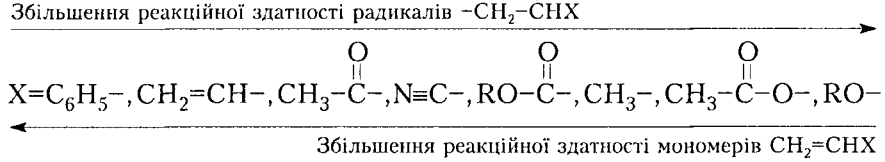
При цьому подвійний зв'язок активується замісником, і на кінці молекули мономеру утворюються часткові позитивні або негативні заряди, які сприяють процесу полімеризації, особливо за іонним механізмом.

Мезомерний ефект впливає не тільки на реакційну здатність мономеру, але і на активність радикалів, що з них утворюються. Завдяки *M*-ефекту відбувається делокалізація вільного електрона, і активність мономерного радикала зменшується. Отже, ефекти спряження збільшують активність мономеру та одночасно зменшують активність його вільного радикала. Наприклад, активний мономер стирол перетворюється у свій малоактивний радикал бензильного типу завдяки в основному π-*p*-спряженню, а малоактивний мономер вінілацетат, навпаки, – у відповідний активний радикал унаслідок відсутності ефективного спряження:






Для більшості вінільних $CH_2=CHX$ та дієнових мономерів і відповідних їм радикалів можна навести *ряд реакційної здатності*:




Таким чином, загальна швидкість реакції радикальної полімеризації залежить переважно від активності мономерних радикалів, яка, у свою чергу, зменшується при збільшенні спряження замісника з π-зв'язком мономеру.

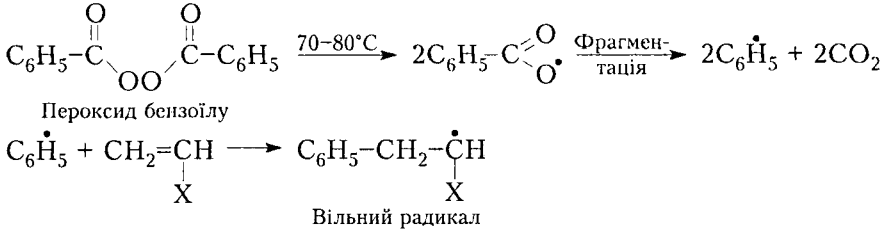
Для сполук, спроможних до реакцій поліконденсації і ступінчастої полімеризації, загальна кореляція між їх будовою та реакційною здатністю практично не існує у зв'язку з їх різноманітною природою і різними властивостями.

Необхідно відзначити, що на реакційну здатність мономеру впливає ще ряд чинників (природа розчинника, каталітичної системи та активного центра, температура тощо).

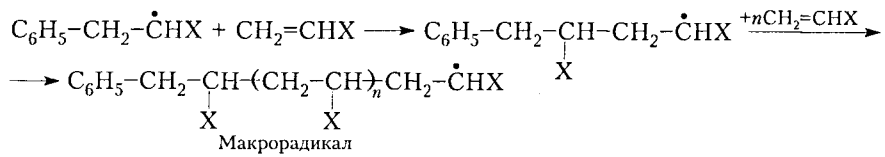
## 39.2.2. Радикальна полімеризація

Для ініціювання радикальної полімеризації застосовують сполуки, здатні в певних умовах (нагрівання, опромінювання, застосування відновників тощо) утворювати вільні радикали. Це в першу чергу пероксиди (гл. 15.3), азосполуки (гл. 19.6), метали змінної валентності тощо.

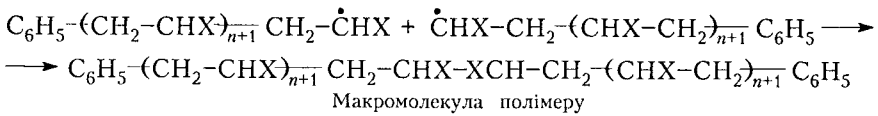
**1. Ініціювання.** При радикальній полімеризації, на відміну від іонної, ініціатори практично не проявляють селективної дії по відношенню до мономеру. При нагріванні вони утворюють вільні радикали, наприклад фенільні радикали з пероксиду бензоїлу, які швидко реагують з мономером з виникненням нових вільних радикалів. Розклад ініціаторів на вільні радикали та їх взаємодія з першою молекулою мономеру відносяться до стадії ініціювання:



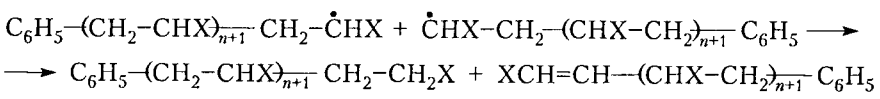
**2. Зростання ланцюга** полімеру відбувається в результаті швидкого (протягом 1–2 с) послідовного приєднання ланок мономеру до активного радикального центра. При цьому формується макромолекула майбутнього полімеру:




**3. Обрив ланцюга.** Перетворення макрорадикала в макромолекулу полімеру називається обривом ланцюга. Обрив ланцюга буває *матеріальний* і *кінетичний*. Під матеріальним обривом розуміють *рекомбінацію* (взаємодію) двох макрорадикалів або реакцію їх *диспропорціювання*, в результаті якої в системі зникають два макрорадикали й утворюються макромолекули полімеру. *Рекомбінація макрорадикалів* виглядає так:

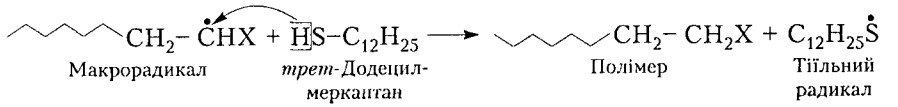



У реакціях *диспропорціювання макрорадикалів* один з них відщеплює найчастіше атом водню іншого макрорадикала, в результаті чого одна макромолекула полімеру містить подвійний зв'язок на кінці ланцюга. При цьому відщеплюється атом водню з β-положення по відношенню до атома вуглецю з неспареним електроном унаслідок певного ослаблення β-C–H-зв'язку (гл. 9.4.4):




Під кінетичним обривом розуміють реакцію *передачі ланцюга* на молекулу розчинника, мономеру, полімеру, ініціатора або спеціальної речовини – *передавача ланцюга* (*регулятора, телогена*), в результаті якої в системі утворюються макромолекули полімеру, а кількість вільних радикалів не змінюється. Процес, що відбувається при цьому, називається *реакцією передачі ланцюга*, яку часто застосовують для регулювання (зменшення) молекулярної маси полімеру.

**4. Реакції передачі ланцюга.** Реакції передачі ланцюга полягають у відщепленні активним макрорадикалом атома (найчастіше водню) або групи атомів, що мають підвищену рухливість або сильнополяризовані зв'язки, від сполук – передавачів ланцюга. У ролі останніх використовують галогеналкани на зразок $CCl_4$, $CHCl_3$; тіоли (меркаптани), дисульфіди тощо, наприклад:




Утворені при цьому вторинні радикали на зразок тіїльного можуть далі ініціювати синтез нової ланки полімеру, а при їх малоактивному характері процес полімеризації припиняється.

До реакцій передачі ланцюга відноситься реакція теломеризації етилену в присутності $CCl_4$ (гл. 21.1(4)).

### 39.2.3. Іонна полімеризація

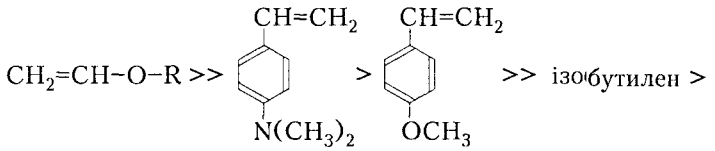
За останні роки набула широкого застосування іонна полімеризація, яка має ряд переваг порівняно з радикальною: застосування ширшого кола мономерів, що за радикальним механізмом не полімеризуються; висока стереоспецифічність процесу, що дозволяє одержувати полімери стереорегулярної будови; високі швидкості процесів при низьких температурах; збереження каталізаторів реакції, які не входять до макроланцюга полімеру; можливість зручнішого регулювання довжини макроланцюга полімеру тощо.

#### 39.2.3.1. Катіонна полімеризація

Катіонна полімеризація проходить через стадію утворення катіона під дією речовин з електрофільними властивостями: протонних кислот $H_2SO_4$, HCl, $HClO_4$; апротонних (кислот Льюїса) $BF_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, інших сполук $I_2$, $Al(C_2H_5)_3$, $Zn(CH_3)_2$ тощо. У випадку апротонних кислот для ініціювання (утворення активного центра) необхідно застосовувати кокаталізатори, або промотори ($H_2O$, протонні кислоти, спирти, галогеналкіли тощо).

До катіонної полімеризації здатні ненасичені сполуки з електронодонорними замісниками (ізобутилен, алкілвінілові етери, α-метилстирол, стирол, 1,3-бутадієн, ізопрен тощо), аліфатичні альдегіди, кетони та їх сірковмісні аналоги, кетени, ізоціанати тощо, а з циклічних сполук – циклопропан, циклічні етери та тіоетери, циклічні формалі та ацеталі, лактони, лактами, піридин тощо.

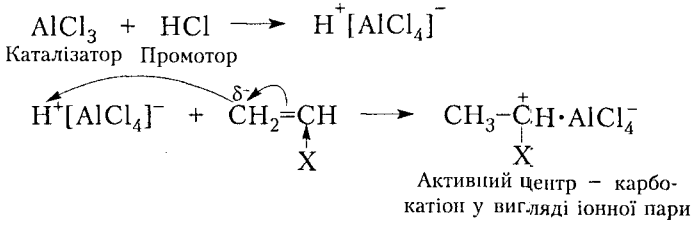
Вінільні і дієнові мономери можна розташувати в ряд за їх здатністю до катіонної полімеризації:



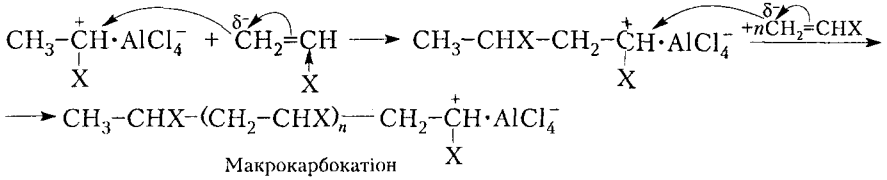
> α-метилстирол ~ стирол > ізопрен > хлоропрен > 1,3-бутадієн

**1. Ініціювання** катіонної полімеризації протонною кислотою розглянуто на прикладі реакції алкілювання ізобутилену (гл. 10.3.1(5)), яка по суті є реакцією його катіонної полімеризації в присутності ізобутану (алкілюючого агента) як передавача ланцюга.

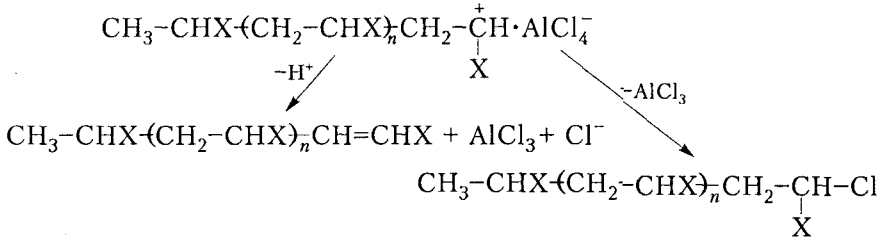
Утворення активного центра при ініціюванні відбувається в результаті взаємодії основного каталізатора ($AlCl_3$) з промотором (HCl) з утворенням сильної кислоти. Наступний етап стадії ініціювання полягає у взаємодії протона каталітичної кислоти з атомом вуглецю мономеру, що несе частковий негативний заряд:




**2. Зростання ланцюга** відбувається внаслідок укорінення поляризованої молекули мономеру в іонну пару і взаємодії з карбокатіонним центром:




**3. Обрив ланцюга** проходить переважно завдяки відщепленню від макрокарбокатіона протона у вигляді кислоти або каталізатора:





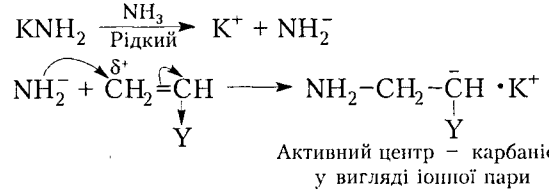
## 39.2.3.2. Аніонна полімеризація

Аніонна полімеризація відбувається через стадію утворення аніона. До неї здатні ненасичені сполуки з електроноакцепторними замісниками (акрилонітрил, метакрилонітрил, вініліденціанід, естери акрилової та метакрилової кислот, стирол, дієни), аліфатичні альдегіди і кетони, гетероциклічні сполуки (циклічні етери, лактони, лактами), силоксани.

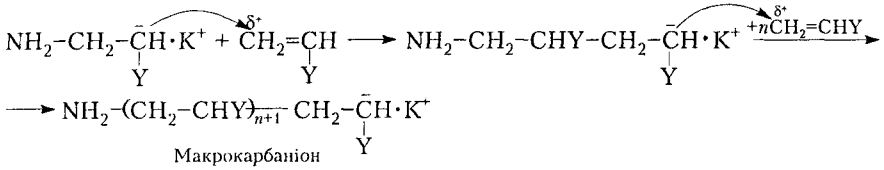
За здатністю до аніонної полімеризації деякі вінільні і дієнові мономери розташовуються в ряд: акрилонітрил > метакрилонітрил > > метилметакрилат > стирол > 1,3-бутадієн > α-метилстирол.

**1. Ініціювання.** Для ініціювання аніонної полімеризації застосовують речовини з нуклеофільними властивостями на зразок лужних металів, їх гідридів, амідів, алкоголятів; металорганічних сполук R–M тощо.

Ініціатори аніонної полімеризації в розчинах дисоціюють з утворенням аніона, який приєднується до атома вуглецю молекули мономеру з частковим позитивним зарядом:




**2. Зростання ланцюга** відбувається аналогічно катіонній полімеризації при вкоріненні нових молекул мономеру в іонну пару біля карбаніонного центра:

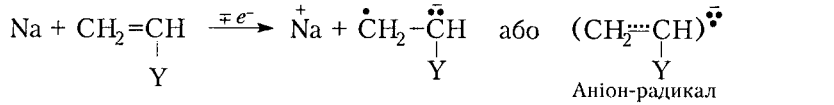



**3. Обрив ланцюга** може відбуватись у результаті реакції передачі ланцюга на молекулу розчинника:

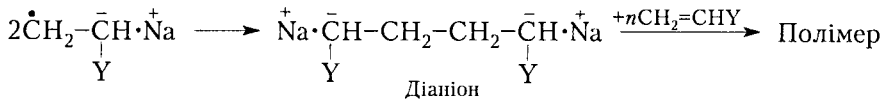


При застосуванні лужних металів механізм аніонної полімеризації дещо відрізняється від попереднього. Спочатку проходить окисно-

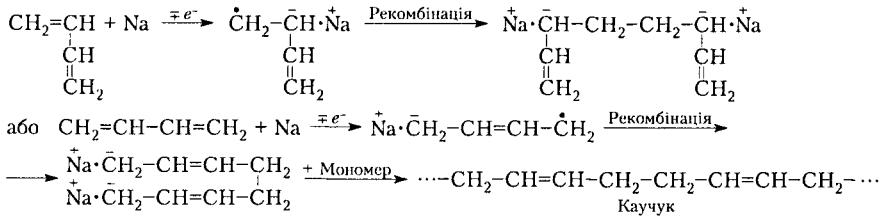
відновна реакція між атомом металу і молекулою мономеру (перенос електрона) з утворенням *аніон-радикала*:



Далі аніон-радикал швидко рекомбінує в діаніон, який послідовно приєднує нові молекули мономеру з утворенням відповідних макродіаніонів (зростання ланцюга):

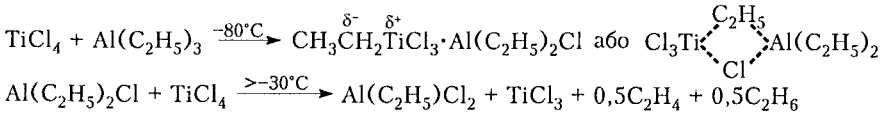


За наведеним механізмом був отриманий перший у світі синтетичний каучук з 1,3-бутадієну (С. Лебєдєв, 1932 р.):



Крім вищезгаданих різновидів процесу полімеризації існує також *стереоспецифічна* полімеризація в присутності металорганічних каталізаторів Циглера – Натта і сполук *d*-металів на зразок $TiCl_4$. Таку полімеризацію ще називають *іонно-координаційною* (*аніонно-координаційною*). Стереоспецифічність цієї полімеризації полягає в утворенні стереорегулярних полімерів (ізотактичного поліпропілену, *цис*-1,4-поліізопрену) з високими показниками механічних властивостей.

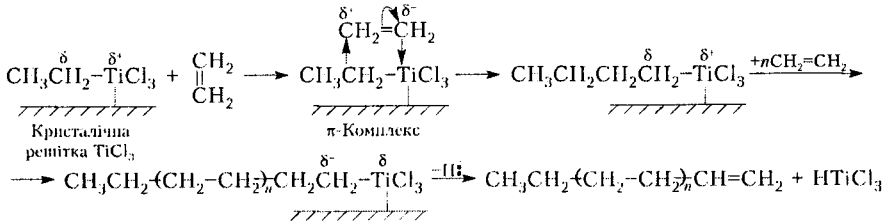
Механізм іонно-координаційної полімеризації досить складний і до кінця ще не встановлений. У спрощеному варіанті його можно уявити таким чином. При змішуванні компонентів каталітичної системи відбувається ряд складних перетворень з випаданням осаду. При цьому проходить одночасно алкілювання і відновлення *d*-металу (титану):



Згідно з підходом П. Коссі (1962 р.) активним центром полімеризації виступає алкілований іон $TiCl_3^+$, розташований на поверхні кристалічної решітки $TiCl_3$ (основи осаду). Процес полімеризації



полягає в дифузії мономеру до поверхні каталізатора, його адсорбції з утворенням π-комплексу з каталізатором (гл. 26.3). У результаті цього відбувається поляризація подвійного зв'язку і його вкорінення (приєднання) за зв'язком Ti–C:



Одержаний алкіловий хлорид титану здатний далі взаємодіяти з наступною молекулою етилену тощо, в результаті чого зростає полімерний ланцюг. Обрив останнього відбувається декількома шляхами, один з яких полягає у відщепленні каталізатора.

## 39.2.4. Ступінчаста полімеризація

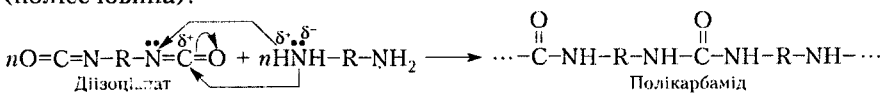
Ступінчаста полімеризація на відміну від ланцюгової характеризується відносно малою швидкістю і полягає у поступовому зростанні ланцюга. При цьому молекули мономерів взаємодіють між собою внаслідок переміщення рухливого атома, найчастіше водню, від однієї молекули мономеру до іншої. Тому до ступінчастої полімеризації здатні в першу чергу сполуки з рухливим (реакційноздатним) атомом водню (спирти, кислоти, аміни, тіоли).

Каталізаторами ступінчастої полімеризації служать мінеральні кислоти, луги, солі, вода.

Інколи ступінчасту полімеризацію називають реакцією приєднання і вважають, що вона відноситься не до полімеризаційних, а до конденсаційних процесів без виділення низькомолекулярних сполук.

За допомогою ступінчастої полімеризації одержують поліоксиметилен (гл. 16.3.5), поліуретан з діізоціанатів і гліколів (гл. 22.7).

При взаємодії діізоціанатів з діаміном утворюється полікарбамід (полісечовина):

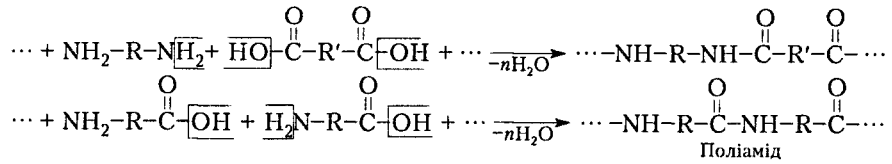


За ступінчастим механізмом полімеризується багато гетероциклічних сполук на зразок етерів, лактонів, лактамів, формалей тощо. Наприклад, з капролактаму утворюється поліамідне волокно капрон (гл. 23.2(4)), з оксиду етилену – алкілові етери поліетиленгліколю (гл. 34.1.1.2.1(2)) тощо.

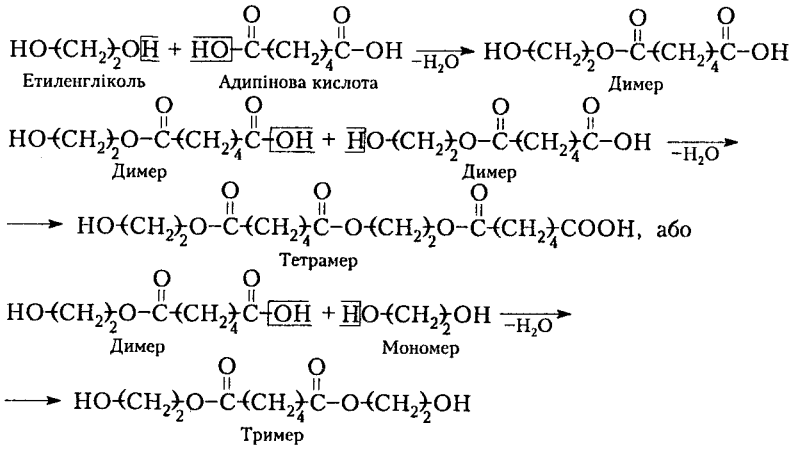
## 39.2.5. Поліконденсація

Вище було відзначено, що необхідною умовою перебігу процесу поліконденсації є наявність в молекулах мономерів як мінімум двох функціональних груп, однакових або різних (–OH, –COOH, $-NH_2$, –SH, $-HC\overset{O}{\diagdown\!\diagup}CH-$ тощо). Тому до цієї реакції здатні такі біфункціональні сполуки: гліколі, гліцерини, інші багатоатомні спирти; дикарбонові і полікарбонові кислоти та їх похідні (галогенангідриди, аміди, ангідриди, естери); аліфатичні ди- та вищі поліаміни; діепоксиди; α-, ω-дигалогенопохідні вуглеводнів тощо, а також сполуки із змішаними функціями: гідроксикислоти, амінокислоти, галогенозаміщені кислоти тощо.

Таким чином, реакція поліконденсації відбувається між різними за природою функціональними групами, що знаходяться в мономері як одного виду (гліколі, діаміни), так і різного (амінокислоти, гідроксикислоти). Наприклад, поліамід може бути синтезований як з діамінів і дикарбонових кислот, так і лише з амінокислот:

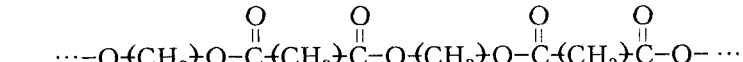



Реакція поліконденсації на відміну від полімеризації відбувається послідовно і ступінчасто з утворенням спочатку димеру, наприклад етиленгліколю й адипінової кислоти, який далі взаємодіє з іншим аналогічним димером або з іншою мономерною сполукою, даючи відповідно тетрамер і тример:






Важливою відмінністю реакції поліконденсації від полімеризації є невідповідність елементарного складу мономеру щодо полімеру. При цьому молекулярна маса полімеру неухильно зростає, і вже на початкових стадіях процесу мономер у вихідній суміші практично відсутній, а зростання ланцюга полімеру відбувається завдяки взаємодії тетрамерів, гексамерів, октамерів тощо аж до високомолекулярного стану одержаного поліестеру:



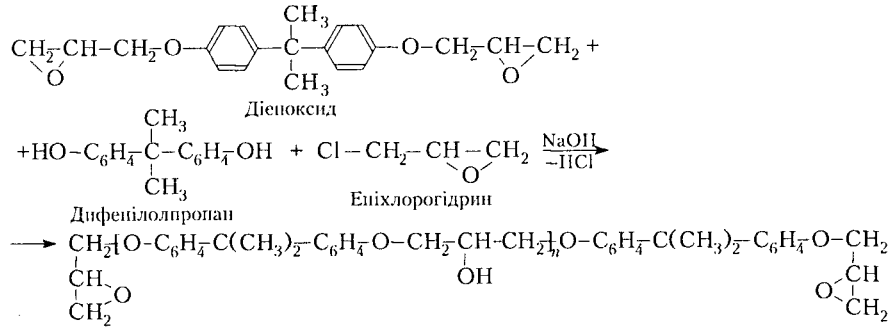
Поліестер – поліетиленгліколь адипінат

Поліконденсація відноситься здебільшого до рівноважних процесів, і для зміщення рівноваги в бік утворення полімеру необхідно постійно вилучати низькомолекулярні речовини з реакційного середовища. Крім того, зміщенню рівноваги сприяють високі температури процесу.

Реакція поліконденсації суттєво залежить від еквімолярного співвідношення функціональних груп (мономерів) між собою. При надлишку одного з мономерів або іншої монофункціональної низькомолекулярної речовини процес поліконденсації припиняється. Це сприяє утворенню полімеру з відносно невеликими молекулярними масами.

При наявності двох функціональних груп утворюються в основному полімери лінійної будови, у випадку трьох або більше функціональних груп – розгалужені або частіше сітчасті полімери.

Реакцією поліконденсації синтезують важливі епоксидні смоли – поліетери, в макромолекулах яких містяться реакційноздатні гідроксильні та епоксидні групи. Реакція полягає у взаємодії епіхлорогідрину з дифенілолпропаном з утворенням спочатку діепоксиду (гл. 34.1.1.2.1(2)), який далі реагує з іншими мономерами з появою епоксидних олігомерів (смол) за схемою:




де $n = 2 \div 6$

Епоксидні смоли проявляють високу адгезію (клейову здатність) до різних матеріалів, і в присутності таких затверджувачів, як аміни, карбонові кислоти та їх ангідриди, ізоціанати, тверднуть до склоподібного стану. При цьому лінійна будова епоксидного полімеру перетворюється в тривимірну.

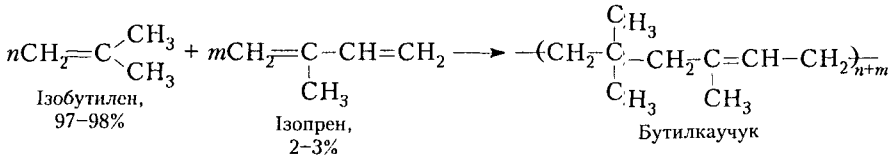
Інші приклади реакції поліконденсації розглянуто раніше: синтез поліестерів (гл. 14.3.2(2) і 22.2(2)), поліамідів (волокон найлон, капрон) (гл. 19.4 і 23.2(4)), полісилоксанів (гл. 26.4), фенолоформальдегідних смол (гл. 34.1.1.2.2(6)), гліфталевих смол (гл. 36.2), поліетилентерефталату (волокна лавсан) (гл. 36.2).

## 39.2.6. Синтез кополімерів

Синтез кополімерів (статистичних, альтернатних, блок- і прищеплених) відбувається за різними механізмами залежно від природи мономерів, методу ініціювання тощо.

**1. Синтез статистичних (простих) кополімерів** полягає в одночасній полімеризації двох, трьох або більше мономерів. При цьому вміст мономерів в кополімері залежить від їх реакційної здатності, концентрації і ступеня перетворення в полімер. У гл. 11.3.3 наведені деякі важливі синтетичні каучуки на основі 1,3-бутадієну, що являють собою кополімери дієнового мономеру з акрилонітрилом (БНК), стиролом (БСК).

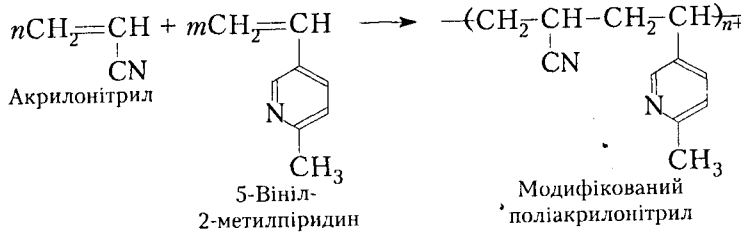
Існує багато кополімерів, технічне застосування яких пов'язане з використанням для їх синтезу того чи іншого мономеру з особливими властивостями. Наприклад, при сумісній полімеризації ізобутилену (97%) та ізопрену (3%) за катіонним механізмом утворюється кополімер бутилкаучуку, який, на відміну від полііізобутилену, здатний вулканізуватися у відповідну гуму:




Здатність до вулканізації забезпечують ненасичені зв'язки ланок ізопрену.

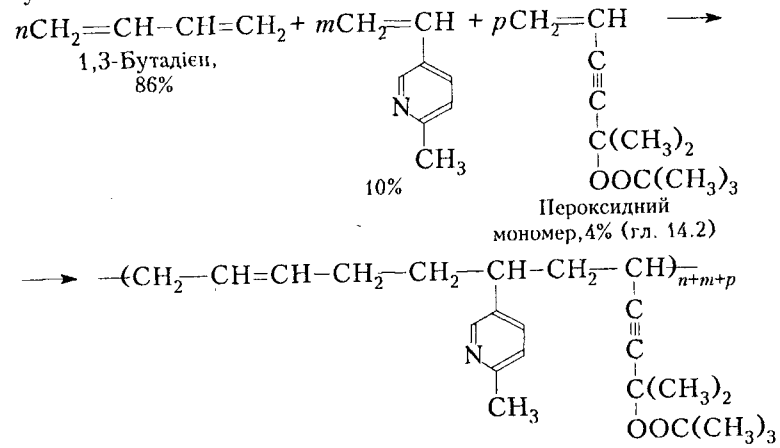
При кополімеризації акрилонітрилу з 5-вініл-2-метилпіридином (5–10%) отримують кополімер, з якого виготовляють модифіковане поліакрилонітрильне волокно нітрон (Росія) або акрилону (США) з підвищеною адгезією до різноманітних матеріалів:



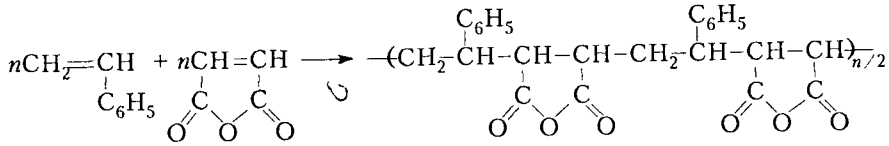



Адгезійні властивості кополімеру забезпечують ланки вінілпіридинового мономеру завдяки атому азоту.

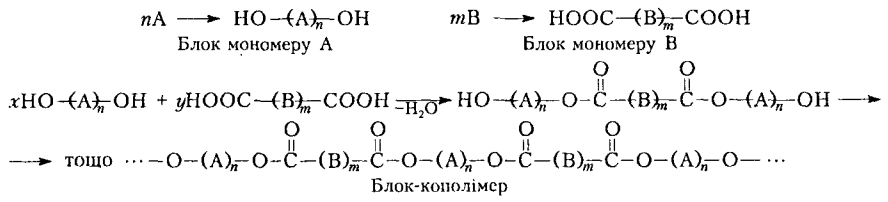
Якщо для утворення кополімеру використовувати суміш трьох мономерів, кожний з яких несе певне функціональне призначення, їх властивості та сфери застосування значно розширюються. Наприклад, у процесі кополімеризації 1,3-бутадієну, 5-вініл-2-метилпіридину та пероксидного мономеру диметил(вінілацетиленіл)метил-*трет*-бутилпероксиду (гл. 14.2) синтезовано пероксидний бутадієнпіридиновий каучук (латекс) з високими еластичністю (ланки дивінілу) та адгезією (ланки вінілпіридинового мономеру), а також зі здатністю до безсірчаної самовулканізації (ланки пероксидного мономеру):



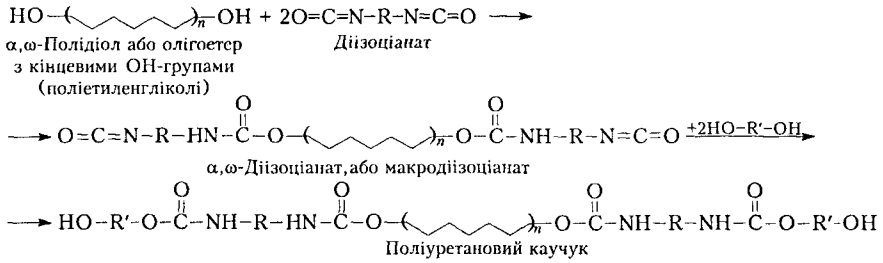

**2. Одержання альтернатних кополімерів** найкраще ілюструє приклад стиромалю, у структурі якого почергово розміщені ланки малеїнового ангідриду і стиролу:



**3. Блок-кополімери** синтезують шляхом сполучення певних блоків олігомерного типу, які складаються з ланок лише одного мономеру. Для цього використовують різні методи полімеризації, серед яких найзручніші поліконденсація і ступінчаста полімеризація. Кожний блок повинен мати кінцеві функціональні групи, а їх склад, молекулярна маса і кількість регулюються на стадії синтезу:

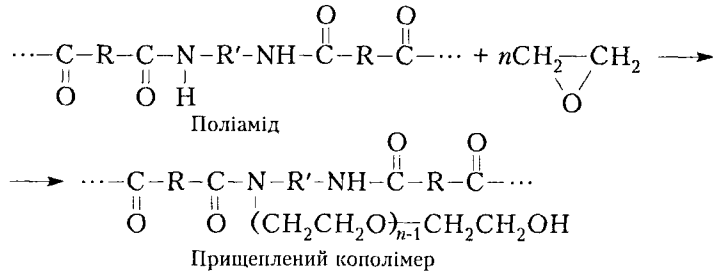



Часто при використанні блока одного мономеру його сполучають з біфункціональною низькомолекулярною сполукою, в результаті чого утворюється "старий" блок з новими кінцевими функціональними групами. Далі такі "нові" блоки взаємодіють з іншими сполуками або блоками й утворюють блок-кополімери. Таким методом, наприклад, синтезують поліуретановий каучук. При цьому спочатку блок одного мономеру на зразок α,ω-полідіолу (тетраметиленгліколю або гексаметиленгліколю) або олігоетер на зразок поліетиленгліколів (триетиленгліколю або тетраетиленгліколю) з кінцевими гідроксильними групами взаємодіє з діізоціанатом на зразок гексаметилендіізоціанату або 2,4-толуїлендіізоціанату (гл. 22.7(4)). У результаті виникає відповідний блок з кінцевими ізоціанатними групами, які забезпечують подальшу його взаємодію з іншими блоками різної будови з утворенням кінцевого поліуретанового каучуку:

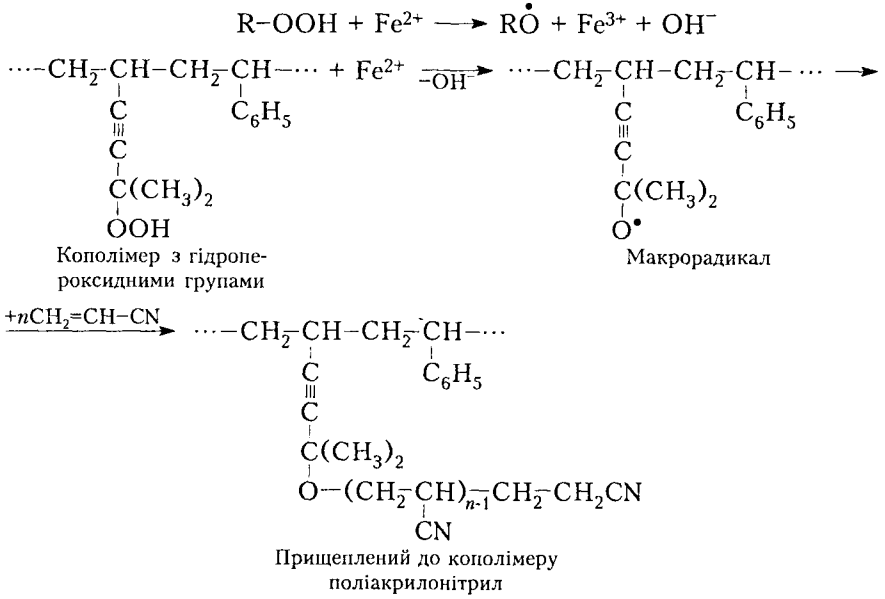



**4. Прищеплені кополімери** синтезують також різними методами. Наприклад, при взаємодії функціональних груп (амідних) основного макроланцюга (поліаміду) з мономером іншої природи (етиленоксидом) утворюється відповідний кополімер прищепленого до поліаміду поліетиленоксиду з поліпшеною гідрофільністю (водорозчинністю):





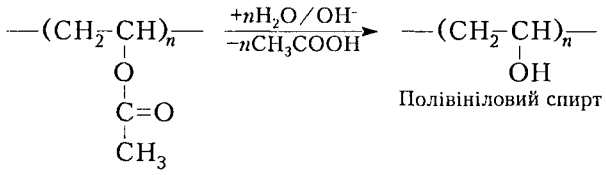

Часто для синтезу прищеплених кополімерів використовують процес радикальної полімеризації. При дії солей Fe (II) як відновників на кополімер стиролу і диметил(вінілацетиленіл)метилгідропероксиду, чи 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іну, $CH_2$=CH–C≡C–C($CH_3$)$_2$–OOH відбувається окисно-відновна реакція з утворенням макрорадикала, який ініціює реакцію прищеплення до такого кополімеру акрилонітрилу або іншого вінільного мономеру:




Процес прищеплення полімерів до основного макроланцюга дозволяє докорінним чином змінювати такі властивості високомолекулярних сполук, як міцність, еластичність, розчинність, суміщення з іншими полімерами, реакційна здатність тощо.

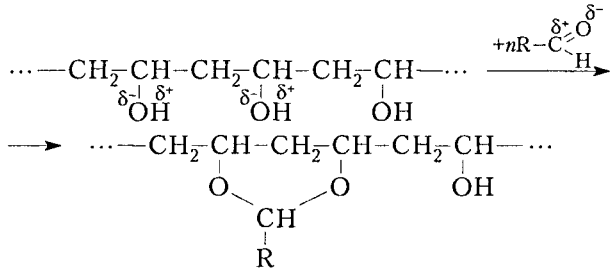
## 39.3. Полімераналогічні перетворення

Функціональні групи, які містяться в макроланцюгу полімеру, за реакційною здатністю не відрізняються від тих, що знаходяться в низькомолекулярних сполуках. Тому при дії на полімери низькомолекулярними речовинами відбуваються відомі реакції, які були розглянуті в попередніх розділах. Такі реакції називаються *полімераналогічними перетвореннями* і використовуються для модифікації синтетичних і природних високомолекулярних сполук. Наприклад, полівініловий спирт одержують лише методом гідролізу полівінілацетату (гл. 14.2):




Полівінілацетат — Полівініловий спирт

У свою чергу, полівініловий спирт реагує з альдегідами з утворенням циклічних поліацеталів, які широко застосовуються як плівкоутворювачі, адгезиви, добавки до композиційних полімерних матеріалів тощо:



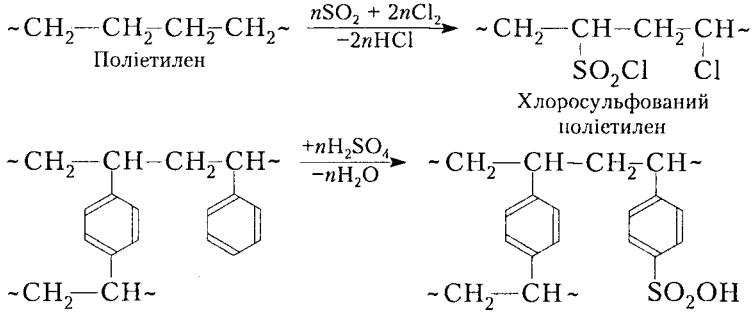

Полівінілацеталь

При R = H утворюються полівінілформаль, при R = $CH_3$ – полівінілетаналь, при R = $C_3H_7$ – полівінілбутираль тощо.

Особливістю реакцій полімераналогічних перетворень полімерів є суттєве зменшення їх швидкостей порівняно з аналогічними процесами для низькомолекулярних сполук, що пояснюється значними розмірами реагуючих молекул, їх певною конформацією і проведенням реакції здебільшого у середовищах з підвищеною в'язкістю. Все це утруднює доступ низькомолекулярних реагентів до реакційних центрів.

До полімераналогічних перетворень відносяться процеси хімічної модифікації целюлози (гл. 25.3(1–4)), хлоросульфування поліетилену для надання йому здатності до самовулканізації, нітрування і сульфування полістиролу та кополімеру стиролу з дивінілбензолом для одержання іонообмінних смол, гідрування каучуків для збільшення їх стійкості до окиснення, особливо до озонування тощо:






Поліетилен — Хлоросульфований поліетилен

Кополімер стиролу з дивінілбензолом — Катіонітна іонообмінна смола (водень сульфогрупи заміщується катіонами металів)

## Список рекомендованої літератури


1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: В 2 кн.– М.; Л: Химия, 1969–1970.– Т.1– 663 с.; Т.2.– 824 с.
2. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии: В 2 ч.– М.: Мир, 1978.– Ч.1.– 842 с.; Ч.2.– 888 с.
3. Терней А. Современная органическая химия: В 2 ч.– М.: Мир, 1981.– Т.1.– 678 с.; Т.2.– 651 с.
4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия.– М.: Мир, 1974.– 1132 с.
5. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т.– М.: Мир, 1987–1988.– Т.1.– 381 с.; Т.2.– 504 с.; Т.3.– 459 с.; Т.4.– 468 с.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии.– Л.: Химия, 1991.– 560 с.
7. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.– М.: Высш. шк., 1981.– 592 с.
8. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.– М.: Химия, 1991.– 447 с.
9. Дрюк В.Г., Малиновский М.С. Курс органической химии.– К.: Высш. шк., 1987.– 400 с.
10. Ганущак М.І., Кириченко В.І., Клим М.І., Обушак М.Д., Венгржановский В.А. Будова і реакційна здатність органічних сполук.– К.: НМК ВО, 1992.– 216 с.
11. Нейланд О.Я. Органическая химия.– М.: Высш. шк., 1990.– 751 с.
12. Домбровский А.В., Найдан В.М. Органічна хімія.– К.: Вища шк., 1992.– 503 с.
13. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь.– М.: Высш. шк., 1977.– 280 с.
14. Киприанов А.И. Введение в злектронную теорию органических соединений.– К.: Наук. Думка., 1965.– 179 с.
15. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию.– М.: Наука, 1979.– 243 с.
16. Потапов В.М. Стереохимия.– М.: Химия, 1988.– 463 с.
17. Ковтуненко В.О. Загальна стереохімія. – К.: ЗАТ "Нефтес", 2001.– 340 с.




## Абетковий покажчик


Аглікон 525
Адамантан 115, 569, 576, 589
Аденін 813
Азин 775
Азини 373
  – альдазини 373
  – кетазини 373
Азиридин 774
Азобензол 57, 122, 648
Азостан 442
2,2′-Азоізобутиронітрил 441
Азокомпонента 679
Азоксибензол 648
Азол 774
Азолідин 774
Азометан 441
Азометини 372, 668, 721
Азосполуки 374, 423, 441, 672, 679
Азулен 602
Акридин 807
Акрилати 409, 410
Акрилонітрил 228, 253, 265, 276, 409, 831
Акрихін 808
Акролеїн 68, 85, 265, 328, 337, 339, 362, 386, 506, 797
Активація карбоксильної групи 491
Активований комплекс 151, 292, 367
Аланілгліцин 493
Аланіни 479, 480
Ален 255, 258
Алізарин 768
Алілбромід 198, 251
Аліліденхлорид 305
Алілхлорид 253, 305, 337
Алкадієни 254
  – ізольовані 254
  – кумульовані (аленові) 254
  – спряжені (кон'юговані) 254
Алкани 203
Алканоли 309
Алкансульфонілхлориди 449
Алкантіоли 443
Алкантриоли 336
Алкени 229
Алкеноли 326
Алкіламіни 432
Алкілнітрити 481
Алкілхлоросульфіт 283, 294
Алкілюючі агенти 245, 284, 503
Алкіни 268
Алкіноли 326
Алкоголі *див.* Спирти
Алкоголяти 314, 317, 332, 338
Алкоксисилани 555
*D*-Алоза 509
Альдегідаміаки 372
Альдегіди 361
  – акриловий *див.* Акролеїн
  – ароматичні 712
  – бензойний 668, 712
  – бурштиновий 389
  – бутиратний 362, 364
  – β-гідроксибутиратний 377
  – β-гідроксипропіоновий 386
  – гліколевий 335, 495
  – гліцериновий 109, 337, 339, 508
  – ізобутиратний 362, 364
  – кротоновий 265, 362, 377, 386, 805
  – малоновий 389
  – мурашиний 256, 362, 381, 385,
  – оцтовий 248, 274, 320, 362, 385
  – піваліновий *див.* Альдегід триметилоцтовий
  – піровиноградний 389
  – пропаргіловий 362
  – пропіоновий 249, 303, 362
  – саліциловий 707, 717
  – *п*-толілоцтовий 712, 716
  – толуїлові 117, 712, 737
  – тригідроксиметилоцтовий 381
  – триметилоцтовий 380
  – фенілоцтовий 712
  – α-хлоропропіоновий 382
  – цинамоновий (коричний) 712, 719
Альдегідокетони 389
Альдегідокислоти 494
Альдіміни 372, 481
Альдогексози 519
Альдози 508
Альдокетени 387
Альдоксими 373
Альдолі 377, 378

Альдопентози 519
*D*-Альтроза 509
*D*-Алюлоза 510
Алюмінійорганічні сполуки 549
Амбідентні нуклеофіли 295, 296
Аміди кислот
– адипінової 437
– бензойної 731
– карбонатної 470
– оцтової 388
– сульфанілової 671
Амідопірин 794
Амілени *див.* Пентени
Аміллітій 543
Амілнатрій 543
Амілоза 532
Амілоїд 534
Амілопектин 533
Аміни 423, 429
– аліфатичні 429
– ароматичні 662
– вторинні 429
– діаміни 436
– жирно-ароматичні 662
– первинні 429
– третинні 114, 429
*п*-Аміноазобензол 680
Аміноальдегіди 451
Аміноантипірин 794
*п*-Аміногідразобензол 745
5-Аміно-3,6-диметил-3-хлорогептаналь 198
4-Аміно-4-метил-2-пентанон 372
1-Аміно-2-нафтол 761
4-Аміно-1-нафтол 761
Амінонітрили 481
2-Амінопіридин 802
Аміноспирти 451
*м*-Амінофенол 706, 734
2-Амінохінолін 806
Анабазин 803
Анальгін 795
Ангідриди 403
– бензойний 731
– бурштиновий (сукцинангідрид) 418
– малеїновий 265, 415, 422, 619, 778
– 3,6-*екзо*-оксо-1,2,3,6-тетрагідрофталевий 778
– оцтовий 168, 388, 404
– 1,2,3,6-тетрагідрофталевий 265
– фталевий 734, 736, 738, 752, 765, 768, 790
Анестезин 735
Анізидин 808
Анізол 678, 691, 700
Анілін 173, 623, 625, 636, 638, 789
Аніони
– алілу 85, 132
– аміду 403
– ацетонілу 133
– бутоксиду 160
– *трет*-бутоксиду 160, 318
– вінілу 132
– гідриду 144, 351
– діазо 676
– сполуту 391
– етинілу 132
– етоксиду 377
– карбоксилату 144, 380, 398, 729
– метилу 132
– нітрилу 296
– семіхінону 708
– сульфонаміду 658
– *п*-толуолсульфонату (тозилату) 659
– трифлуорометоксиду 161
– трихлорометоксиду 318
– феноляту 161, 690, 701, 705
– циклопентадієнілу 134, 602, 604
– циклопропенілію 604
– ціаніду 295
Аніон-радикал 141, 604, 826
Аніса-сполуки 119
Антипірин 794
9,10-Антрахінон 765, 767
Антрацен 752, 764
Анулени 603
Арабініт 340
*D*-Арабіноза 340, 509, 519, 522
Арени 595
Ароматизація нафти 585, 607
Ароматичність 595, 601
Аспірин 733
Атом вуглецю
– вторинний 205
– вузловий 568, 775
– гібридизація 45
– первинний 205
– третинний 205
– хіральний 98, 114



– четвертинний 205
Ауксохромні групи 173, 174, 681
Ацеталі 275, 330, 370
Ацетальдегід *див.* Альдегід оцтовий
Ацетальдегідамоніак 372
Ацетальдіміни 372
Ацетальдоксим 373
Ацетамід 402
Ацетатне волокно 536
N-Ацетиланілін (ацетанілід) 665, 667, 671
Ацетилацетон 389, 390
Ацетилацетонати 31
N-Ацетилгліцин 484
Ацетилен 48, 212, 256, 268
Ацетиленіди 270, 278, 542
Ацетиленілхлорид 305
Ацетилентетрахлорид 302
β-Ацетиліндол 789
N-Ацетилкарбамід 474
2-Ацетил-5-метилфенол 694
4-Ацетил-3-метилфенол 694
1-Ацетилнафтален 758
2-Ацетилнафтален (метилнафтилкетон) 758
α-Ацетилпірол 783, 784
N-Ацетилпірол 783
2-Ацетилтіофен 780
*п*-Ацетилфенетидин 667
*п*-Ацетилфенол 700
2-Ацетилфуран 778
Ацетилхлорид 399
Ацетон 248, 261, 385, 410, 687
Ацетонілацетон 389
Ацетоноксим 373
Ацетонціангідрин 410
Ацетофенон 713
Ацидофобні властивості 777, 783
Ацилалі 276, 330
Ацилгалогеніди 399
Ацили кислот (оксоалкіли) 319, 395
Ацилнітрен 431
Ацилоїн 579
Ацилоїнова конденсація 579
Ацилоксигрупи 395
Ацилпероксиди 359
Ацилюючі агенти 400, 404, 503, 713

Бар'єр обертання 125
Барвники
– азо 681
– арилметанові 752
– бриль'янтовий зелений 751
– індиго 790, 791
– конго червоний 682
– кристалічний фіолетовий 751
– малахітовий зелений 750
– метиловий оранжевий 682
– синій *Вюрстера* 141
Бензальацетон 719
Бензальдегід 173, 710, 712, 740
Бензальдоксим 718
Бензамід 731
1,2-Бензантрацен 771
Бензвален 597
Бензен *див.* Бензол
Бензидин 683, 745
Бензиламін 653, 737
N-Бензиліденанілін 668
N-Бензиліден-*п*-толуїдин 721
Бензиліденхлорид 631, 713, 747
Бензилідинхлорид 631, 727
Бензилметилкетон 713
Бензилметилфенілфосфін 115
Бензилнітрил 740
Бензилоксикарбонілхлорид 472, 491
Бензилтриметиламоній 625
N-Бензилфталімід 736
Бензилхлорид 631, 740, 746
Бензилхлороформіат 472, 491
Бензімідазол 793
Бензоїлхлорид 728
Бензоїн 720
Бензоїнова конденсація 719
Бензоксазол 793
Бензол 69, 277, 415, 595
– будова 595, 599
– валентні ізомери 44, 596
– утворення π-комплекса 610
– утворення σ-комплекса 610, 632, 644, 652, 656
Бензолдіазонійгідросульфат 686
Бензолсульфонамід 658
Бензолсульфонат натрію 657
Бензолсульфондихлорамід (дихлорамін Б) 658
Бензолсульфонілхлорид 658
Бензолсульфонхлорамід (хлорамін Б) 658
Бензонітрил 647, 661
Бензотіазол 793

Бензофенон 141, 233, 713, 746
Бензохінони 704, 708, 723, 754
1,2-Бензпірен 772
Бетаїни 484
Білий стрептоцид 671
Білки 487
– класифікація 488
– методи синтезу 490
– структура 489
1,1′-Бінафтил 772
4,4′-Біс(диметиламіно)бензофенон 751
4,4′-Біс(диметиламіно)трифенілметан 750
Біурет 474
Біфеніл 677, 742, 743
Біциклоалкани 568, 576, 591
1,1′-Біциклопентадієніліден 568
1,1′-Біциклопроніл 568
Біциклопропілметан 568
Боран 548
Борнан 591
Борнеол 592, 593
Борнілацетат 592
Борнілхлорид 592
Боорганічні сполуки 547
Бродіння 312, 527
Бромілхлорид 659
*п*-Броманіліни 669
*п*-Бромацетанілід 669
Бромацетон 382
Брометан 241, 282, 299
Брометин 279
Бромистий *трет*-бутил 219, 289
Бромистий ізобутил 219
Бромобензол 641
*п*-Бромобензолсульфонат 288
1-Бромобутан 282
2-Бромобутан 103
1-Бромо-2-бутен 305
2-Бромо-2-бутен 122
3-Бромо-2,3-диметилпентан 300
4-Бромо-2,3-динітротолуол 650
Бромойодохлорометан 114
2-Бромо-4-метилбутан 282
1-Бромо-2-метил-3,4-дихлоробензол 631
2-Бромо-4-метил-3-нітропентан 424
α-Бромонафталін 756
4-Бромо-2-нітротолуол 650
3-Бромоніридин 800
1-Бромопропан 96, 244
2-Бромопропан 96, 241
3-Бромопропаналь 387
1-Бромо-1-пропен 305
3-Бромо-1-пропін 305
N-Бромосукцинімід 251
2-Бромотіофен (α-бромотіофен) 780
*п*-Бромотолуол 639, 650
9-Бромофенантрен 770
*о*-Бромофенілбромометан 765
1-Бромо-2-фенілетан 300
1-Бромо-3-фенілпропан 631
*о*-Бромофлуоробензол 767
Бромоформ 100, 282
2-Бромофуран (α-бромофуран) 778
1-Бромо-1-хлоретан 90, 91
Бромоциклопентан 582
1,2-Бутадієн 255, 278
1,3-Бутадієн 69, 254, 255, 259, 437
1,3-Бутадіїн 268
Бутан 204
Бутаналь 253, 362
1-Бутанамін 430
Бутандіаль 389
1,4-Бутандіамін 436
1,2-Бутандіол 330
1,4-Бутандіол 256, 330, 335, 477
2,3-Бутандіол 247
2,3-Бутандіон 389
1-Бутанол 253, 310, 738
2-Бутанол 310, 313
Бутанон 362
1,2,3,4-Бутантетраол 339
1-Бутен 84, 230, 300, 301, 436
2-Бутен 90, 230, 236, 247, 256, 300, 415, 436
2-Бутеналь 362, 377, 386
2-Бутенілбромід 305
1-Бутен-3-ін 257
3-Бутен-2-ол 327
3-Бутен-2-он 362, 386
Бутиламін 430
*трет*-Бутиламін 425
*втор*-Бутилбензол 614
*н*-Бутилбензол 614
*трет*-Бутилбензол 613
*н*-Бутилбромід 282
*трет*-Бутилбромід 291
α-Бутиленгліколь *див.* 1,2-Бутандіол
γ-Бутиленгліколь *див.* 1,4-Бутандіол
Бутилени *див.* Бутени



*трет*-Бутилетилен 85
N-*трет*-Бутилкарбамід 474
Бутиллітій 298, 543
*трет*-Бутиллітій 375
Бутилметилкетон 504
*трет*-Бутилметилкетон 334
5-*трет*-Бутил-4-метилфенантрен 120
2-*трет*-Бутилнафталін 758
*трет*-Бутилпероксиметилкарбонат 360
*трет*-Бутилсульфат 347
Бутилфенілкетон 715
*п*-*трет*-Бутилфенол 699
*трет*-Бутилфлуорид 282
*трет*-Бутилхлорид 299, 758
*трет*-Бутилхлороформіат 472
1-Бутин 268, 278
2-Бутин 268, 278
2-Бутин-1,4-діол 256, 276, 782
γ-Бутиролактам 486
γ-Бутиролактон 461
*трет*-Бутоксиіодид 219
*трет*-Бутоксикарбонілхлорид 472, 491
*трет*-Бутоксихлорид 219

Валероїлхлорид 715
δ-Валеролактам 486
Валін 480, 488
Вальденівське обернення 466
Високомолекулярні сполуки *див.* Полімери
Відновлення
– *за Кіжнером* 373
– *за Клемменсеном* 366, 715
– *за Розенмундом* 717
Вінілацетат 275, 327, 820
Вінілацетилен 257, 277
Вініленхлорид 305
Вініліденхлорид 305, 306
N-Вінілкарбазол 792
Вінілмагнійбромід 308, 540
Вінілметанол 327
Вінілметилкетон 362, 386
5-Вініл-2-метилпіридин 797, 831
2-Вінілпіридин 803
N-Вінілпіролідон 785
Вінілхлорид 68, 81, 252, 273, 305, 306
4-Вініл-1-циклогексен 265
Вінілциклопентан 586
Вінілциклопропан 570
Вінільні мономери 275
Віскозне волокно 535
Вітаміни
– $A_1$ 594
– $K_1$ 761
– PP 803
Віцинальні похідні 237, 270
*Воля* розщеплення 512
Вуглеводи 507
Вуглеводневі залишки 110, 206, 230, 269, 606
Вуглеводні
– аліфатичні *див.* алкани
– аліциклічні *див.* циклоалкани
– ароматичні *див.* арени
– ацетиленові *див.* алкіни
– стиленові *див.* алкени
Вулканізація 267

Галактит 340
*D*-Галактоза 340, 509
Галогенангідриди *див.* Ацилгалогеніди
Галогенарени 631
Галогеногідрини 337, 350
Галогенопохідні алканів 281
Галоформи 382
Галоформне розщеплення 382
Галохромія 749
*Ганча* синтез 798
*Гаттермана* синтез альдегідів 716
Гексагеліцен 119
1,5-Гексадієн (діаліл) 255
2,3-Гексадієн 254
1,5-Гексадіїн 268
Гексаетилдисилазан 555
Гексакарбоніл хрому 553
Гексаметилбензол 609
Гексаметилдисилоксан 555
Гексаметилендіамін 437
1,6-Гексаметилендіізоціанат 477
Гексаметилентетрамін 385
Гексаметилциклотрисилоксан 558
Гексан 93, 204, 270, 607
1,6-Гександіол 321
2,5-Гександіон 389
Гексафлуоретан 214
Гексахлоробензол 642
Гексахлороциклогексан (гексахлоран) 583, 618
Гексацен 770

3-Гексин 181
Гексити 340
Гексози 508
Гектан 204
Гем 786
Геміналні похідні 270
Гептан 204
Гераніол 329
Гетероциклічні сполуки 773
Гібридизація атомних орбіталей 45
– *-sp* 48
– *-sp*$^2$ 47
– *-sp*$^3$ 45
Гідразобензол 648, 744
Гідразони 373
Гідробензамід 718
*n*-Гідроксиазобензол 680
9-Гідроксиакридин 807
Гідроксиальдегіди 451, 508
Гідроксиаміни 372
Гідроксиацетон 93
Гідроксиацетофенони 694, 700
3-Гідроксибутаналь 377
4-Гідрокси-2-гексанон 380
Гідроксигідрохінон (1,2,4-бензотриол) 708, 709
Гідроксиди тетралкіламонію 435
Гідроксид піридинію 799
Гідроксид циклопропілтриметиламонію 587
Гідроксикетони 451, 508
2-Гідроксиметил-2-нітро-1,3-пропандіол 428
4-Гідрокси-4-метил-2-пентанон 378
α-Гідроксиметилпірол 785
*o*-Гідроксиметилфенол 700
Гідроксинітрили 375, 501
2-Гідроксипіридин 802
2-Гідроксихінолін 806
2-Гідрокси-3-хлоробутилціанід 198
Гідропероксиди
– алілу 248, 363
– *трет*-амілу 358
– бензойної кислоти (бензоїлу) 721, 731
– *трет*-бутилу 137, 224, 329, 357, 358
– стилу 357, 545
– ізопропілбензолу (кумолу) 253, 357, 619, 686
– ізопропілу 223
– пропілу 223
Гідросульфат анілінію 666, 670, 674
Гідрохінон (1,4-бензолдіол) 704, 706
Глікоген 534
Глікозиди 520, 525
Глікозидний гідроксил 512
Гліколат 484
Гліколяти 486
Гліколі 329
Гліколяти 31, 332
Гліоксаль 389, 495, 596, 619, 795
Гліцерати 338
Гліцериди 336, 412
Гліцерин (гліцерол) 253, 328, 336, 738
Гліцилаланін 492
Гліцин 480, 492
Глюкоза 340
*D*-Глюкопіраноза 512
Глюцит 340, 519
Гомологічна різниця 203
Гомологічний ряд 192
Граничні структури *див.* Резонансні структури
Гуанідин 470, 475
Гуанін 813
*D*-Гулоза 509

Двойста реакційна здатність 500, 502
*Дебнера – Міллера* синтез 805
Дегідробензол 637, 767
Декагідрохінолін 806
Декалін 576, 580, 760
Декан 204
Декстрини 533
1-Децен (α-Децилен) 230
Дибензальацетон 719
1,2,5,6-Дибензантрацен 771
Дибензоїл 720
Дибензолхром 550
Диборан 548
1,2-Диброметан 127, 237, 240, 302
1,2-Диброметен 273
Диброметин 279
1,4-Дибромобензол (*n*-дибромобензол) 631
2,6-Дибромобензохінон 697
2,3-Дибромобутан 239
1,4-Дибромо-2-бутен 262
3,4-Дибромо-1-бутен 262
1,4-Дибромо-1,4-дигідронафталін 756



2,5-Дибромодигідрофуран 778
3,5-Дибромопіридин 800
1,3-Дибромопропан 582
2,4-Дибромофенол 695
1,2-Дибромоциклобутан 587
*транс*-1,2-Дибромоциклопентан 586
*транс*-1,2-Дибромоциклопропан 113
Ди-*трет*-бутилкетон 375
2,6-Ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (іонол) 699
Дибутилфталат 738
Дивініл *див.* 1,3-Бутадієн
Дивінілацетилен 277
*n*-Дивінілбензол 606
9,10-Дигідроакридин 807
9,10-Дигідроантрацен 765
9,10-Дигідро-9,10-дихлорантрацен 767
Дигідроксиацетон 339, 508, 510
*n,n'*-Дигідроксибіфеніл 705
2,2-(*n,n'*-Дигідроксидифеніл)пропан 692
*n,n'*-Дигідрокситрифенілметан 721
1,4-Дигідронафталін 755
2,6-Дигідронафталін 761
1,4-Дигідропіридин 775, 802
2,3-Дигідротіофен 781
2,5-Дигідротіофен 781
9,10-Дигідрофенантрен 770
1,2-Дигідрохінолін 804
2,2'-Дийодобіфеніл 746
2,2-Дийодопропан 302
Дикарбонільні сполуки 388
Дикетен 388, 497
Дикетони 383, 389
Дикетопіперазини 486
Диметиламін 430
*n*-Диметиламіноазобензол 680
1-(N,N-Диметиламіно)пропан 430
N,N-Диметиланілін 666, 668, 680
N,N-Диметилацетамід 434
Диметилацетилен *див.* 2-Бутин
Диметилацетиленілметанол 327
1,2-Диметилбензол 595
*o,o'*-Диметилбіфеніл 769
2,3-Диметил-1,3-бутадієн 255
2,3-Диметил-2,3-бутандіол *див.* Пінакон
3,3-Диметил-2-бутанол 325
Диметил(вінілацетиленіл)метанол 327, 328, 358
Диметил(вінілацетиленіл)метил-*трет*-бутилпероксид 329, 358, 831
Диметил(вінілацетиленіл)метилгідропероксид 833
2,5-Диметилгексан 607
Диметилгліоксим 390
N,N-Диметилгліцин 484
Диметилдикетопіперазин 486
Диметилдихлоросилан 555
Диметилдіетилсилан 555
Диметилдіетоксисилан 555
4,4-Диметил-1,3-діоксан 257
Диметиленкарбамід 475
Диметилетилметан 192
Диметилетилметанол 311
Диметилкарбонат 472
Диметилкеталь 371
Диметилкетон 198, 362
2,2-Диметил-4-нітробутан 424
2,3-Диметилоксиран 349
Диметилолкарбамід 475
2,3-Диметилпентан 207
2,3-Диметил-2-пентен 300
3,4-Диметил-2-пентен 300
2,5-Диметилпіперазин 486
2,5-Диметилпіразин 811
3,5-Диметилпіразол 793
Диметилпіридини (лутидини) 796
2,2-Диметилпропан 203
2,2-Диметил-1-пропанол 310
Диметилпропіламін 430
Диметилпропілметан 207
Диметилсиландіол 555
Диметилсульфат 536, 691
Диметилсульфід 445
Диметилсульфоксид 446, 447
Диметилсульфон 446
Диметилтерефталат 739
N,N-Диметилформамід 425
Диметилфосфініт 563
Диметилфульвен 588
1,2-Диметилциклобутан 571
1,6-Диметил-1,3-циклогексадієн 586
1,4-Диметилциклогексан 574
1,2-Диметилциклопропан 123
1,4-Диметокси-2,3-динітробензол 650
1,4-Диметокси-2,5-динітробензол 650
Диметоксидипропоксисилан 555
Диметоксидихлоросилан 555
1,4-Диметокси-2-нітробензол 650
2,2-Диметоксипропан 371

Динітрат етиленгліколю 332
*Динітрат целюлози* 535
Динітрилацетилен 761
2,4-Динітроанілін 651
Динітробензоли 643, 645, 647, 664
4,4′-Динітробіфеніл 744
2,3-Динітрометоксибензол 649
3,4-Динітрометоксибензол 649
1,5-Динітронафталін 756
1,8-Динітронафталін 756
2,5-Динітронафталін 764
2,8-Динітронафталін 764
1,6-Динітро-2-нафтол 763
2,4-Динітро-1-нафтол 762
2,3-Динітрофенол 629
2,4-Динітрофенол 628, 691
2,5-Динітрофенол 629
3,4-Динітрофенол 629
2,4-Динітрохлоробензол 637
Дипептиди 490, 492, 493
Дипірилметан 785
Дипольний момент 168
Дипропаргіл *див.* 1,5-Гексадіїн
Дисахариди 518, 528
– відновлюючі 528
– невідновлюючі 528, 531
Дисилан 555
Дисульфан 658
Дитерпени 589
Дитіокарбамати 471, 478
Дифеніламін 662, 665, 792
*n*-Дифенілбензол 742
Дифеніл 742, 746
1,1-Дифенілетен 234
1,2-Дифенілетен 742
Дифенілкетон 713
Дифенілметан 742, 746
Дифенілметанол (бензгідрол) 718
1-Дифенілметилен-4-трифенілметил-2,5-циклогексадієн 748
Дифенілолпропан 692, 699, 829
1,3-Дифенілпропан 742
Дифенілсульфон 656
*o*-Дифлуоробензол 633
Дифлуородихлорометан 304
Дифракційні методи аналізу 169
– електронографія 169
– нейтронографія 169
– рентгенографія 169
2,2′-Дифуроїл 779
*Дихлорацетилен* 642
1,1-Дихлоретан 302, 305
1,2-Дихлоретан 252, 302, 305
Дихлоретин 305
*o*-Дихлоробензол 632
*n*-Дихлоробензол 632
1,4-Дихлоро-2-бутен 258, 264, 437
3,4-Дихлоро-1-бутен 258
Дихлорокарбен 282, 301, 587, 717
Дихлорометан 302
α,α′-Дихлоропіролл 783
1,2-Дихлоропропан 237
2,2-Дихлоропропан 100, 273, 371
3,3-Дихлоро-1-пропен 305
Дихлоросилан 555
2,4-Дихлоротолуол 808
2,4-Дихлорофенол 695
1,3-Дихлороциклобутан 100
1,1-Дихлороциклопропан 582
1,2-Дихлороциклопропан 571
Дихлофос 563
Дициклогексилкарбодіімід 477, 491
Дициклопентадієнілферум *див.* Фероцен
Диціан 19
1,1′-Диціано-1,1′-диметилазоетан 441
Діаграми АО
– контурні електронної густини 40, 49
– орбітальні (полярні) 38, 49
– схеми граничних поверхонь 39
– схеми масиву точок 39, 48
Діазоалкани 438
Діазоамінобензол (триазен) 680
Діазогідроксид (діазогідрат) 434, 675
Діазокомпонента 679
Діазометан 438, 692
Діазопропан 440
Діазосполуки 423, 438, 672
Діазотати 672, 675
Діазотуючі агенти (реагенти) 673
Діаксіальна взаємодія 575
Діальдегіди 389
2,4′-Діамінобіфеніл 745
4,4′-Діамінобіфеніл 744
2,2′-Діаміно-6,6′-диметилбіфеніл 744
*n,n′*-Діамінодифеніламін 745
4,5-Діамінопіримідин 812
Діацетат етиленгліколю 333
Діацетил 389, 596



Діацетилен 268
Діетиламінотрифлуорид сірки 321
N,N-Діетиланілін (діетилфеніламін) 662
Діетилацеталь ацетальдегіду 370
*м*-Діетилбензол 616
Діетилборойодид 548
Діетиленгліколь 333
Діетиленгліколькарбамат 478
Діетиленгліколькарбонат 472, 473, 498
Діетилкеталь ацетону 371
Діетилмалонат 419
Діетилмеркурій 541
Діетилметилфосфіноксид 562
Діетилнікель 552
Діетилоксалат 498
Діетилсульфат 343
Діетилсульфід 446
1,2-Діетилферроцен 554
Діетилфосфін 539, 560
1,2-Діетилциклобутан 570
Діетилциклогексани 570
Діетилцинк 539
Дієнофіли 264
Діізопропеніл 255
*n*-Діізопропілбензол 616
Діізоціанати 477, 827, 832
1,3-Діоксан 348
1,4-Діоксан 334, 348
Діоксандибромід 633
Діоксансульфотриоксид 655
Діоксини 641, 642
Діоксіндол 789
1,3-Діоксолан 348
Додекан 204
Додецилмеркантан 445
*трет*-Додецилмеркантан 823
Донорно-акценторна делокалізація 79
Дульцит 340
Дурол (дурен) 606

Ейкозан 204
Екзальтація рефракції 259
Електронегативність 64, 538
Електронна густина (хмара) 34
Електрофуг 146
Елементи симетрії
– вісь 100
– дзеркально-поворотна вісь 100
– площина 99
– точка (центр) 99
Елементорганічні сполуки 537
– аренові 550, 553
– π-комплексні (*d*-орбітальні) 538, 550
– неперехідних елементів 537
– перехідних елементів 537, 550
– ценові 550, 553
Енамін 374
Енгідразин 524
Енергетична діаграма 152, 216, 243, 263, 291, 293, 611, 645
Енергія
– активації (ентальпії) 151, 216
– дисоціації 60, 213
– зв'язку 59
– іонізації 55, 187, 213, 235
– резонансу (спряження) 259, 600, 755, 766, 769
Еноли 274, 390
Ентальпія активації 152
Ентропія активації 152
Епімеризація 523
Епісульфід етилену 447
Епісульфіди (циклічні сульфіди) 447
Епіхлоргідрин 351, 692, 829
2,3-Епоксибутан 348
Епоксидне кільце (оксиранове) 348, 352
Епоксиетан 348
Епоксипропан 348
Еритрит 340
*D*-Еритроза 340, 509, 519
Еритрулоза 510
Естери
– адипінової кислоти дістиловий 321
– ацетоцтовий 497
– малоновий 418
– натрійацетоцтовий 499, 502
– натріймалоновий 419
– саліцилової кислоти метиловий 733
– щавлевогліцериновий 328
Етан 46, 204, 212
Етаналь 362
Етанамін 430
1,2-Етандитіол 443
Етандіаль 389
1,2-Етандіамін 436
Етандіол 330

Етанімін 57, 431
Етанол 245, 252, 310, 325
Етаноламін 356
Етанолмеркурійхлорид 83
Етансульфонілхлорид 221, 450
Етантіол 443
Етен 230, 236
Етенаміни 67
Етенол 327
Етери 341
– бензилетиловий 639
– бутилвінілоий 275, 327
– *втор*-бутилметиловий 342
– вінілетиловий 307
– вінілметиловий 85
– вінілпропіловий 345
– диметиловий 323, 342, 345
– 2,2′-дихлородіетиловий 352
– діалкілові 341, 774
– дістиловий 342, 345
– дістиловий етиленгліколю 332
– діізопропіловий 344
– етилізопропіловий 342
– етилметиловий 93, 198, 323, 342
– етилпропіловий 342
– етилфеніловий 692
– ізопропенілметиловий 261
– краун 349, 350, 355, 356
– макроциклічні 349
– метилфеніловий 691
– циклічні 348
Етиламін 430
Етилат натрію 323
N-Етилацетамід 433
Етилацетат 381, 388, 390, 498
Етилацетилен *див.* 1-Бутин
Етилбензоат 711, 728, 731
Етилбензол 182, 252, 615
Етилбензолсульфонат 659
Етилбромід 282, 293
3-Етил-2,5-диметилгексан 208
Етилдиметоксихлоросилан 555
Етилдіазогідрат 434
Етилен 47, 69, 192, 230, 235, 250, 299
Етиленбромід 302
Етиленгліколь 246, 252, 330, 335, 739, 828
Етилендіамін 436
Етиленімін 774
Етиленоксид 349, 774
Етиленсульфід 447
Етиленхлорогідрин 240, 252, 321, 335
Етиленціангідрин 409
Етилетансульфонат 450
Етилідентрифенілфосфоран 562
Етилізобутилізопропілметиламоній-хлорид 114
Етилізопропіламін 431
Етилізопропілкетон 275
7-Етил-4-ізопропіл-2-метил-5-пропіл-декан 208
Етилізоціанат 476
Етилйодид 282
Етиллітій 540
Етилмагнійбромід 545
Етилмагнійхлорид 298, 313, 539
Етилмеркантан 443
Етилметансульфонат 447
2-(N-етил,N-метиламіно)бутан 430
1-Етил-2-метилбензол 606
2-Етил-3-метил-1-бутен 300
Етилметилкетон 362, 441
5-Етил-2-метилпіридин 797
1-Етил-2-метил-4-пропілбензол 606
Етилнатрій 347
Етилнітрат 319, 646
Етилнітрен 435
Етилоксикарбонілхлорид 491
4-Етилоктан 207
Етилортоформіат 371
Етилпропіонат 402
Етилтіоацетат 445
Етилтіоетан 446
2-Етилтіофен 780
Етилтозилат 659
Етилфеноли 693
Етилформіат 87, 498
Етилхлороформіат 440, 491, 728
3-Етилциклогексен 567
Етин 268
Етиніленхлорид 305
Етинілметанол 327
Етинілхлорид 305
Етоксиетан 342
2-Етоксиетанол (етилцелозольв) 332
Етоксипропани 342
Ефекти
– індукційний 71
– мезомерний 68, 77
– надспряження (гіперкон'югації) 83, 88
– орто- 647, 649
– поля 71
– полярний 72
Ефективні заряди 73

Жири 412

Замісники 111
– електроноакцепторні (II роду) 621
– електронодонорні (I роду) 620
Зарин 563
Захист
– альдегідної групи 370, 520
– аміногрупи 491
– гідроксильної групи 459
– карбоксильної групи 459, 491
Зворотний каталіз *Зелінського* 582
Зв'язок 27
– аксіальний 573
– багатоцентровий 552
– "банановий" 581
– водневий 32, 490, 697
– гідрофобний 490
– глікозидний 528, 531
– дативний 551
– делокалізований 67, 598
– дисульфідний 490
– довжина 57
– донорно-акцепторний 30
– екваторіальний 573
– індекс вільної валентності 69
– іонний (гетерополярний) 27, 490
– ковалентний (гомополярний) 28, 57
– координаційний 31
– локалізований 67
– одинарний 46
– пептидний 487
– подвійний 46
– поляризовність 64
– полярність 64
– порядок 69
– потрійний 47
– просторова напрямленість 62
– семіполярний (напівполярний) 31, 425
– ступінь іонності 65, 538
– δ- 50
– π- 47
– σ- 46
Зміщення (зсув)
– батохромне 172
– гідридне 441, 613
– гіпсохромне 172
– метидне 441
– хімічне 183, 184
Зоман 563

*D*-Ідоза 509
Ізатин (2,3-індоліндіон) 789, 791
Ізобутан 135, 218, 227, 246, 448
Ізобутиламін 430
Ізобутилен 230, 244, 250, 299, 410, 699
Ізобутилметилкетон 275
Ізобутилхлорид 282
Ізоелектрична точка 484
Ізолейцин 488
Ізомери
– *амфі*- 753
– *ана*- 753
– аномери 513
– *анти*- 676, 722
– атропоізомери 744
– діастереоізомери 106
– енантіомери (оптичні антиподи) 97, 239, 247
– епімери 514
– *еритро*- 463, 465
– *мета*- 604
– *орто*- 604
– *пара*- 604
– *періо*- 753
– *син*- 676, 722
– *транс*- 63, 273
– *трео*- 463, 465
– *цис*- 63, 273
Ізомеризація *Курсанова* 693, 699
Ізомерія 87, 92
– аномерія 513
– атропоізомерія 116, 744
– геометрична (діастереоізомерія) 92, 120, 442, 676
– динамічна *див.* Таутомерія
– енантіомерія (оптична) 92, 96, 203
– конформаційна (поворотна) 92, 124

– статична 92
– стереоізомерія 92
– структурна 92
Ізонікотингідразид 803
Ізонітрили 296
Ізооктан 227, 246
Ізопентан 256
Ізопрен 255, 256, 257, 266
4-Ізопропеніл-1-метил-1-циклогексен 589
Ізопропенілхлорид 305
Ізопропілацетилен 268
Ізопропілбензол 357, 604, 614
Ізопропіліденйодид 302
1-Ізопропіл-3-метилбензол 606
4-Ізопропіл-2-метилгексан 208
Ізопропілметилкетон 362
4-Ізопропіл-1-метилциклогексан 589
1-Ізопропіл-2-метилциклопентан 570
Ізопропілхлорид 282
Ізофорон 378
Ізохінолін 775, 804
Ізоціанати 431, 471, 475, 734
Імідазол (1,3-діазол) 793, 795
Імід *о*-сульфонаміду бензойної кислоти 659
Інверсія молекул 114
Індикан 791
β-Індоксил (3-оксіндол) 789
Індол (α,β-бензпірол) 775, 787
Інсулін 491
Інтермедіати (проміжні частинки) 128
Іонол 699, 705
Іон-радикал 140, 346

Йодид триметилсульфонію 446
Йодид триметилфеніламонію 663
Йодистий триметиламоній *див.* Триметиламоніййодид
Йодобензол 640, 677
*п*-Йодотолуол 639
Йодотрифлуорометан 284

Камфен 592, 593
Камфора 593
Каніфоль 593
Канонічні структури *див.* Резонансні структури
Канцерогенні сполуки 772
Капролактам 483
Капрон 487
Каран 591
Карбазол 787, 792
Карбамати 473
Карбамід (сечовина) 470, 472, 473
Карбаніон 78, 132
Карбени 134, 441
Карбін 278
Карбінол 311
Карбінольні основи 750
Карбітоли 355
Карбовакси 355
Карбодіімід 471, 477
Карбокатіон 78, 83, 129
Карбонілдифлуорид 472
Карбонілмонохлорид 470
Карбонільна компонента 376, 380
Карбофос 563
Карени 591
Каротини 593
Каталіз
– кислотний 367, 376
– основний 367, 376, 505
Каталізатори *Фріделя – Крафтса* 613
Каталізатори *Циглера – Натта* 266
Катіони
– алілу 130, 262, 308
– амонію 30, 162, 433
– анілінію 663
– ацилію 401, 714
– бензилу 130, 240, 639
– бензолдіазонію 681
– бромонію 237
– бутилу 227
– *трет*-бутилу 129, 244, 245, 289
– гідроксиметилу 635
– гідросульфонію 655
– гуанідину 475
– ди-*трет*-бутилметилу 84
– 2,4-динітробензолдіазонію 681
– діазонію 672
– етилдіазонію 435
– етилу 129
– ізопропілу 84, 614
– метанонію 130
– *п*-метилбензилу 84
– метилдіазонію 440
– метилу 129
– метоксиметилу 131





– *п*-нітробензолдіазонію 681
– нітрозонію 434, 643, 674, 702
– нітронію 643
– оксонію 30, 244
– 1-пропенілу 131
– пропілу 614
– сульфонію 162
– 2,4,6-тринітробензолдіазонію 681
– трифенілметилу 131
– фосфонію 162
– циклогептатрієнілу (тропілію) 602, 604
– циклопентадієнілу 610
– циклопропенілію 602, 604
Катіон-радикал 141, 604, 744
Каучуки
– бутадієннітрильний 267
– бутадієновий 266
– бутадієнстирольний 267
– бутилкаучук 251, 830
– етиленпропіленовий 250, 252
– ізопреновий 266
– натуральний 266
– силіційорганічний (силіконовий) 559
– уретановий 832
– хлоропреновий 266
Квантові числа 33
Кватерфеніл 743
Кетазини 373
Кеталі 371
Кетальдегіди 524
Кетени 387, 497
Кетили 141
Кетогексози 519
Кетози 508
Кетокетени 387
Кетоксими 373
Кетони 361
– аліфатичні 361
– ароматичні 712
– *Міхлера* 715
Кетонітрили 387
Кислоти 155, 393
– абієтинова 593
– адипінова 415, 417, 421, 584, 828
– акрилова 32, 408, 455
– альдарові 521
– альдегідо- 451, 495
– альдонові 521
– аміно- 451, 479
– амінобарбітурова 812
– *о*-амінобензойна 734
– *п*-амінобензойна 735
– 4-амінобутанова 480
– γ-амінобутиратна 480
– δ-аміновалеріанова 486
– 4-аміно-2-гідроксибензойна (ПАСК) 734
– 2-аміно-3-гідроксипропанова 480
– α-аміно-β-гідроксипропіонова 480
– ω-амінокапронова 487
– амінооцтова 480
– α-амінопропанова 480
– α-амінопропіонова 480
– α-амінопропіонова 480
– α-амінопропіонова 480
– ω-амінокапронова (ε-амінокапронова) 483, 487
– 2-аміно-3-метилбутанова 480
– 2-аміно-4-метилпентанова 480
– 2-аміно-2-метилпропанова 480
– амінооцтова 480
– 2-амінопропанова 480
– 3-амінопропанова 188, 480
– α-амінопропіонова 109, 480
– β-амінопропіонова 480
– *п*-аміносаліцилова (ПАСК) 733
– антранілова 734, 790
– ароматичні 726
– ацетилендикарбонова 415
– ацетилсаліцилова 733
– ацетогідроксамова 426
– ацетондикарбонова 495
– ацетоцтова 495, 497
– барбітурова 809
– *о*-бензоїлбензойна 765
– бензойна (бензолкарбонова) 248, 619, 726, 729, 732
– 4,4′-біфенілдикарбонова 742
– *Бренстеда – Лоурі* 156, 159, 162
– бромобурштинова 416
– 2-бромобутанова 109
– β-бромобутиратна 452
– γ-бромобутиратна 452
– 2-бромопропанова 451
– α-бромопропіонова 453, 454
– β-бромопропіонова 411
– бромопротокатехова 736
– бром'яблучна 106

– бурштинова 415, 416, 421
– бутандіова 415
– бутанова 394
– бутендіова 415
– 2-бутенова 408
– 3-бутенова 408
– бутиндіова 415
– 2-бутинова 279, 408
– бутиратна 394
– валеріанова 161, 394
– винна 107, 112, 457, 463
– *мезо*-винна 107, 112
– виноградна 463, 464
– вінілоцтова 393, 408
– вугільна (карбонатна) 469
– галова (3,4,5-тригідроксибензойна) 709, 736
– галогенозаміщені 451
– гексадеканова 394
– 2,4-гексадієнова 408
– гександіова 415
– гексанова 394
– гептанова 394
– гідрокси- 451
– *п*-гідроксибензойна 735
– γ-гідроксибутиратна 457
– α-гідроксиізобутиратна 406, 410
– 5-гідрокси-2-метилгексанова 198
– 2-гідроксипропанова 310
– 3-гідроксипропанова 457
– α-гідроксипропіонова 455, 457
– β-гідроксипропіонова 409, 453, 455
– гліколева 335, 457, 461, 495
– гліоксилова (гліоксалева) 335, 461, 495
– гліцеринова 339
– глутарова 415
– глюкарова 521
– глюконова 521, 523
– глюкуронова 521
– декандіова 415
– 2,3-дибромобутандіова 465
– 2,3-дигідроксибутандіова 457, 463
– 2,3-дигідроксипропанова 412
– 2,2-диметилпропанова 161
– 2,4-динітробензойна 630
– 3,5-динітробензойна 630
– 6,6′-динітробіфенілдикарбонова (6,6′-динітродифенова) 117
– дипропілборна 548
– дитіокарбамінова 478
– 2,2′-дифенова 770
– 2,4-дихлоробензойна 808
– дихлороцтова 405, 494
– діалкілфосфінова 562
– 2,6-діаміногексанова 480
– додеканова 394
– елаїдинова 408
– енантова 394
– етандіова 415
– етанова 394
– етилдитіокарбонатна 478
– етилендіамінотетроцтова 486
– етиліденмалонова 418
– етилсульфатна 245
– жовчні 594
– жорсткі 165
– ізобутиратна 99, 394
– ізокротонова 408, 411
– ізонікотинова 803
– ізофталева (1,3-бензолдикарбонова) 726
– ізоціанова 471
– йодоцтова 453
– капронова 394
– карбамінова 470
– карболова 685
– кето- 451, 482, 494, 495
– кетобурштинова 495
– β-кетобутиратна 495
– β-кетоглутарова 495
– *D*-2-кетоглюконова 523
– кетомалонова 495
– α-кетопропіонова 495
– коркова 415
– кротонова 408, 410, 418
– лауринова 394
– лівопімарова 593
– ліноленова 408, 413, 414
– ліноленова 413, 414
– *Льюїса* 163
– малеїнова 121, 415, 421
– малональдегідна 495
– малонова 415, 416, 482
– мальтобіонова 529
– мезоксалева 339, 495
– меркаптооцтова (меркаптостанова) 443
– метакрилова 408, 410
– метанова 394
– 2-метаноїлбутандіова 495



– 2-метилпропанова 394
– 2-метилпропенова 408
– 2-метил-2-флуоропропанова 451
– 2-метил-3-хлоропропанова 451
– *о*-метоксибензойна 729
– мигдальна (α-гідроксифенілова) 467, 740
– *R*-молочна 109, 111, 462
– *S*-молочна (м'ясомолочна) 109, 111
– мурашина 383, 394
– м'які 165
– надбензойна 248, 359, 731
– надмурашина 248
– надоцтова 351
– нікотинова (3-піридинкарбонова) 802, 803
– *м*-нітробензойна 732
– *о*-нітробензойна 729
– 4-нітробензойна 630
– нітролові 427
– нітропові 426
– оксо- 494
– 2-оксобутандіова 495
– 3-оксобутанова 495
– 2-оксостанова 495
– 3-оксопентандіова 495
– оксопропандіова 495
– 2-оксопропанова 495
– 3-оксопропанова 495
– *цис-цис*-9,12-октадекадієнова 408
– октадеканова 394
– 9-октадеценова 408
– 9-октадецинова 408
– октандіова 415
– олеїнова 408, 413
– орселінова (2,4-дигідрокси-6-метилбензолкарбонова) 735
– оцтова (ацетатна) 320, 383, 394
– руберитранова 768
– пальмітинова 394
– парамигдальна 740
– пентандіова 415
– пентанова 161, 394
– пероксибензойна (надбензойна) 248, 359
– пероксиоцтова (надоцтова) 359
– піколінова (2-піридинкарбонова) 803
– пікринова 161, 651, 698
– пімелінова 734
– 2,5-піразиндикарбонова 811
– піровиноградна 461, 495
– піромелітова 739
– пірослизова (2-фуранкарбонова) 776
– пропандіова 415
– пропанова 394
– пропенова 408
– пропінова 408
– проп'іолова 408
– проп'іонова 383, 394
– протокатехова (3,4-дигідроксибензолдикарбонова) 735
– псевдосечова 812
– саліцилова (*о*-гідроксибензойна) 729, 732
– сахарна 521, 777
– себацинова 415
– сечова 812
– синтетичні жирні (СЖК) 394
– смоляні 593
– сорбінова 408
– спряжена 156
– стеаринова 394
– стеаролова 408
– стифнінова 707
– сульфанілова 670
– тартронова 339
– терефталева (1,4-бензолдикарбонова) 726, 736
– тетролова 408
– тини 159
– тіофосфінові 563
– тіофосфонові 563
– *о*-толуїлова (о-метилбензолкарбонова) 729
– *п*-толуїлова (п-метилбензолкарбонова) 726
– триметилоцтова 393
– 2,4,6-триметилпіридин-3,5-дикарбонова 798
– трифлуороцтова 452
– трихлороцтова 405, 407, 451
– уронові 521
– 9-фенантренкарбонова 769
– α-феніл-*о*-аміноцинамонова 769
– N-фенілантранілова 807
– фенілборна 688
– 2-фенілбутанова (α-фенілбутиратна) 726

– *о*-фенілгліцинкарбонова 790
– α-феніл-*о*-нітроцинамонова 769
– фенілоцтова (фенілетанова) 726, 740, 769
– формілбурштинова 495
– формілмурашина 495
– формілоцтова 495
– фосфіністі 560
– фосфінові 560
– фосфітні 560
– фосфоністі 560
– фосфонові 560
– фталамінова 735
– фталева (1,2-бензолдикарбонова) 726, 736, 790
– фумарова 118, 121,415, 416, 421
– фурилакрилова 779
– хінна 723
– хінолінова (2,3-піридиндикарбонова) 806
– ω-хлоралканові 453
– хлоробурштинова 467
– 4-хлоробутанова 451
– α-хлоробутиратна 405
– β-хлоробутиратна 405
– γ-хлоробутиратна 405
– хлоровугільна 470
– α-хлоропропіонова 452
– β-хлоропропіонова 453
– хлороцтова 405, 416, 451, 453, 790
– холева 594
– цинамонова (3-фенілпропенова) 711, 719, 726, 740
– ціанова 470, 475
– ціаноцтова 416
– ціанурова 476
– щавлева (оксалатна) 328, 335, 339, 412, 416
– щавлевооцтова 495
– яблучна 416, 457, 467
Кислотно-основні спряжені пари 156
*Кіліані – Фішера* синтез 519
*Кляйзена* естерова конденсація (складноефірна) 497
*Кляйзена – Шмідта* конденсація 719
Кобальтоцен 553
Колаген 489
Колоксилін 535
Компланарність орбіталей 77
Комплекси
– з переносом заряду 237, 241, 262, 274, 609, 652, 708
– *Йоцича* 270
– поляризований 612, 615
Конфігурація 88
– абсолютна 108
– дигональна (лінійна) 47
– необернена 290
– обернена 290
– пірамідальна 62
– плоска (тригональна) 46
– тетраедрична 46, 62, 88
Конформація 88
– загальмована (антиперипланарна) 124, 127
– затінена (синперипланарна) 124, 127
– циклоалканів 573
– частково загальмована (скошена, *гош-*, або синклінальна) 127, 575
– частково затінена (антикліпальна) 127
Конформери 88
– ванни 573
– крісла 573
– твіст 573
Кореляційні діаграми 52, 54, 55, 56, 79, 142
Коронен 772
Кофеїн 813
Крезоли 629, 639, 685, 699
Крекінг 224
– каталітичний 226
– термічний 225
Кротилбромід 305
Крохмаль 532
Ксантогенати 471, 477, 535
Ксиленоли 685
Ксиліт 340
*D*-Ксилоза 340, 509
Ксилоли (ксилени) 604, 607, 736
*D*-Ксилулоза 510
Кубан 569
Кумарон 787
Кумол (кумен) 253, 604, 615

Лавсан 739
Лактами 486
Лактиди 460
Лактоза 530





Лейкоосновні 750
Лейцин 480, 488
Лізин 480, 488
*D*-Ліксоза 509
Лімонен 589
Ліналоол 329
Літійдіалкілкупрати 210
Літійорганічні сполуки 210, 543

Магнійорганічні сполуки 542
Макрокарбаніон 825
Макрокарбокатіон 824
Макроланцюг 814
Макрорадикал 822
Мальтоза 528, 533
*D*-Манноза 509, 523
Мас-спектрометрія 188
Мезитилен 379, 604, 611
Мезомерія 88
*Мейєрвейна* конденсація 677
Ментан 589, 590
Ментол 590
Меркаптани 443
Меркаптиди 444
2-Меркаптоетанол 447
Метакрилонітрил 410
Метакролеїн 410
Металоцени 550
Метан 46, 192, 204
Метаназобензол 374
Метаналь 57, 362
Метанамін 430
Метанол (карбінол) 57, 310, 325
Метансульфенамід 450
Метансульфенілхлорид 450
Метансульфінамід 450
Метансульфінілбромід 450
Метансульфонамід 447
Метансульфонат 288
Метансульфонілхлорид 447
Метантіол 57, 443
Метилакрилат 280, 409
Метилален *див.* 1,2-Бутадієн
Метиламін 163, 430
N-Метиламінометан 430
Метиламінометилсульфоксид 115
1-(N-Метиламіно)пропан 430
2-(N-Метиламіно)пропан 430
N-Метиланілін (метилфеніламін) 662
Метилацетат 87, 93
N-Метил-N-ацетиланілін 665
Метилацетилен 268, 271
Метилбензоат 730
2-Метилбіцикло[3.3.0]октан 568
Метилбородихлорид 548
Метилбромід 298
2-Метил-1,3-бутадієн (ізопрен) 255
2-Метилбутан 203, 207
2-Метил-2-бутанол 314
3-Метил-2-бутанол 233
3-Метил-2-бутанон 362
2-Метилбутантіол 443
2-Метил-1-бутен (γ-аміден) 230, 324
2-Метил-2-бутен (β-ізоаміден) 230, 233, 236, 324, 358
3-Метилбутен-1 (α-ізоаміден) 230, 324
2-Метил-3-бутен-2-ол 257
3-Метил-1-бутин 268
2-Метил-3-бутин-2-ол 257, 276, 327
Метилвінілметанол 327
Метилвінілхлорометан 95
3-Метилгексан 114, 203
2-Метил-5-гексен-3-ін-2-ол 327
4-Метил-4-гептанол 314
Метилгліоксаль 596
N-Метилгліцин 484
Метил-α-*D*-глюкоза 521, 525
4-Метил-2,6-*ди-трет*-бутилфенол *див.* Іонол
Метилдіазогідрат 439
Метилдіетилбутилметан 207
Метиленгліколь 384
2-Метилен-6,6-диметилбіцикло[3.1.1]-гептан 591
Метиленкарбамід 475
Метиленова компонента 376, 380
Метилентрифенілфосфоран 233
Метиленхлорид 302, 746
Метиленциклобутан 570, 585
Метилетансульфенат 450
Метилетансульфінат 450
Метилетил-*втор*-бутиламін 430
Метилетилен 192
Метилетилетилен 192
Метилетилметан 207
Метилетилсилан 555
Метилетилсульфід 445
Метилідинхлорид 302
Метилізобутилбромометан 282

Метилізобутилхлорометан 282
Метилізопропіламін 430
Метилізопропілацетилен 274
Метилізопропілсульфід 445
Метилізоціанат 476
Метилйодид 323
Метилкарбамід 439
Метиллітій 539
Метилмагнійбромід 539
Метилмагніййодид 540
Метилмеркантан 443
Метилметакрилат 410, 412
Метилметан 192
Метилметанол (метилкарбінол) 311
2-Метил-2-метокси-1-пропанол 354
2-Метил-3-метокси-2-пропанол 354, 355
Метилнатрій 298, 539
1-Метилнафталін 753
2-Метилнафталін 761
2-Метил-1-нафтилфенілкетон 771
Метил-α-нафтилфенілсилан 114
2-Метил-1,4-нафтохінон 725, 761
3-Метил-5-нітрогексан 424
2-Метил-1-нітропропан 424
4-Метил-2-нітрофенол 629
2-Метилоксетан 349
2-Метилоксиран 349
2-Метилоксолан 349
2-Метилпентан 93
2-Метил-2-пентанол 320, 547
2-Метил-2-пентен 320
4-Метил-2-пентен 363
4-Метил-3-пентен-2-он 378
2-Метил-3-пентин-2-ол 279
2-Метилпіридин (α-піколін) 796
3-Метилпіридин (β-піколін) 796
N-Метилпіридиній йодид 800
2-Метилпіридиній йодид 800
α-Метилпірол 783
N-Метилпірол 783
2-Метилпропаналь 362
2-Метил-1-пропанамін 430
2-Метил-1,2-пропандіол 330
2-Метил-1-пропанол 310
2-Метил-2-пропанол 310
2-Метил-2-пропантіол 444
Метилпропаргілкетон 362
2-Метилпропен-1 *див.* Ізобутилен
Метилпропіламін 430
N-Метил-N-пропіланілін 662
Метилпропілкетон 314, 362
Метилпропілсульфід 445
1-Метил-2-пропілциклобутан 570
1-Метил-2-пропілциклопентан 570
Метилпропіонат 402
Метилсилантриол 555
Метилстирилкетон 719
Метилтіостан 445
Метилтіометан 445
1-Метилтіопропан 445
2-Метилтіопропан 445
α-Метилтриметиленоксид 349
Метилуретан 439
Метилфенілкетон 608, 713, 727
3-Метил-1-фенілпіразолон-5 794
Метилфенілсульфід 703
Метилфенілхлорометан (α-хлоретилбензол) 634
Метилфосфін 560
2-Метилхінолін 805
N-Метилхінолінійодид 806
Метилхлорид 282
1-Метил-2-хлоробензол 631
2-Метил-2-хлоробутан 322
4-Метил-4′-хлорогідразобензол 746
2-Метил-4-хлоропентан 282
2-Метил-1-хлоропропан 233, 282
Метилхлороформіат 360, 471, 473
1-Метил-2-хлороциклопентан 567
1-Метил-2-хлороциклопропан 124, 571
Метилцелозольв 355
Метилциклогексан 574, 580
Метилциклопентан 567
Метилциклопропан 93, 570
Метилціанат 476
Метинон 725, 761
Метіонін 488
Методи
– *Бергіуса* 209
– *Буво – Блана* 311
– *Ван Слайка* 485
– ВЗ 42, 598
– *Гофмана* 430
– діазометод *Несмєянова* 541, 677
– карбідний 269
– *Коновалова* 219, 647
– кумольний 687
– *Лебєдєва* 256



– ЛКАО 51, 599
– МО 50, 598
– *Ньюленда, Карозерса* 257
– *Реппе* 256
– *Родіонова* 482
– розділення рацематів 468
– *Ружички* 579
– *Фарберова, Нємцова* 257
– *Фішера – Тропша* 209
– *Хелля – Фольгарда – Зелінського* 452
– *Хюккеля* 599
– *Чугаєва – Церевітінова* 545
– *Штреккера – Зелінського* 481
*n*-Метокси-*o*-амінодифеніламін 745
*n*-Метоксиацетофенон 700
2-Метоксибутан 342
*n*-Метоксигідразобензол 745
2-Метоксигідрохінон 725
2-Метокси-6,9-дихлоракридин 808
Метоксиетан 342
Метоксикарбонілхлорид *див.* Метилхлороформіат
Метоксиметан 342
*м*-Метоксинітробензол 649
Механізми реакцій 128, 146, 153, 637
Міоглобін 490
Моделі молекул 89, 90
Моноацетат целюлози 535
Моноацетилферроцен 554
Моноетилсульфат 343, 344
Моноетилферроцен 554
Мономер 250
Монометилолкарбамід 475
Моносахариди 508
Мутаротація (аномеризація) 514

Найлон 437, 785
Нанівацеталі 370
Напруження циклів 571
*Натана – Бейкера* ефект *див.* Ефект надспряження
Натрійорганічні сполуки 543
Нафтален (нафталін) 580, 736, 752
Нафтацен (тетрацен) 770
Нафтени 567
Нафтиламіни 759, 760
Нафтоли 759, 762
1,2-Нафтохінон (β-нафтохінон) 761
1,4-Нафтохінон 723, 754
2,6-Нафтохінон 761
Небензоїдні ароматичні сполуки 602
Незамінимі амінокислоти 488
Незворотний каталіз *Зелінського* 585
Нікотин 803
Нікотирин 803
Нітрени 734
Нітрили (ціаніди) 437, 475
Нітроалкани 423
Нітроаніліни 618, 647, 664, 669, 679
Нітроарени 643
*o*-Нітробензальдегід 769
Нітробензол 616, 622, 626, 643
1-Нітробутан 424
2-Нітробутан 219
Нітроетан 220, 424
Нітрозилбромід 674
Нітрозилсульфат 673
Нітрозилхлорид 673
N-Нітрозоанілін 674
Нітрозобензол 648
N-Нітрозодиметиламін 435
*n*-Нітрозодиметиланілін 668
N-Нітрозоетиламін 434
Нітрозометан 57
Нітрозометиламін 439
N-Нітрозо-N-метиланілін 668
N-Нітрозо-N-метилкарбамід 439
N-Нітрозо-N-метилуретан 439
Нітрозосполуки 423
*n*-Нітрозофенілгідроксиламін 724
Нітрозофеноли 702, 724
Нітрометан 220, 228, 424
Нітронафталени 756, 764
1-Нітро-2-нафтол 763
4-Нітро-1-нафтол 762
3-Нітропіридин 800
4-Нітропіридин 801
4-Нітро-N-піридиноксид 801
α-Нітропірол 784
1-Нітропропан 220, 424
2-Нітропропан 220, 424
3-Нітро-1-пропен 424
2-Нітротіофен 780
Нітротолуоли 627, 643
Нітротрихлорометан 473
*n*-Нітрофеніламід бензойної кислоти 722
*м*-Нітрофенілнітрометан 649

2-(*м*-Нітрофеніл)-1-нітроетан 649
Нітрофеноли 617, 627, 628, 691, 697
2-Нітрофуран 778
Нітрохіноліни 806
Нітрохлоробензоли 637, 640
Новокаїн 735
Номенклатури органічних сполук 192
– раціональна 192, 207
– система *Ганча – Відмана* 348, 774
– систематична (IUPAC) 194, 207
– замісникова 195
– радикально-функціональна (IUPAC) 198
– тривіальна (емпірична) 192
Нонан 204, 211
Норборнан 568
Норсульфазол 658
Нуклеофільна активність 285, 287
Нуклеофуг 286, 287

Озазони 524
Озон 524
Озоніди 249
1,4-Оксазин 808
1,2-Оксазол (ізоксазол) 793
1,3-Оксазол 793
Оксан 349
1,2-Оксатин 808
Оксепан 349
Оксетан 349
9-Оксиакридин (акридон) 807
Оксиди
– гексаметилену 349
– гептаметилену 349
– етилену 248, 314, 349, 352, 353, 692, 710
– ізобутилену 354, 547
– мезитилу 378, 379
– пентаметилену 349
– піридину 801
– пропілену 349, 351
– сим. диметилетилену 349
– тетраметилену 349
– триметилену 349
N-Оксид триметиламіну 31
Оксими 373, 501
– альдоксими 373
– бензальдегіду 122
– кетоксими 373
Оксин 775
Оксирани *див.* Етери діалкілові
α-Оксіндол (2-індолінон) 789
3-Оксобутаналь 389
5-Оксогексаналь 506
Оксокан 349
Оксол 774
Оксолан 349, 744
2-Оксопропаналь 389
1,4,5,8-Октагідро-9,10-антрахінон 765
Октакарбоніл дикобальту 553
Октаметилтрисилоксан 555
Октаметилциклотетрасилоксан 558
Октан 204
2,7-Октандіон 505
Октанове число 227
1,2,3,4,6,7,8,9-Октахлородіоксин 642
Олефіни *див.* Алкени
Олігомери 250
Оптична активність 96
Оптичні антиподи *див.* Ізомери (енантіомери)
Орбіталі
– атомна 34
– вища зайнята ВЗМО 51
– вільна (вакантна) 129
– гібридна 45
– зв'язуюча 50
– молекулярна 34
– несквівалентна 63, 365
– незв'язуюча НЗО 54, 56
– нижча вільна НВМО 51
– розпушуюча 50
Органічні кислоти *див.* Кислоти
Органічні основи 162, 433
– амонієві 162
– оксонієві 162
– сульфонієві 162
– фосфонієві 162
– *n*- 162
– π- 162
Орієнтація
– неузгоджена 762
– узгоджена 762
Основи 155
– жорсткі та м'які 165
– *Льюїса* 163
– піримідинові 810
– пуринові 811



– спряжені 156
– *Шиффа див.* Азометини

Паральдегід 384
Парафіни *див.* Алкани
Параформ 384
Пентадекан 204
1,3-Пентадієн 255
1,4-Пентадієн (вінілаліл) 255
2,3-Пентадієн 116
Пентадієнілмагнійбромід 588
Пентаеритрит (пентаеритрол) 340, 381, 430, 738
Пентакозан 204
Пентаметил-α-*D*-глюкоза 525
Пентан 203, 204
2,4-Пентандіон 389
1-Пентанол 310
2-Пентанон 362
Пентахлорофенол 695
Пентацен 770
Пентацетил-α-*D*-глюкоза 526
1-Пентен (α-аміден) 230
2-Пентен (β-аміден) 230, 249
Пентилбензол 715
1-Пентин 93
2-Пентин 93, 271
4-Пентин-2-он 362
Пентити 339
Пентозани 777
Пентози 508
Пентиди 487
Перегрупування
– амідів за *Гофманом* 431
– *Арбузова* 563
– *Бекмана* 483, 722
– бензидинове 744
– *Вагнера – Мейєрвейна* 325
– пінаколінове 334
– ретропінаколінове 325
– семідинове (напівбензидинове) 745
– *Фріса* 694
Передавач ланцюга 822
Перехідний стан 151
Перилен 752, 772
Пероксиацетилметилкарбонат 360
Пероксиди 357
– *трет*-аміл-*трет*-бутилу 358
– антрацену (*ендо*-) 766
– ацетилу 359
– бензоїлу 359, 731, 821
– *трет*-бутилстилу 358
– ди-*трет*-бутилу 137, 358
– дикумілу 358
– дипропілу 358
Пероксидиметилдикарбонат 360
Пероксидні мономери 358
Пероксиестери 359
– *трет*-бутилпероксибензоат 359
– метилпероксиацетат 359
Пероксикарбонати 360
– пероксиалкілкарбонати 360
– пероксиацилкарбонати 360
– пероксидикарбонати 360
Перфлуоралкани 214
Перхлоротрифеніламін 120
Піколіни 796, 800, 803
Пікрилхлорид 703
Пінаколін (пінаколон) 334
Пінакон (пінакол) 330, 331, 334
Пінан 591
Пінени 591
Піперидин 802
Піперилен 255
Піразин (*n*-діазин) 775, 808, 811
Піразол (1,2-діазол) 793
Піразолідин 793
Піразолін 793
Піразолон 794
Пірамідон 794
4*H*-Піран 775
γ-Піран 513
Піранозна форма 512
Піреп 772
Пиридазин (*о*-діазин) 808
Піридин 796
Піридинійхлорид 799
3-Піридинкарбальдегід 802
N-Піридиноксид 801
Піридинсульфотриоксид 655, 801
2-Піридон 802
Пірилмагнійбромід 783
Піримідин (*м*-діазин) 808, 809
Пірогалол (1,2,3-бензолтриол) 684, 708
Пірокатехін (пірокатехол) 684, 704, 706, 768
Піроксилін 535

Пірол 603, 775
Піролідин 784
2-Піролідон 785
3-Піролін (2,5-дигідропірол) 784
Піролкалій 782
α-Піролкарбальдегід 784
Піромелітовий діангідрид 739
Пірометен 785
Показник кислотності (константа дисоціації) 75, 157
Показник основності 157
Поліакрилонітрил 831
Поліаміди 437, 487, 828
Поліборилбутираль 815
Полібутадієн 266
Полівінілацеталь 834
Полівінілацетат 280, 328, 814, 834
Полівінілкарбазол 792
Полівінілпіролідон 785
Полівінілтриметилсилан 815
Полівінілхлорид 252, 306, 815
Полідиметилсилан 556
Полідиметилсилоксан 556, 558
Полідиметилфосфінборин 815
Полідіетилкарбосилан 556
Поліестери 333, 461
Поліетилен 250, 550, 835
Поліетилен хлоросульфований 835
Поліетиленгліколь 814
Поліетиленгліколькадипінат 829
Поліетиленоксид 355
Поліетилентерефталат 739
Поліен 278
Поліізобутилен 250, 830
Поліізопрен 266
Полікапролактам 487
Полікарбамід 827
Полімераналогічні перетворення 834
Полімери 250, 814
– гетероланцюгові 814
– гомополімери 814
– елементорганічні 815
– ізотактичні 817
– карболанцюгові 814
– кополімери (співполімери) 814, 830
– альтернатні 816, 831
– блок- 816, 832
– прищеплені 816, 832
– статистичні 816
– лінійні 816
– неорганічні 815
– нерегулярні (атактичні) 817
– органічні 815
– природні 818
– регулярні 817
– розгалужені 816
– синдіотактичні 817
– синтетичні 818
– стереорегулярні 817
– тривимірні (сітчасті) 816
– штучні 818
Полімеризація 250, 265, 278
– аніонна 250, 825
– іонно-координаційна (аніонно-координаційна) 826
– катіонна 250, 823
– радикальна 250, 821
– ступінчаста 827
Поліметилакрилат 280
Поліметилметакрилат 412
Поліоксиметилен 384
Поліорганоалюмоксани 815
Поліорганокарбосилани 556
Поліорганосилани 556
Поліорганосилоксани (силікони) 556
Поліпептиди 487
Поліпропілен 250, 253, 818
Полісахариди 508, 518, 532
Полісилоксани 558
Полістирол 814
Політетрафлуоретилен 306
Поліуретани 476
Поліформальдегід 385
Поліфосфонітрилхлорид 815
Поляриметрія 168
Полярографія 169
Порфін 786
Правила
– *Ельтекова – Ерленмейєра* 327
– *Зайцева* 232, 300, 323
– *Кана – Інгольда – Прелога* (старшинства) 108
– *Клечковського* 35
– *Корнблюма* 296
– *Лебєдєва* 236
– *Марковникова* 241
– *Меншуткіна* 319
– октету 28
– орієнтації в реакціях заміщення 620
– бензолу 620, 628
– нафталену 762
– *Ружички* ізопренове 589
– *Хюккеля* 602
– *Хунда* 35
Призман 567
Принципи
– ЖМКО 163, 296, 391, 503
– обернений *Потапова* 112
Пропадієн 255
Пропан 204, 217
Пропаналь 252, 362
Пропандіаль 389
1,2-Пропандіол (α-пропіленгліколь) 330
1,3-Пропандіол (β-пропіленгліколь) 330
1-Пропанол 93, 310, 326, 345
2-Пропанол 252, 310, 326
Пропанон 362
Пропаргілбромід 305
Пропен 230, 236
2-Пропеналь 362, 386
2-(1-Пропеніл)піридин 803
2-Пропен-1-ол 327
Пропіламін 440
Пропілбензол 614, 619
Пропілен 85, 222, 230, 250, 271
Пропіленгліколі *див.* Пропандіоли
Пропіленоксид 349
Пропіллітій 541
Пропілмагніййодид 314
Пропілнатрій 541
2-Пропілпіперидин (коніїн) 803
Пропілхлорид 282
Пропін *див.* Метилацетилен
2-Пропіналь 362
2-Пропінілбромід 305
2-Пропін-1-ол 327
Протеїди 488
Протеїни 488
Псевдокислоти 427
Псевдонітроли 428
Пурин (імідазо[4,5]піримідин) 811
*Пшорра* синтез 769

Радикали 78, 134, 139
– алілу 136, 264
– бензилу 136, 634
– бензоїлу 721
– *трет*-бутоксилу 137
– *трет*-бутилу 135
– вінілу 135
– 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразиду 185
– діазо 676
– іміноксильні 186
– карбени 139
– кінетична стабільність 138
– метилу 136
– оксильні 342
– термодинамічна стабільність 137
– тіїльні (алкілсульфенільні) 445, 823
– фенілу 135, 677
– феноксильні 138, 705
– формілу 135
– циклопентадієнілу 604
– циклопропенілію 604
– π- 135
– σ- 135
Рацемат 98, 247
Рацемізація 98, 467
Реагенти
– атакуючі 142
– електрофільні 78, 143
– нуклеофільні 78, 144
– радикальні 78
Реактиви
– *Гріньяра* 270, 313, 544
– *Майлса* 248
– *Нормана* 308, 540
– *Толленса* 383, 522
– *Чугаєва* 390
– *Швейцера* 534
Реакції
– азосполучення 679
– алкілювання 245, 270, 484, 612, 691
– алкоголізу 402
– альдольної конденсації 377
– амінування 617
– амонолізу 429
– аномального хлорування 250, 306
– арилювання 665
– ацидолізу 347, 402
– ацилювання 167, 319, 484, 694
– *Бальца – Шимана* 677
– бімолекулярні 148
– біуретова 474
– *Блана* 635

– *бромування* 218
– *Бухерера* 759
– *Вагнера* 246
– відновлення 145, 211, 212
– відщеплення (елімінування) 145
– *Вільямсона* 294, 323, 344, 692
– вінілування 276
– *Віттіга – Шелькопфа* 233, 562
– внутрішньомолекулярні (SNi) 293
– *Вюрца* 210, 297
– *Вюрца – Фіттіга* 607, 641, 743
– *Габріеля* 295, 736
– галогенування 214, 237
– *Гаттермана – Зандмейєра* 676
– *Гаттермана – Коха* 715
– гетеролітичні 128
– гідратації 244, 274
– гідроборування 315
– гідрогалогенування 240
– гідродеметилювання 753
– гідроксилювання 246, 617, 687, 802
– гідроксиметилювання 700
– гідролізу 291
– гідроформілювання 363
– гідрування (гідрогенолізу) 209, 212, 233, 236, 272, 311
– гомолітичні 128
– *Гофмана А.* (відщеплення) 435, 587
– *Гофмана А.* (метод) 295, 430
– *Губена – Хеша* 716
– дегалогенування 233
– дегідратації 232, 256, 323, 333
– дегідрогалогенування 233, 270
– дегідроциклізації 769
– дегідрування 222, 231, 255
– дезалкілювання 615, 620
– дезамінування 678
– декарбоксилювання 407, 485
– декарбонілювання 776
– деметилювання 620
– деполімеризації 384
– десульфування 660
– димеризації 265, 277
– диспропорціювання 225, 380
– діазотування 434, 667, 673
– дієнового синтезу 264, 725, 765
– *Дікмана* (естерова конденсація) 577
– *Дільса – Альдера* 264
– другого порядку *див.* бімолекулярні
– епоксидування (оксиранування) 351
– естерифікації 319
– естерової конденсації *Тищенко* 381
– етерифікації 343
– за аніоновим механізмом 637
– заміщення 145, 250, 278, 609
  – електрофільного 146, 611
  – *ipso-* 612, 651
  – нуклеофільного 146, 285, 289, 291, 293, 617
  – радикального 146, 250, 618
– звуження циклу 584
– ізомеризації 145, 278
– йодування 219
– *Канніццаро* 380, 710, 720
– карбонілювання (формілювання) 312, 715
– кислотно-основні 317
– *Кіжнера див.* Відновлення за *Кіжнером*
– кінетичного контролю 152, 263
– *Кневенагеля* 418
– *Кольбе* 295
– *Кольбе – Шмідта* 732
– *Кольбе* (електросинтез) 211
– конденсації 579
– кополімеризації 267
– *Корі – Хауса* 210
– кротонової конденсації 377
– *Кучерова* 274
– лужного сплавлення 660, 686
– *Мейєра В* 296, 647
– *Мейєрвейна – Верлея – Поппдорфа* 368
– металювання 278
– *Міхаеля* приєднання 505
– мономолекулярні 148
– *Несмєянова див.* Методи (діазометод)
– *Нефа* 426
– нітрозування 673
– нітрування 219
– озонування (*Гаррісс*) 249, 619
– окиснення 145, 222, 246, 276
– окисно-відновні 380
– окиснювального дегідрування 256, 321
– оксосинтезу 209, 312, 363
– переамінування 812
– передачі ланцюга 822





– переестерифікації 401, 739
– перициклічні 145
– *Перкіна* 719
– першого порядку *див.* мономолекулярні
– піролізу 269
– поліконденсації 333, 701, 818
– полімеризації 249, 277, 384, 818
– порядок 148
– приєднання 145, 236, 262, 272
  – електрофільного 146, 262, 273
  – нуклеофільного 146, 274
  – радикального 147, 263
– *Прілежаєва* 248, 351
– *Прінса* 257
– протодесилілування 612
– протодесульфування 612
– радикальні 215, 225
– регіоселективні 217
– *Реймера – Тіммана* 717
– рекомбінації (обриву) 226
– *Реформатського* 458
– β-розпаду 225
– розширення циклу 584, 784
– розщеплення 222
– срібного дзеркала 383, 406
– стереоселективні 238
– сульфоокиснення 220
– сульфохлорування 220
– сульфування 655
– теломеризації 453
– термодинамічного контролю 152, 263
– тримолекулярні 148
– *Удріса – Сергєєва* 686
– *Ульмана* 665, 743
– *Фаворського* 256
– *Фінкельштайна* 219, 283, 294, 453
– *Фішера Е* 787
– *Фріделя – Крафтса* 608
– флуорування 214
– формілювання *див.* Реакції карбонілювання
– фосфазо (*Кірсанов*) 562
– фотолізу 139
– *Хелля – Фольгарда – Зелінського* 405
– хлорування 215
– *Хунсдиккера* 283, 407
– циклоолігомеризації 277
– циклоприєднання 145
– *Чічібабіна* 802
– *Шолля* 772
– *Шоттена – Бауманна* 694, 731
Реагуюча молекула *див.* Субстрат
Різити 702
Резонансні структури 44, 673
Резорцин (резорцинол) 706, 752
Рефрактометрія 168
*D*-Рибоза 509, 519
*D*-Рибулоза 510
Рівняння *Шредінгера* 33
Розщеплення оксокислот 502
  – кетонне 502, 504
  – кислотне 502, 504
*Руффа* окиснювальна деградація (розщеплення) 522

Саліцилат натрію 732
Салол 733
Сахариди 507
Сахарин 659
Сахароза 531
Семікарбазид 373
Семікарбазон 374
Серин 480
Сесквітерпени 589
Силазани 555
Силандіоли 555
Силани 555
Силантриоли 555, 558
Силікони 556
Силіційорганічні сполуки 554
Силоксани 555
Синтез-газ 209, 363,
Сірковмісні сполуки 443
*Скраупа* синтез 804
Смоли
  – алкідні 738
  – гліфталеві 738
  – епоксидні 829
  – кам'яновугільна 688
  – карбамідні (сечовино-формальдегідні) 474
  – новолачні 701
  – пентафталеві 738
  – полісилоксанові 559
  – резольні 701
  – фенолоформальдегідні 700

Солі діазонію 672, 675
*D*-Сорбіт 340, 519
*D*-Сорбоза 510
Спектроскопія
– видимої частини спектра 171
– інфрачервона 171, 177
– електронна 170
– електронна для хімічного аналізу (фотоелектронна) 187
– електронного парамагнітного резонансу 185
– емісійна 170
– коливальна 171
– комбінаційного розсіювання 178
– обертальна 171
– протонного магнітного резонансу 182
– ультрафіолетова 171
– фотоелектронна 187
– ядерного магнітного резонансу 182
Спіроалкани 568, 575
Спирти 309
– аліловий 253, 308, 327, 328, 337
– аміловий 311
– *трет*-аміловий 358
– аміловий оптично діяльний 326
– ароматичні 710
– багатоатомні 339
– бензиловий 635, 639, 684, 710
– 3-бромобутиловий 198
– бутиловий 160, 275, 310
– *втор*-бутиловий 310
– *трет*-бутиловий 160, 244, 289, 310
– вініловий 274, 327, 347
– вторинні 309
– двоатомні 309
– етиловий 310
– ізоаміловий 323
– ізобутиловий 310
– ізопропіловий 93, 310
– метиловий 198, 310
– міріциловий 312
– *Назарова* 328
– неопентиловий 310, 322
– одноатомні 309
– пентиловий 310
– первинні 309
– полівінілоловий 280, 328, 834
– пропаргіловий 276, 327, 328
– пропіловий 93, 252, 310, 311
– третинні 309
– триатомні 309
– трифлуорометиловий 161
– *Фаворського* 276
– α-фенілетиловий 710
– β-фенілетиловий 710
– γ-фенілпропіловий 711
– цериловий 311, 312
– цетиловий 312
– циннамілоловий 740
Спряження (мезомерії) види 82
Стероїди 594
Стильбен 742
Стирол (стирен) 252, 300, 604, 615, 711, 741
Стиромаль 815, 831
Стрептоцид білий 658
Субстрат (реактант) 142, 285
Сукцинімід 251
Сульфадимезин 811
Сульфазин 811
Сульфіди 445
Сульфідин 658
Сульфонові кислоти (сульфокислоти) 447, 654
– *м*-анілінсульфонова (метанілова) 671
– *о*-анілінсульфонова 670
– 2-антрахінонсульфонова 768
– 1,3-бензолдисульфонова (*м*-бензолдисульфонова) 654
– бензолсульфонова 612, 616, 654
– 1,3,5-бензолтрисульфонова 657
– 2-бутансульфонова 447
– 4-гідрокси-1,3-бензолдисульфонова 696, 698
– 4-гідрокси-5-бромо-1,3-бензолдисульфонова 696
– етансульфенові 450
– етансульфонова 445, 447
– β-індолсульфонова 789
– метансульфінова 450
– метансульфонова 447
– 2-метил-2-пропансульфонова 448
– 1,5-нафталендисульфонова 758
– нафталенсульфонові 757
– *м*-нітробензолсульфонова 627, 649
– 5-нітро-1-нафталенсульфонова 763
– 8-нітро-1-нафталенсульфонова 763
– 3-піридинсульфонова 800
– α-піролсульфонова 783



– пропен-1-сульфенова 450
– 3-сульфобензойна 732
– 2-тіофенсульфонова 780
– *о*-толуолсульфонова 656
– *п*-толуолсульфонова (*п*-толілсульфокислота) 654, 659
– фенілсульфамінова 670
– *о*-феполосульфонова 698
– *п*-феполосульфонова 698
– 2-фурансульфонова 778
– 8-хінолінсульфонова 806
– *м*-хлоробензолсульфонова 661
Сульфоксиди 446
Сульфолани *див.* Сульфони
Сульфонаміди 449, 658
Сульфонати 288, 449, 657
Сульфони 446, 656, 781
*о*-Сульфонамід бензойної кислоти 659

*D*-Тагатоза 510
*D*-Талоза 509
Таутомерія 92
– імін-енамінна 95
– кето-енольна 33, 94, 499, 506, 689, 707, 790
– лактимно-лактамна (амідно-імідольна) 94, 483, 790, 809
– *аци*-нітро (нітро-ізонітро) 95, 427, 653
– нітрозо-оксимна 94, 724
– цикло-ланцюгова 512
Твердофазний синтез поліпептидів 492
Теобромін 813
Теорії
– електронна кислот і основ *Льюїса* 155
– кислот і основ *Бренстеда – Лоурі* 156
– конформаційного аналізу *Пітцера* 572
– напруження *Байєра* 571
– радикалів 20
– резонансу 43
– структурної будови 22
– типів 20
Терпени 589
Терпеноїди 589
Терпінени 590
*п*-Терфеніл 742
1,1,2,2-Тетраброметан 273
2,3,7,8-Тетрабромоспіро[4.4]нонан 102
2,4,4,6-Тетрабромо-2,5-циклогексадієнон 696
Тетрагідрометинон 725
5,8-Тетрагідро-1,4-нафтохінон 754
1,2,3,4-Тетрагідропіридин 802
Тетрагідротіофен *див.* Тіофан
Тетрагідрофуран 333, 437, 778
1,2,3,4-Тетрагідрохінолін 806
Тетрадекан 204
Тетраетилдиборан 548
Тетраетиламонійгідроксид 435
Тетраетилортокарбонат 473
Тетраетилплюмбум 137, 539, 540
Тетраетилсилан 539
Тетрастоксисилан 557
Тетраконтан 204
Тетралін 580, 760
Тетраметиламоніййодид 430
1,2,4,5-Тетраметилбензол (дурол) 606, 739
*п,п'*,N,N'-Тетраметилдіамінотрифенілметан 721
Тетраметилендіамін 436
Тетраметилетилен 325
Тетраметилетиленгліколь 330
Тетраметилсилан 183, 555
Тетраметилстанум 541
Тетраметоксисилан 555
Тетранітропентаеритрит 340
1,3,5,7-Тетраоксокан 349, 384
Тетратерпени 593
Тетрафлуоретилен 306
Тетрафлуороборат нітронію 644
Тетрафлуорометан 214
1,1,2,2-Тетрахлоретан 306
Тетрахлорид вуглецю 302, 304
Тетрахлоро-1,4-бензохінон 723
1,3,6,8-Тетрахлородіоксин 642
Тетрахлорометан 217, 302
Тетрациклін 771
Тетраціаноетилен 265
Тетрити 339
Тетрози 509
Тефлон 306
Тимін 810
Тимол 590
1,4-Тіазин 808
1,3-Тіазол 793
Тіоетери 445

Тіокарбамід 477
Тіоли 443
Тіоляти *див.* Меркантиди
Тіонафтен (α,β-бензтіофен) 787
Тіофан 781
Тіофандисульфоксид 781
Тіофансульфоксид 781
Тіофен 603, 775, 780
Тіофенол 659, 677
Тозилхлорид 659
*м*-Толіламін 638
*о*-Толіламін 662
*п*-Толіламін 638
*п*-Толіл-*о*′-аміно-*м*′-хлорофеніламін 746
*м*-Толілацетат 694
*п*-Толілдіазонійбромід 672
*п*-Толілкарбальдегід 712
*п*-Толілфенілкетоксими 722
*п*-Толілфенілкетон 722
Толуїдини (толіламіни) 662, 721
Толуол (толуен) 84, 180, 604, 619, 623, 737
Толуолсульфонаміди 659
*п*-Толуолсульфонат 288
*п*-Толуолсульфонілхлорид 491
*п*-Толуолсульфонхлорамід натрію (хлорамін Т) 658
Толухінон 725
*Траубе* синтез 812
Трегалоза 531
*D*-Треоза 509
Треонін 488
1,2,3-Триазол 793
Триаконтан 204
Триацетат гліцерину 338
Триацетат целюлози 535
Триацилоксиборан 406
2,4,6-Триброманілін 669
1,3,5-Трибромобензол 678
2,4,6-Трибромофенол 696
Три-*трет*-бутилметанол 375
Три(гідроксиметил)нітрометан 428
Тридекан 204
Триетилалюміній 541, 550
Триетилбор 315, 541, 548
Триетиленгліколь 334, 352
Триетилсилазан 557
Триетилсиланол 555
Триетилхлоросилан 555
Триетоксиметан 371
Трикарбонілциклопентадієнілманган 550
Трикетоксим флороглюцину 709
Трилон Б 486
Триметилацетоксисилан 557
Триметилбензоли 606
Триметилбісмутин 539
Триметилбор 548
2,2,3-Триметилбутан 228
2,4,5-Триметилгептан 207
N,N,N-Триметилгліцин 484
2,2,4-Триметилпентан *див.* Ізооктан
2,4,6-Триметилпіридин (2,4,6-колідин) 796, 798
Триметилсилазан 555
Триметилсиліламін 555
*п*-Триметилсилілфенол 612
2,4,6-Триметил-1,3,5-триоксан 384
Триметилфосфін 539, 560
Триметилхлоросилан 557
Триметилцелюлоза 536
1,3,5-Триметоксибензол 709
Тринітрат гліцерину 338
Тринітрат целюлози 535
1,3,5-Тринітробензол 645
2,4,6-Тринітротолуол (тротил, тол) 646
2,4,6-Тринітрофенол 161, 637, 691
2,4,6-Тринітрохлоробензол 637
1,3,5-Триоксан 349, 384
1,3,5-Триоксепан 349
Триолеат гліцерину 414
Тripальмітат гліцерину 336
Трипропілалюміній 539, 550
Трипропілбор 315
Трипропілметанол 315
Триптан 228
Триптицен 767
Триптофан 488
4,4′,4″-Трис(диметиламіно)трифенілкарбінол 751
Трис(*п*-диметиламінофеніл)хлорометан 749
Трисилан 555
Тристеарат гліцерину 414
1,1,2-Трифенілетан 742
Трифенілметан 542, 742, 747
Трифенілметанол (трифенілкарбінол) 718, 747, 749
Трифенілметилкалій 542
Трифенілметилхлорид 491
Трифенілметильні інтермедіати 748



Трифенілфосфін 560
Трифенілфосфіноксид 234
Трифенілфосфіт 703
Трифенілхлорометан 748
Трифенілхлоросилан 556
Трифлуорацетилгіпойодит 284
Трихлорацетон 382, 455
1,1,2-Трихлоретан 306
Трихлоретилен 305
1,3,5-Трихлоробензол 618
Трихлорометан 302, 455
Трихлорометилметан 396
2,4,6-Трихлоропіримідин 809
2,3,5-Трихлоропірол 783
1,2,3-Трихлоропропан 338
Трихлоросилан 555
2,4,6-Трихлорофенол 642
Трициклоалкани 569, 576, 587, 589

*Уеланда* інтермедіат (σ-комплекс) 610
Ундекан 204
Урацил 810
Уреїди 470, 474
Уретани 470, 473
Уротропін 385

Фенантрен 752, 768
9,10-Фенантренхінон 770
Фенацетин 667
Фенетилтриметиламоній 625
Фенетол 692
Фенілаланін 163, 488
Феніламід оцтової кислоти 667
Феніламін 662
Фенілацетальдегід 712
Фенілацетат 694
Фенілацетилен 606
Фенілацетонітрил 639
Фенілбензоат 731
Фенілгідразин 373, 718
Фенілгідразон 374, 524, 718
Фенілгідразонійхлорид 679
Фенілгідроксиламін 648, 723
Фенілдихлорофосфін 561
Фенілдіазонійхлорид 667, 672
Фенілендіаміни 663, 706, 724
1-Феніл-1-етанол 710
2-Феніл-1-етанол 710
1-Феніл-1-етанон 713
Феніллітій 556, 641, 728
Фенілмагнійбромід 641, 728
Фенілмагнійхлорид 641
Фенілмеркурійацетат 542
Фенілмеркурійхлорид 542, 677
Фенілнатрій 542, 641
1-Феніл-2-нітроетан 649
Фенілнітрозоанілінній 674
Фенілнітрозогідроксиламін 679
Фенілнітрометан 643, 653
Феніл-*п*-нітрофенілкетоксими 722
3-Феніл-1-пропанол 711
1-Феніл-2-пропанон 713
*транс*-3-Фенілпропеналь 712
Фенілтриметиламоній 624
Феноксидіетилфосфат 704
Фенол 68, 161, 622, 636, 638, 660, 684
Фенолфталеїн 751
Феноляти 660, 690, 691, 732
Ферроцен 118, 550, 553, 588
*Фішера Е.* синтез 812
Флороглюцин (флороглюцинол) 708
Флуорен (*о,о*′-дифенілметан) 747
Флуоресцеїн 752
Флуоресценція 176
Флуористий метил 282
Флуоробензол 173, 640
Флуоропласти 306
Флуороформ 282
Флуоруючі агенти 321
Формалін 368
Формальдегід *див.* Альдегід мурашиний
Формілацетон 389
N-Форміл-*о*-толуїдин 788
*мезо*-Форми 123, 239, 247
Формули
- брутто- 87
- відкриті (ланцюгові, карбонільні) 511
- клиноподібні 90
- октетні 29
- перспективні 91
- проекційні *Ньюмена* 91
- проекційні *Фішера* 92, 102
- *Хеуорса* 514
- циклічні (напівацетальні, *Коллі – Толленса*) 512

Форон 379

Фосген 470, 472
Фосфазосполуки 562
Фосфіни 560
Фосфіноксиди 561
Фосфонійіліди 562
Фосфорани 562
Фосфоресценція 176
Фосфорорганічні сполуки 559
Фреони 304
Фруктоза 510
*D*-Фруктопіраноза 512
*D*-Фруктофураноза 512
Фталімід 734, 736, 790
Фталодинітрил 781
Фульвени 588
Функціональна група 92, 191, 193
Фуран 513, 603, 775
Фуранозна форма 512
2,2′-Фуроїн 779
Фурфурол 776

*Хараша, Майо* пероксидний ефект 243
Хелати 486
Хінальдин (2-метилхінолін) 804
Хінгідрон 708
Хіноїдне угруповання 682, 683
Хінолін (2,3-бензопіридин) 804
Хінондіімін 724
Хінони *див.* Бензохінони
Хіноніміи (моно) 723
Хіральність 98
– аксіальна 115
– планарна 116
– спіральна 118
– центральна 113
Хлоралкани 216
Хлораль 368, 455
Хлоральгідрат 368
Хлораніл 723
9-Хлорантрацен 767
Хлорарени 631
*о*-Хлорацетанілід 669
*п*-Хлорацетанілід 669
Хлоретан 288, 232
Хлоретен 305
Хлоретин 305
Хлорид анілінію 663
Хлорид піридинію 799
Хлористий аліл 251
Хлористий аліліден *див.* Аліліденхлорид
Хлористий бензил *див.* Бензилхлорид
Хлористий бензиліден *див.* Бензиліденхлорид
Хлористий *трет*-бутил 218
Хлористий вініл *див.* Вінілхлорид
Хлористий вініліден *див.* Вініліденхлорид
Хлористий етил 282
Хлористий етиніл *див.* Етинілхлорид
Хлористий етиніден *див.* Етиніденхлорид
Хлористий ізобутил 218
Хлористий ізопропеніл *див.* Ізопропенілхлорид
Хлористий кротил 95
Хлористий метилен 217
Хлористий фенілдіазоній (бензолдіазоній) 542
3-Хлоріндол (β-хлоріндол) 789
Хлоробензол 616, 622, 631
2-Хлоро-1,3-бутадієн 255
2-Хлоробутан 301
1-Хлоро-2-бутен 264
3-Хлоро-1-бутен 264
*о*-Хлоровініламіній 788
Хлорогідрини 240, 350
2-Хлорогідрохінон 724
3-Хлоро-1,2-епоксипропан 351
Хлоромеркурійвінілхлорид 83
Хлорометан 282
Хлорометилнафталін 758
2-Хлорометилтіофен 780
1-Хлоронафталін 756
*п*-Хлоронітробензол 618
2-Хлоропентан 242
3-Хлоропентан 242
3-Хлоро-2-пентен 122
Хлоропікрин 473
3-Хлоропіридин 785
α-Хлоропірол 783
Хлоропрен 255, 257
1-Хлоропропан 73, 217, 282
2-Хлоропропан 217, 282
1-Хлоро-2-пропанол 351
2-Хлоропропен 273, 305
3-Хлоро-1-пропен 305
*о*-Хлоротолуол 631
Хлороформ 217, 301, 304, 382, 455, 747
Хлорофос 563
Хлороциклопропан 582



Холестерин (холестерол) 594
Хризен 771
Хромофорна система зв'язків 173, 681, 749
Хромофорні групи 173, 174, 681

Цвітер-іон 483
Целобіоза 529, 534
Целозольви 355, 356
Целюлоза (клітковина) 534
Цетан 228
Цетанове число 228
Циклоалкани 567
– біциклічні 567
– з безпосередньо сполученими циклами 568
– з роз'єднаними циклами 567
– місткові 568
– моноциклічні 567
– поліциклічні 568
– спіранові 568
Циклобутадієн 587
Циклобутан 93, 567, 570
Циклобутен 586
Циклобутилметанол 585
Циклобутилметиламін 585
1-Циклобутил-2-циклопропілетан 568
1,3-Циклогексадієн 567, 585
1,4-Циклогексадієн 586
Циклогексан 483, 573, 583
*цис*-1,2-Циклогександіол 586
Циклогексаноноксим 483
Циклогексанол 417, 483, 584, 704
Циклогексанон 417, 483, 584
Циклогексен 585, 586
Циклогексилізоціанат 477
Циклогексилйодид 584
1,5-Циклооктадієн 265
1,3,5,7-Циклооктатетраєн 277, 602
Циклопарафіни *див.* Циклоалкани
Циклопентадієн 586, 588
Циклопентадієнілмагнійбромід 553
Циклопентадієнілнатрій 588
1,2-Циклопентадіон 578
Циклопентан 573
Циклопентанол 585
Циклопентанон 418, 578
Циклопентен 585, 586
Циклопропан 441, 567, 581
Циклопропен 586
Циклопропілбромометан 584
Циклопропілметанол 584
Циклопропілциклобутан 568
Циклофани 742
*п*-Цимол (*п*-цимен) 590, 604
Цитозин 810
Цитропелол 329
Ціанамід 471, 475, 477
Ціангідрин 375, 387, 481

Чотирихлористий вуглець 282