



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**В. П. ЧЕРНИХ, Б. С. ЗІМЕНКОВСЬКИЙ,  
І. С. ГРИЦЕНКО**

# органічна ХІМІЯ

*ПІДРУЧНИК  
для студентів вищих навчальних закладів*

За редакцією  
члена-кореспондента НАН України  
**В. П. ЧЕРНИХ**

Видання друге,  
виправлене і доповнене

Харків  
Видавництво НФаУ  
«ОРИГІНАЛ»  
2008

УДК 547.1(075.8)

ББК 24.2я73

Ч-47

*Затверджено*  
*Міністерством освіти і науки України*  
*(лист № 1.4/18-Г-966 від 21.06.2007 р.)*

**Рецензенти:**

В. Д. ОРЛОВ, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна;  
Б. О. ПРИЙМЕНКО, доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії Запорізького державного медичного університету

**Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С.**

Ч-47 Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / За заг. ред. В. П. Черних.— 2-ге вид., випр. і доп.— Х: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2008.— 752 с.: іл.

ISBN 978-966-615-326-8.

ISBN 978-966-649-056-1.

У підручнику наведено головні аспекти сучасної органічної хімії. Розглянуто найважливіші класи органічних сполук, їхні способи добування, фізичні і хімічні властивості, ідентифікація. Подано уявлення про механізми реакцій. Відмічено роль і значущість органічної хімії як науки. Показано генетичний зв'язок між класами органічних сполук.

Перше видання підручника відзначено Державною премією України (2000 р.).

Для студентів фармацевтичних вищих навчальних закладів і фармацевтичних факультетів медичних вищих навчальних закладів, також рекомендується для підготовки спеціалістів медичного, біологічного, педагогічного, сільськогосподарського та інших профілів.

**ББК 24.2я73**  
**УДК 547.1(075.8)**

ISBN 978-966-615-326-8  
ISBN 978-966-649-056-1

© Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С., 1993—1997  
© Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С., 2008, зі змінами  
© Національний фармацевтичний університет, 2008

## ЗМІСТ

Передмова	13
<b>Глава 1. ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ</b>	
1.1. Предмет органічної хімії	15
1.2. Короткий огляд історії розвитку органічної хімії	16
1.3. Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук	18
1.4. Способи зображення органічних молекул	21
<b>Глава 2. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК</b>	
2.1. Класифікація органічних сполук	23
2.2. Номенклатура органічних сполук	25
<b>Глава 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК</b>	
3.1. Типи хімічних зв'язків	32
3.2. Квантово-механічні основи теорії хімічного зв'язку	37
Атомні орбіталі	37
3.2.1. Гібридизація атомних орбіталей	40
3.2.2. Ковалентні $\sigma$ - і $\pi$ -зв'язки	43
3.2.3. Основні характеристики ковалентного зв'язку	45
<b>Глава 4. ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ АТОМІВ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ</b>	
4.1. Індуктивний ефект	50
4.2. Мезомерний ефект (ефект кон'югації)	52
4.3. Спільне виявлення індуктивного і мезомерного ефектів замісників	55
4.4. Гіперкон'югація	57
4.5. Кон'югація і просторові перешкоди	58
4.6. Способи зображення розподілу електронної густини в молекулах. Поняття про резонанс	59
<b>Глава 5. ІЗОМЕРІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ПРОСТОРОВА БУДОВА МОЛЕКУЛ</b>	
5.1. Структурна ізомерія	62
5.2. Просторова ізомерія (стереоізомерія)	64
5.2.1. Способи зображення просторової будови молекул	65
5.2.2. Оптична ізомерія	67
5.2.3. Геометрична ізомерія	82
5.2.4. Конформаційна (поворотна) ізомерія	85
<b>Глава 6. КИСЛОТНІСТЬ І ОСНОВНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК</b>	
6.1. Кислотність і основність за теорією Бренстеда	90
6.1.1. Типи органічних кислот	91
6.1.2. Типи органічних основ	93
6.2. Кислоти та основи Льюїса	94
<b>Глава 7. МЕТОДИ ВСТАНОВЛЕННЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК</b>	
7.1. Хімічні методи	97
7.2. Фізичні (інструментальні) методи	98
7.2.1. Електронна спектроскопія	100
7.2.2. Інфрачервона спектроскопія	103
7.2.3. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу	106
7.2.4. Мас-спектрометрія	109
7.2.5. Дифракційні методи	111

**Глава 8. ОСНОВИ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

8.1. Енергетичні умови перебігу реакцій . . . . .	112
8.2. Поняття про механізм реакції . . . . .	113
8.3. Типи механізмів реакцій . . . . .	114
8.4. Типи органічних реакцій . . . . .	116
8.5. Проміжні активні частинки . . . . .	117
8.5.1. Карбокатіони . . . . .	117
8.5.2. Карбаніони . . . . .	119
8.5.3. Вільні радикали . . . . .	122

**Глава 9. АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ**

Алкани . . . . .	125
9.1. Будова алканів . . . . .	125
9.2. Номенклатура . . . . .	127
9.3. Ізомерія . . . . .	129
9.4. Способи добування . . . . .	130
9.4.1. Природні джерела . . . . .	130
9.4.2. Синтетичні методи добування . . . . .	130
9.5. Фізичні властивості . . . . .	132
9.6. Хімічні властивості . . . . .	133
9.6.1. Реакції радикального заміщення ( $S_R$ ) . . . . .	133
9.6.2. Окиснення алканів . . . . .	137
9.6.3. Крекінг алканів . . . . .	137
9.7. Ідентифікація алканів . . . . .	138
9.8. Окремі представники. Використання . . . . .	139

**Глава 10. АЛКЕНИ**

10.1. Номенклатура . . . . .	140
10.2. Ізомерія . . . . .	141
10.3. Способи добування . . . . .	142
10.4. Фізичні властивості . . . . .	144
10.5. Хімічні властивості . . . . .	144
10.5.1. Реакції електрофільного приєднання ( $A_E$ ) . . . . .	145
10.5.2. Реакції відновлення та окиснення . . . . .	150
10.5.3. Полімеризація алкенів . . . . .	152
10.5.4. Алільне галогенування алкенів . . . . .	155
10.6. Ідентифікація алкенів . . . . .	156
10.7. Окремі представники. Використання . . . . .	156

**Глава 11. АЛКАДІЄНИ**

11.1. Номенклатура . . . . .	157
11.2. Будова алкадієнів . . . . .	157
11.3. Алкадієни з кон'югованими зв'язками . . . . .	159
11.3.1. Способи добування . . . . .	159
11.3.2. Хімічні властивості . . . . .	160
11.3.3. Натуральний і синтетичний каучук . . . . .	163
11.3.4. Ідентифікація кон'югованих дієнів . . . . .	165
11.3.5. Окремі представники. Використання . . . . .	165

**Глава 12. АЛКІНИ**

12.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	166
12.2. Способи добування . . . . .	167
12.3. Фізичні властивості . . . . .	168
12.4. Хімічні властивості . . . . .	168
12.4.1. Реакції електрофільного приєднання ( $A_E$ ) . . . . .	169
12.4.2. Реакції нуклеофільного приєднання ( $A_N$ ) . . . . .	170
12.4.3. Реакції заміщення . . . . .	172
12.4.4. Реакції окиснення і відновлення . . . . .	173
12.4.5. Димеризація, тримеризація і тетрамеризація алкінів . . . . .	174
12.5. Ідентифікація алкінів . . . . .	175
12.6. Окремі представники. Використання . . . . .	175

**Глава 13. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ЦИКЛОАЛКАНИ**

13.1. Класифікація і номенклатура аліциклічних вуглеводнів . . . . .	177
13.2. Циклоалкани. Ізомерія . . . . .	179
13.3. Способи добування . . . . .	180

13.4. Фізичні властивості . . . . .	182
13.5. Будова циклоалканів . . . . .	182
13.6. Хімічні властивості . . . . .	187
13.7. Ідентифікація циклоалканів . . . . .	188
13.8. Окремі представники. Використання . . . . .	189
<b>Глава 14. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ, ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ</b>	
14.1. Одноядерні ацени. Будова бензену. Ароматичність . . . . .	190
14.2. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	194
14.3. Способи добування . . . . .	196
14.3.1. Природні джерела . . . . .	196
14.3.2. Синтетичні методи добування . . . . .	197
14.4. Фізичні властивості . . . . .	198
14.5. Хімічні властивості . . . . .	198
14.5.1. Реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) . . . . .	198
14.5.2. Реакції приєднання . . . . .	204
14.5.3. Реакції окиснення . . . . .	204
14.5.4. Галогенування гомологів бензену за участі бокового ланцюга . . . . .	206
14.6. Вплив замісників у бензеновому кільці на напрям і швидкість реакцій електрофільного заміщення . . . . .	206
14.6.1. Орієнтація в дизаміщених бензену . . . . .	211
14.7. Ідентифікація моноядерних аренів . . . . .	212
14.8. Окремі представники. Використання . . . . .	213
<b>Глава 15. БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З КОНДЕНСОВАНИМИ (АНЕЛЬОВАНИМИ) БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ</b>	
15.1. Нафтаген . . . . .	215
15.1.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	215
15.1.2. Способи добування . . . . .	216
15.1.3. Будова нафтагену . . . . .	217
15.1.4. Хімічні властивості . . . . .	218
Реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) . . . . .	218
Реакції приєднання . . . . .	219
Окиснення . . . . .	220
15.1.5. Орієнтація заміщення в нафтагеновому ядрі . . . . .	221
15.1.6. Окремі представники. Використання . . . . .	222
15.2. Антрацен . . . . .	223
15.2.1. Способи добування . . . . .	223
15.2.2. Будова. Хімічні властивості . . . . .	223
15.3. Фенантрен . . . . .	224
<b>Глава 16. БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ</b>	
16.1. Біфеніл . . . . .	227
16.1.1. Способи добування . . . . .	227
16.1.2. Будова. Хімічні властивості . . . . .	227
16.2. Дифенілметан . . . . .	229
16.3. Трифенілметан . . . . .	230
16.3.1. Барвники трифенілметанового ряду . . . . .	233
<b>Глава 17. НЕБЕНЗОЇДНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ</b>	
17.1. Циклопентадієніланіон . . . . .	237
17.2. Циклогептатрисніл-катіон . . . . .	238
17.3. Азулен . . . . .	239
<b>Глава 18. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ</b>	
18.1. Номенклатура . . . . .	241
18.2. Ізомерія . . . . .	242
18.3. Галогеналкани . . . . .	244
18.3.1. Способи добування . . . . .	244
18.3.2. Фізичні властивості . . . . .	245
18.3.3. Хімічні властивості . . . . .	245
Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) . . . . .	245
Реакції елімінування ( $E$ ) . . . . .	253
Взаємодія з металами . . . . .	255
Відновлення галогеналканів . . . . .	255

18.4. Дигалогеналкани . . . . .	255
18.4.1. Способи добування . . . . .	256
18.4.2. Хімічні властивості . . . . .	256
18.5. Галогеналкени . . . . .	257
18.5.1. Способи добування . . . . .	257
18.5.2. Хімічні властивості . . . . .	258
18.6. Ароматичні галогеновуглеводні . . . . .	259
18.6.1. Способи добування . . . . .	260
18.6.2. Фізичні властивості . . . . .	261
18.6.3. Хімічні властивості . . . . .	261
Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) . . . . .	261
Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі ( $S_E$ ) . . . . .	264
Реакції з металами (металювання) . . . . .	265
18.7. Ідентифікація галогенопохідних вуглеводнів . . . . .	265
18.7.1. Хімічні методи . . . . .	265
18.7.2. Інструментальні методи . . . . .	266
18.8. Окремі представники. Використання . . . . .	266
<b>Глава 19. НІТРОСПОЛУКИ</b>	
19.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	269
19.2. Нітроалкани . . . . .	270
19.2.1. Способи добування . . . . .	270
19.2.2. Хімічні властивості . . . . .	271
19.3. Ароматичні нітросполуки . . . . .	273
19.3.1. Способи добування . . . . .	273
19.3.2. Фізичні властивості . . . . .	274
19.3.3. Хімічні властивості . . . . .	274
Реакції по ароматичному ядру . . . . .	275
19.4. Ідентифікація нітросполук . . . . .	277
19.5. Окремі представники. Використання . . . . .	279
<b>Глава 20. АМІНИ</b>	
20.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	280
20.2. Алкіламіни . . . . .	282
20.2.1. Способи добування . . . . .	282
20.2.2. Фізичні властивості. Просторова будова . . . . .	283
20.2.3. Хімічні властивості . . . . .	285
Основність . . . . .	285
Реакції з електрофільними реагентами . . . . .	286
Окиснення алкіламінів . . . . .	289
20.3. Ариламіни . . . . .	290
20.3.1. Способи добування . . . . .	290
20.3.2. Фізичні властивості . . . . .	290
20.3.3. Хімічні властивості . . . . .	291
Реакції за участі аміногрупи . . . . .	291
Реакції за участі ароматичного ядра . . . . .	294
Окиснення ариламінів . . . . .	297
20.4. Діаміни . . . . .	297
20.4.1. Способи добування . . . . .	297
20.4.2. Хімічні властивості . . . . .	298
20.5. Ідентифікація амінів . . . . .	299
20.5.1. Хімічні методи . . . . .	299
20.5.2. Фізичні методи . . . . .	300
20.6. Окремі представники. Використання . . . . .	301
<b>Глава 21. ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ</b>	
21.1. Діазосполуки . . . . .	303
21.1.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	303
21.1.2. Способи добування солей арендіазонію . . . . .	304
21.1.3. Фізичні властивості . . . . .	305
21.1.4. Хімічні властивості . . . . .	306
Реакції з виділенням азоту . . . . .	306
Реакції без виділення азоту . . . . .	308

21.2. Азосполуки. . . . .	311
21.2.1. Способи добування. . . . .	312
21.2.2. Хімічні властивості. . . . .	312
21.2.3. Основні положення теорії кольоровості. Азобарвники. . . . .	313
<b>Глава 22. ГІДРОКСИЛЬНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ. ЕТЕРИ</b>	
22.1. Одноатомні спирти. . . . .	316
22.1.1. Номенклатура. . . . .	317
22.1.2. Ізомерія. . . . .	318
22.1.3. Способи добування. . . . .	318
22.1.4. Фізичні властивості. . . . .	321
22.1.5. Хімічні властивості. . . . .	322
22.1.6. Ідентифікація спиртів. . . . .	328
22.1.7. Окремі представники. Використання. . . . .	330
22.2. Двох-, трьох- і поліатомні спирти. . . . .	331
22.2.1. Способи добування двох-, трьох- і поліатомних спиртів. . . . .	333
22.2.2. Фізичні властивості. . . . .	334
22.2.3. Хімічні властивості. . . . .	334
22.2.4. Ідентифікація діолів і триолів. . . . .	339
22.2.5. Окремі представники. Використання. . . . .	339
22.3. Еноли. . . . .	340
22.4. Аміноспирти. . . . .	342
22.4.1. Способи добування. . . . .	343
22.4.2. Хімічні властивості. . . . .	343
22.4.3. Окремі представники. Використання. . . . .	344
22.5. Феноли. Одноатомні феноли. . . . .	345
22.5.1. Номенклатура. Ізомерія. . . . .	346
22.5.2. Способи добування. . . . .	347
22.5.3. Фізичні властивості. . . . .	349
22.5.4. Хімічні властивості. . . . .	349
Реакції за участі зв'язку O—H. . . . .	349
Реакції електрофільного заміщення в ароматичному кільці ( $S_E$ ). . . . .	351
Реакції відновлення та окиснення. . . . .	357
22.5.5. Ідентифікація одноатомних фенолів. . . . .	358
22.5.6. Окремі представники. Використання. . . . .	358
22.6. Двох-, трьох- і поліатомні феноли. . . . .	359
22.6.1. Способи добування. . . . .	360
22.6.2. Хімічні властивості. . . . .	360
22.6.3. Ідентифікація. . . . .	361
22.6.4. Окремі представники. Використання. . . . .	362
22.7. Амінофеноли. . . . .	363
22.7.1. Способи добування. . . . .	363
22.7.2. Хімічні властивості. . . . .	364
22.7.3. Окремі представники. Використання. . . . .	365
22.8. Етери. . . . .	366
22.8.1. Номенклатура. Ізомерія. . . . .	367
22.8.2. Способи добування. . . . .	368
22.8.3. Фізичні властивості. . . . .	368
22.8.4. Хімічні властивості. . . . .	369
22.8.5. Ідентифікація етерів. . . . .	371
22.8.6. Окремі представники. Використання. . . . .	371
<b>Глава 23. АЛЬДЕГІДИ. КЕТОНИ</b>	
23.1. Насичені альдегіди і кетони. . . . .	372
23.1.1. Номенклатура. Ізомерія. . . . .	372
23.1.2. Способи добування. . . . .	375
23.1.3. Фізичні властивості. . . . .	376
23.1.4. Хімічні властивості. . . . .	377
Реакції нуклеофільного приєднання ( $A_N$ ). . . . .	378
Реакції приєднання — відщеплення. . . . .	381
Реакції конденсації. . . . .	383
Реакції за участі $\alpha$ -атома Карбону. . . . .	385
Реакції полімеризації. . . . .	387
Реакції відновлення та окиснення. . . . .	387
23.1.5. Окремі представники. Використання. . . . .	389

23.2. Ненасичені альдегіди . . . . .	390
23.3. Діальдегіди. Дикетони . . . . .	391
23.4. Ароматичні альдегіди і кетони . . . . .	393
23.4.1. Класифікація. Номенклатура . . . . .	393
23.4.2. Способи добування . . . . .	394
23.4.3. Фізичні властивості . . . . .	395
23.4.4. Хімічні властивості . . . . .	396
23.4.5. Окремі представники. Використання . . . . .	400
<b>Глава 24. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ. МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ</b>	
24.1. Насичені монокарбоніві кислоти . . . . .	404
24.1.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	404
24.1.2. Способи добування . . . . .	406
24.1.3. Фізичні властивості . . . . .	408
24.1.4. Хімічні властивості . . . . .	408
Кислотні властивості . . . . .	409
Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) . . . . .	411
Заміщення атомів Гідрогену при $\alpha$ -атомі Карбону . . . . .	413
Окиснення та відновлення . . . . .	413
24.1.5. Окремі представники. Використання . . . . .	414
24.2. Ненасичені монокарбоніві кислоти . . . . .	415
24.2.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	415
24.2.2. Способи добування . . . . .	415
24.2.3. Фізичні властивості . . . . .	417
24.2.4. Хімічні властивості . . . . .	417
24.2.5. Окремі представники. Використання . . . . .	418
24.3. Ароматичні монокарбоніві кислоти . . . . .	419
24.3.1. Способи добування . . . . .	420
24.3.2. Фізичні властивості . . . . .	420
24.3.3. Хімічні властивості . . . . .	420
24.3.4. Окремі представники. Використання . . . . .	422
24.4. Ідентифікація монокарбонівіх кислот . . . . .	423
<b>Глава 25. ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ</b>	
25.1. Насичені дикарбоніві кислоти . . . . .	424
25.1.1. Номенклатура. Ізомерія . . . . .	424
25.1.2. Способи добування . . . . .	424
25.1.3. Фізичні властивості . . . . .	425
25.1.4. Хімічні властивості . . . . .	425
25.1.5. Окремі представники. Використання . . . . .	427
25.2. Ненасичені дикарбоніві кислоти . . . . .	431
25.2.1. Способи добування . . . . .	431
25.2.2. Фізичні властивості . . . . .	432
25.2.3. Хімічні властивості . . . . .	432
25.3. Ароматичні дикарбоніві кислоти . . . . .	434
25.3.1. Способи добування . . . . .	434
25.3.2. Фізичні і хімічні властивості . . . . .	435
25.4. Ідентифікація дикарбонівіх кислот . . . . .	436
<b>Глава 26. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ</b>	
26.1. Галогенангідриди карбонівіх кислот (ацилгалогеніди) . . . . .	438
26.1.1. Номенклатура . . . . .	438
26.1.2. Способи добування . . . . .	439
26.1.3. Фізичні властивості . . . . .	439
26.1.4. Хімічні властивості . . . . .	439
26.1.5. Окремі представники. Використання . . . . .	440
26.2. Ангідриди карбонівіх кислот . . . . .	441
26.2.1. Класифікація. Номенклатура . . . . .	441
26.2.2. Способи добування . . . . .	441
26.2.3. Фізичні властивості . . . . .	442
26.2.4. Хімічні властивості . . . . .	442
26.2.5. Окремі представники. Використання . . . . .	444
26.3. Естери карбонівіх кислот . . . . .	444
26.3.1. Номенклатура . . . . .	444
26.3.2. Способи добування . . . . .	445



26.3.3. Фізичні властивості . . . . .	446
26.3.4. Хімічні властивості . . . . .	446
26.3.5. Окремі представники. Використання. . . . .	451
26.4. Амідні карбонових кислот . . . . .	451
26.4.1. Номенклатура . . . . .	451
26.4.2. Способи добування . . . . .	451
26.4.3. Фізичні властивості . . . . .	452
26.4.4. Хімічні властивості . . . . .	452
26.4.5. Окремі представники. Використання. . . . .	455
26.5. Гідразиди карбонових кислот . . . . .	455
26.5.1. Номенклатура . . . . .	455
26.5.2. Способи добування . . . . .	455
26.5.3. Хімічні властивості . . . . .	456
26.6. Нітрили (ціаніди) . . . . .	457
26.6.1. Номенклатура . . . . .	457
26.6.2. Способи добування . . . . .	457
26.6.3. Хімічні властивості . . . . .	458
26.6.4. Окремі представники. Використання. . . . .	459
26.7. Ідентифікація функціональних похідних карбонових кислот. . . . .	459
<b>Глава 27. ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ</b>	
27.1. Галогенокарбонові кислоти . . . . .	461
27.1.1. Номенклатура . . . . .	461
27.1.2. Способи добування . . . . .	462
27.1.3. Фізичні та хімічні властивості . . . . .	462
27.1.4. Окремі представники. Використання. . . . .	465
27.2. Гідроксикислоти . . . . .	465
27.2.1. Номенклатура. Ізомерія. . . . .	465
27.2.2. Аліфатичні гідроксикислоти . . . . .	466
Способи добування . . . . .	466
Фізичні властивості . . . . .	468
Хімічні властивості. . . . .	468
Окремі представники. Використання . . . . .	470
27.2.3. Фенолокислоти . . . . .	473
Способи добування . . . . .	473
Хімічні властивості. . . . .	475
Окремі представники. Використання . . . . .	476
27.3. Оксокислоти . . . . .	478
27.3.1. Номенклатура . . . . .	478
27.3.2. Способи добування . . . . .	479
27.3.3. Хімічні властивості . . . . .	479
27.3.4. Окремі представники. Використання. . . . .	484
27.4. Амінокислоти. . . . .	485
27.4.1. Номенклатура. Ізомерія. . . . .	485
27.4.2. Способи добування . . . . .	486
27.4.3. Фізичні і хімічні властивості . . . . .	487
27.4.4. Окремі представники. Використання. . . . .	489
27.5. Ідентифікація гетерофункціональних карбонових кислот . . . . .	490
<b>Глава 28. ПОХІДНІ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ</b>	
28.1. Хлорангідриди карбонатної кислоти . . . . .	491
28.2. Амідні карбонатної кислоти. . . . .	492
<b>Глава 29. СУЛЬФУРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ</b>	
29.1. Тиоли . . . . .	499
Способи добування . . . . .	499
Хімічні властивості. . . . .	500
Окремі представники. Використання . . . . .	501
29.2. Сульфіли . . . . .	501
Способи добування . . . . .	502
Хімічні властивості. . . . .	502
Окремі представники. Використання . . . . .	503

29.3. Сульфонові кислоти (сульфофосфати) . . . . .	504
Класифікація і номенклатура . . . . .	504
Способи добування . . . . .	505
Будова сульфогрупи . . . . .	506
Хімічні властивості . . . . .	506
Окремі представники. Використання . . . . .	511
<b>Глава 30. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ</b>	
30.1. Класифікація . . . . .	513
30.2. Номенклатура . . . . .	514
<b>Глава 31. ТРИ- І ЧОТИРИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ</b>	
31.1. Оксиран та оксетан . . . . .	518
31.1.1. Способи добування . . . . .	518
31.1.2. Фізичні властивості . . . . .	519
31.1.3. Хімічні властивості . . . . .	519
31.1.4. Найважливіші похідні оксирану та оксетану . . . . .	521
31.2. Азиридин та азетидин . . . . .	522
31.2.1. Способи добування . . . . .	522
31.2.2. Фізичні властивості . . . . .	522
31.2.3. Хімічні властивості . . . . .	522
31.2.4. Найважливіші похідні азиридину та азетидину . . . . .	523
<b>Глава 32. П'ЯТИ- ТА ШЕСТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДНИМ І ДВОМА ГЕТЕРОАТОМАМИ</b>	
32.1. Ароматичність гетероциклів . . . . .	525
32.2. Кислотно-основні властивості гетероциклів . . . . .	527
32.3. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом . . . . .	529
32.3.1. Способи добування . . . . .	529
Загальні способи добування піролу, фурану і тіофену . . . . .	529
Специфічні способи добування . . . . .	530
32.3.2. Фізичні властивості . . . . .	531
32.3.3. Хімічні властивості . . . . .	531
Загальні хімічні властивості піролу, фурану та тіофену . . . . .	532
Специфічні хімічні властивості піролу і фурану . . . . .	536
32.3.4. Ідентифікація піролу, фурану і тіофену . . . . .	538
32.3.5. Найважливіші похідні піролу, фурану та тіофену . . . . .	538
Похідні піролу . . . . .	538
Похідні фурану . . . . .	542
Похідні тіофену . . . . .	544
32.4. Індол . . . . .	544
32.4.1. Способи добування . . . . .	545
32.4.2. Фізичні властивості . . . . .	545
32.4.3. Хімічні властивості . . . . .	545
32.4.4. Найважливіші похідні індолу . . . . .	547
32.5. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами . . . . .	550
32.5.1. Піразол . . . . .	551
Способи добування . . . . .	551
Фізичні властивості . . . . .	552
Хімічні властивості . . . . .	552
Найважливіші похідні піразолу . . . . .	555
32.5.2. Імідазол . . . . .	557
Способи добування . . . . .	557
Фізичні властивості . . . . .	557
Хімічні властивості . . . . .	558
Найважливіші похідні імідазолу . . . . .	559
32.5.3. Бензімідазол . . . . .	561
32.5.4. Тіазол . . . . .	561
Способи добування . . . . .	562
Фізичні властивості . . . . .	562
Хімічні властивості . . . . .	562
Найважливіші похідні тіазолу . . . . .	563

32.5.5. Оксазол . . . . .	564
32.5.6. Ізоксазол . . . . .	564
32.6. Шестициленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом . . . . .	565
32.6.1. Піридин . . . . .	565
Способи добування . . . . .	566
Фізичні властивості . . . . .	566
Будова та хімічні властивості . . . . .	567
Найважливіші похідні піридину . . . . .	572
32.6.2. Хінолін . . . . .	579
Способи добування . . . . .	579
Фізичні властивості . . . . .	581
Хімічні властивості . . . . .	581
Найважливіші похідні хіноліну . . . . .	583
32.6.3. Ізохінолін . . . . .	584
Способи добування . . . . .	584
Фізичні властивості . . . . .	584
Хімічні властивості . . . . .	585
32.6.4. Акридин . . . . .	586
Способи добування . . . . .	586
Фізичні властивості . . . . .	587
Хімічні властивості . . . . .	587
Найважливіші похідні акридину . . . . .	589
32.7. Шестициленні гетероцикли з атомом Оксигену . . . . .	589
32.7.1. $\alpha$ -Піран і $\gamma$ -піран . . . . .	589
32.7.2. Кумарин . . . . .	591
32.7.3. Хромон . . . . .	592
32.8. Шестициленні гетероцикли з двома гетероатомами . . . . .	593
32.8.1. Діазини . . . . .	593
Піридазин (1,2-діазин) . . . . .	594
Піримідин (1,3-діазин) . . . . .	595
Піразин (1,4-діазин) . . . . .	600
32.8.2. Фенотіазин . . . . .	601
Способи добування . . . . .	601
Фізичні властивості . . . . .	601
Хімічні властивості . . . . .	601
32.9. Конденсовані системи гетероциклів . . . . .	602
32.9.1. Пурин . . . . .	603
Способи добування . . . . .	603
Фізичні властивості . . . . .	603
Будова та хімічні властивості . . . . .	603
Найважливіші похідні пурину . . . . .	604
32.9.2. Птеридин . . . . .	608
Способи добування . . . . .	608
Фізичні властивості . . . . .	609
Хімічні властивості . . . . .	609
Найважливіші похідні птеридину . . . . .	609
32.9.3. Алоксазин та ізоалоксазин (флавін) . . . . .	610
32.10. Семичленні нітрогеновмісні гетероцикли . . . . .	611
<b>Глава 33. АЛКАЛОЇДИ</b> . . . . .	
33.1. Методи виділення алкалоїдів з рослин . . . . .	613
33.2. Методи виявлення алкалоїдів . . . . .	614
33.3. Класифікація алкалоїдів . . . . .	614
33.4. Алкалоїди групи піридину і піперидину . . . . .	614
33.4.1. Нікотин . . . . .	614
33.4.2. Анабазин . . . . .	615
33.4.3. Лобелін . . . . .	615
33.5. Алкалоїди групи хіноліну . . . . .	615
33.5.1. Хінін . . . . .	615
33.6. Алкалоїди групи ізохіноліну і фенантренизохіноліну . . . . .	616
33.6.1. Папаверин . . . . .	616
33.6.2. Морфін . . . . .	616
33.6.3. Кодеїн . . . . .	617

33.7. Алкалоїди групи тропану . . . . .	618
33.7.1. Атропін . . . . .	618
33.7.2. Скополамін . . . . .	618
33.7.3. Кокаїн . . . . .	619
33.8. Алкалоїди групи індолу . . . . .	619
33.8.1. Резерпін . . . . .	619
33.8.2. Стрихнін . . . . .	620
<b>Глава 34. ВУГЛЕВОДИ</b>	
34.1. Моносахариди . . . . .	622
34.1.1. Класифікація. Номенклатура . . . . .	622
34.1.2. Стереїзомерія . . . . .	623
34.1.3. Будова моносахаридів . . . . .	625
34.1.4. Способи добування . . . . .	632
34.1.5. Фізичні властивості . . . . .	633
34.1.6. Хімічні властивості . . . . .	633
Реакції за участі відкритих форм . . . . .	633
Реакції за участі циклічних форм . . . . .	639
34.1.7. Окремі представники моносахаридів. Використання . . . . .	641
34.1.8. Окремі представники дезокси- і аміноцукрів. Використання . . . . .	643
34.1.9. Окремі представники метилпентоз. Використання . . . . .	644
34.1.10. Окремі представники похідних моносахаридів. Використання . . . . .	644
34.2. Дисахариди . . . . .	646
34.2.1. Відновні дисахариди . . . . .	646
34.2.2. Невідновні дисахариди . . . . .	651
34.3. Полісахариди . . . . .	652
34.3.1. Гомополісахариди . . . . .	653
34.3.2. Гетерополісахариди . . . . .	659
<b>Глава 35. БІЛКИ</b>	
35.1. $\alpha$ -Амінокислоти як мономери білків . . . . .	661
35.1.1. Стереїзомерія . . . . .	664
35.1.2. Фізичні властивості . . . . .	664
35.1.3. Способи добування . . . . .	665
35.1.4. Хімічні властивості $\alpha$ -амінокислот . . . . .	665
Реакції, які проходять за участі аміногрупи . . . . .	665
Реакції, які перебігають за участі карбоксильної групи . . . . .	668
35.1.5. Ідентифікація $\alpha$ -амінокислот . . . . .	669
35.2. Будова пептидів і білків . . . . .	669
35.3. Синтез пептидів . . . . .	675
35.4. Складні білки (протеїди) . . . . .	677
<b>Глава 36. НУКЛЕЙНОВІ КИСЛОТИ</b>	
36.1. Будова нуклеїнових кислот . . . . .	679
36.2. Рибонуклеїнові (РНК) і дезоксирибонуклеїнові (ДНК) кислоти . . . . .	684
<b>Глава 37. ЛІПІДИ</b>	
37.1. Класифікація . . . . .	688
37.2. Омилювані ліпіди . . . . .	689
37.2.1. Прості ліпіди . . . . .	689
Жири . . . . .	689
Воски. Твіни . . . . .	698
37.2.2. Складні ліпіди . . . . .	700
Фосфоліпіди . . . . .	700
Гліколіпіди . . . . .	703
37.3. Неомилювані ліпіди . . . . .	704
37.3.1. Простагландини . . . . .	704
37.3.2. Ізопреноїди . . . . .	706
Терпени . . . . .	707
Каротиноїди . . . . .	715
Стероїди . . . . .	717
Список літератури . . . . .	727
Іменний показчик . . . . .	728
Предметний показчик . . . . .	730

## ПЕРЕДМОВА

Органічна хімія займає важливе місце в системі підготовки фахівців для фармацевтичної галузі. У 1993—1995 роках колективом авторів В. П. Черних, Б. С. Зіменковським, І. С. Гриценком виданий підручник «Органічна хімія» у трьох книгах, в якому узагальнений багаторічний досвід викладання цієї дисципліни в Національному фармацевтичному університеті і Львівському державному медичному університеті. Перше видання підручника одержало широке визнання і використовується у викладанні органічної хімії не тільки вишами фармацевтичного і медичного профілю, а також хімічними факультетами класичних університетів України, Росії, Білорусі та інших країн СНД. Підручник удостоєний Державної премії України в 2000 році.

Друге видання побудоване за принципом викладу фундаментальних загально-теоретичних положень органічної хімії з подальшим описом реакційної здатності найважливіших класів органічних речовин. У самостійні розділи виділені гетероциклічні і природні сполуки.

У загальнотеоретичному розділі викладені основні теоретичні положення органічної хімії, а саме: природа хімічного зв'язку, взаємний вплив атомів в органічних молекулах, ізомерія, просторова будова і геометрія молекул, кислотно-основні властивості органічних речовин, фізичні методи встановлення будови сполук, енергетика, механізми органічних реакцій, будова проміжних активних частинок тощо.

В основу викладу матеріалу найважливіших класів покладена класифікація органічних сполук за функціональними групами, що дозволяє уникнути дублювання матеріалу і сприяє формуванню в студента більш цілісних уявлень про реакційну здатність органічних сполук.

Автори акцентують увагу на низці аналітичних реакцій, які лежать в основі фармакопейних методів ідентифікації лікарських речовин, і на значенні прикладних аспектів органічної хімії в сучасній фармації.

Велика увага приділена гетероциклічним сполукам, оскільки значна частина лікарських засобів містить у своїй структурі гетероциклічні ядра. Про природні сполуки надані лише загальні відомості, необхідні для подальшого, більш детального вивчення цієї групи речовин у курсах біохімії, фармакогнозії, фармацевтичної і токсикологічної хімії. Матеріал викладений з позиції квантово-механічних уявлень, для багатьох реакцій наведені механізми їх перебігу.

При підготовці підручника до другого видання матеріал доповнений главою «Сульфурорганічні сполуки», розділом «Складні ліпіди», перероблені і доповнені деякі глави і розділи.

Матеріал підручника містить короткі відомості з біографій учених, більшість з них — лауреати Нобелівської премії. Приклади ж із реального життя та оточуючої нас природи роблять його цікавим і доступним для розуміння.

Особливість другого видання підручника — застосування колірної гами в описі органічних сполук, механізмів хімічних реакцій, що дозволяє наочно уявити теоретичний матеріал і сприяє його ефективному засвоєнню.

Студент, опанувавши матеріал, викладений у підручнику, має здобути міцні знання сучасних основ органічної хімії та вміння працювати з оригінальною літературою. Видання являє також певний інтерес для аспірантів, викладачів та інших фахівців, які працюють у галузі органічної хімії і фармації.

Автори будуть вдячні читачам за критичні зауваження, корисні поради і побажання щодо змісту й оформлення підручника.

# ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ

## 1.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Органічна хімія як самостійна наука сформувалася на початку ХІХ століття. Термін «*органічна*» запропонований шведським хіміком Йенсом Якобом Берцеліусом у 1808 році. Він походить від слова «організм», оскільки на той час предметом вивчення органічної хімії були речовини, що утворювалися тільки в живих організмах нібито за участю особливої «життєвої сили» (віталістичні погляди). І хоча подальший розвиток показав помилковість віталістичного погляду на походження органічних речовин, первісна назва збереглась, але зміст її принципово змінився. За ознакою наявності в усіх органічних сполуках атома Карбону (вуглецю) німецький хімік Христіан Готліб Гмелін 1848 року дав *визначення органічної хімії як хімії сполук Карбону*. Однак, як відомо, існує ряд сполук карбону, що належать до неорганічних речовин (карбон(II) оксид, карбон(IV) оксид, солі карбонатної, ціанідної кислот тощо). Німецький хімік Карл Шорлеммер, з огляду на вищенаведені факти, запропонував більш точне визначення органічної хімії.

*Органічна хімія — наука, що вивчає вуглеводні та їхні похідні.*

Сучасна органічна хімія — одна з найбільших галузей природознавства. Виділення її в самостійний розділ хімічної науки спричинене великою кількістю і різноманіттям органічних сполук, істотною відмінністю їхньої реакційної здатності, а також винятковою важливістю органічної хімії в житті людини і суспільства.

Зараз відомо понад 16 мільйонів органічних речовин, тоді як неорганічних — лише близько 700 тисяч. Щороку одержують приблизно 250—300 тисяч нових органічних сполук.

Органічні речовини відіграють важливу роль у життєдіяльності рослинних і тваринних організмів, вони є основою вияву життя. Досягнення органічної хімії широко використовуються в повсякденному житті людини — це пластмаси і синтетичний каучук, барвники і вибухові речовини, штучні волокна і паливо, лікарські і косметичні речовини. Надзвичайно важливе місце посідає органічна хімія і в системі фармацевтичної освіти, оскільки майже 90% лікарських препаратів складають органічні сполуки.



Йенс Якоб БЕРЦЕЛІУС  
(1779—1848)

Шведський хімік і мінералог. Один із засновників сучасної органічної хімії. Визначив атомні маси 45 хімічних елементів. Увів сучасні позначення хімічних елементів (1814). Відкрив Церій (1803), Селен (1817), Торій (1828). Поширив стехіометричні закони на органічні сполуки. Запропонував терміни «ізомерія» (1830), «каталіз» (1835). Розвинув уявлення про алотропію. За життя автора його «Підручник хімії» витримав п'ять видань.

## 1.2. КОРОТКИЙ ОГЛЯД ІСТОРІЇ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Розвиток органічної хімії в історичному аспекті можна умовно розділити на чотири періоди: емпіричний (середина XVII — кінець XVIII століть), аналітичний (кінець XVIII — середина XIX століть), структурний (друга половина XIX — початок XX століть) і сучасний (початок XX століття — до наших днів).

Емпіричному періоду передував етап багатомісячного нагромадження фактичного матеріалу в процесі практичної діяльності людини. Так, у Єгипті й Індії здавна було розвинуто мистецтво фарбування тканин природними барвниками. Стародавні римляни та єгиптяни вміли варити мило. З глибокої давнини люди застосовували процес бродіння для одержання спиртних напоїв. Чимало природних речовин використовували в стародавній медицині.

У середньовіччя (VIII—XVI століття) — період панування алхімії — знання про органічні речовини розвивалися вкрай повільно. Певний крок уперед у цей час був зроблений лише завдяки вдосконаленню методів перегонки: виділені деякі ефірні олії, одержано винний спирт, ацетон.

У первісний період розвитку хімії дослідники не помічали відмінностей між речовинами, виділеними з неживої природи й отриманими з рослин та тварин. Та згодом вони почали звертати увагу на різну стійкість і хімічну поведінку речовин живої та неживої природи, що спричинило поділ хімії в другій половині XVII століття на мінеральну та хімію рослин і тварин. У цей час органічна хімія почала формуватися як хімія рослин і тварин (*емпіричний період*).



Карл ШОРЛЕММЕР  
(1834—1892)

Німецький хімік-органік. Основні наукові дослідження зв'язані з розв'язанням загальних проблем органічної хімії і синтезом найпростіших вуглеводнів. Дійшов висновку, що насичені вуглеводні є основою, з якої утворюються всі інші класи органічних сполук. Довів (1868), що всі чотири валентності атома Карбону однакові. Займався систематизацією органічних сполук. Вивчав історію хімії, опублікував роботу «Виникнення і розвиток органічної хімії» (1889).

До кінця XVIII століття було досягнуто помітних успіхів в одержанні індивідуальних органічних речовин: з рослин виділені винна, лимонна, яблучна, молочна, слизова кислоти (К. Шееле, 1769—1785) та інші речовини, отримано низку органічних сполук тваринного походження — сечовину (І. Руель, 1773), сечову кислоту (К. Шееле) тощо. Однак дослідження в емпіричному періоді проводилися ще без чітких теоретичних уявлень, методом проб і помилок.

Наприкінці XVIII і в першій половині XIX століть основну увагу хіміків було зосереджено на вивченні якісного і кількісного складу одержаних речовин (*аналітичний період*). На той час французький хімік Антуан Лавуазьє встановив, що речовини і рослинного, і тваринного походження можуть містити вуглець. Крім того, на початку XIX століття виявлено низку рослинних і тваринних речовин (щавлева кислота, жири і т. ін.). Отриманий матеріал дозволив зробити перші теоретичні узагальнення. Оскільки, як по-



казали дослідження, між хімією рослин і тварин принципової різниці немає, у цей період сформувалося загальне поняття «органічна речовина» і виник термін «органічна хімія» (Й. Я. Берцеліус, 1808). Однак багато вчених того часу, зокрема і Й. Я. Берцеліус, мали віталістичні погляди. Вони вважали, що органічні речовини притаманні лише живим організмам і утворюються під впливом особливої «життєвої сили». Перший нищівний удар по віталізму було завдано 1828 року, коли німецькому хіміку Фрідріхові Велеру вдалося одержати синтетичним шляхом сечовину. У листі до свого вчителя Берцеліуса Велер тоді писав: «Я маю Вам заявити, що можу робити сечовину, не потребуючи при цьому нірок і взагалі тварин, будь це людина чи собака». Незабаром з'явилися багато інших блискучих досліджень — синтез оцтової кислоти, здійснений Адольфом Вільгельмом Германом Кольбе (1845), жирів — П'єром Еженом Марселеном Бертло (1854), цукристої речовини — Олександром Михайловичем Бутлеровим (1861) та ін. Успішний розвиток органічного синтезу продемонстрував помилковість і необґрунтованість віталістичних поглядів. Ці досягнення аналітичного періоду сприяли утвердженню матеріалістичного погляду на єдність природи і створили передумови для вироблення міцної теоретичної бази органічної хімії.

Найбільшою подією в розвитку органічної хімії стало створення в 60-х роках XIX століття великим російським ученим О. М. Бутлеровим теорії хімічної будови органічних сполук. Саме відтоді починається *структурний період* бурхливого розвитку органічної хімії, упродовж якого вона остаточно сформувалася як самостійна наука. Першорядного значення набув органічний синтез, за допомогою якого одержано багато не віднайдених у природі речовин. У цей час було встановлено будову багатьох природних сполук, зроблено низку важливих відкриттів. Наприкінці XIX — на початку XX століть органічний синтез був запроваджений у хімічну промисловість. З'явилися галузі з виробництва синтетичних барвників, лікарських засобів, вибухових речовин.

*Сучасний період* розвитку органічної хімії характеризується більш значними масштабами органічного синтезу, широким застосуванням фізичних методів та обчислювальної техніки, дедалі більшим упровадженням методів квантово-механічної теорії. Це дозволило одержати якісно нові уявлення про будову органічних сполук, з'ясувати механізми хімічних взаємодій.

Із сучасної органічної хімії вирости й успішно розвиваються такі самостійні напрямки, як хімія гетероциклічних сполук, хімія високомолекулярних сполук, антибіотиків, гормонів, вітамінів, хімія елементарноорганічних сполук тощо.



Фрідріх ВЕЛЕР  
(1800 — 1882)

Німецький хімік, учень Й. Я. Берцеліуса. Дослідження присвячені як неорганічній, так і органічній хімії. Довів (1828) можливість одержання сечовини шляхом упарювання водного розчину амоній ціанату, що вважається першим синтезом природної органічної речовини з неорганічної. Одержав металічний алюміній (1827), берилій та ітрії (1828) нагріванням їхніх хлоридів з калієм, фосфор (1829) з кальцій фосфату, силіцій і його водневі і хлористі сполуки (1856—1858), кальцій карбід і ацетилен з нього (1862). Президент Німецького хімічного товариства (1877).

### 1.3. РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО БУДОВУ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Виникнення перших теорій про будову органічних сполук припадає на аналітичний період історії органічної хімії. На початку XIX століття при дослідженні органічних сполук хіміки звернули увагу на те, що в ряді хімічних перетворень окремі групи атомів, так звані радикали, у незміненому вигляді переходять з однієї речовини в іншу (1815 р., Жозеф Луї Гей-Люссак; 1832 р., Фрідріх Велер і Юстус Лібіх). На підставі створеної в 1812 році Й. Я. Берцеліусом електрохімічної теорії, яка стверджувала, що всі хімічні сполуки побудовані з електропозитивних і електронегативних атомів або атомних груп, які утримуються за рахунок електростатичних сил, ряд учених створили першу теорію в органічній хімії — *теорію радикалів* (Ю. Лібіх, Ф. Велер, Й. Берцеліус).

Автори цієї теорії вважали, оскільки радикали не змінюються при хімічних перетвореннях, то подібно до того, як неорганічні речовини складаються з атомів, органічні — з радикалів.

У 1833—1834 роках французький хімік Жан Батист Дюма, вивчаючи дію хлору на органічні сполуки, установив, що в органічних радикалах атоми Гідрогену можуть заміщатися на атоми Хлору, тобто радикал може змінюватися. Ці дослідження завдали нищівного удару по теорії радикалів.

У 40-х роках XIX століття теорію радикалів змінила більш досконала *теорія груп*, основоположник якої французький хімік Шарль Фредерік Жерар. На відміну від теорії радикалів, що акцентує увагу в хімічних перетвореннях на незмінній частині молекули — радикалі, теорія типів з'явилася в результаті узагальнення спостережень за змінною частиною молекули (те, що сьогодні називаємо функціональною групою). Ці спостереження лягли в основу класифікації органічних сполук за типами хімічних перетворень. Спочатку були виділені аналоги (типи) води, хлороводню, амоніаку, водню, потім з'явився тип метану.

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

Наведені типові формули показують, наприклад, що при заміщенні в молекулі води одного атома Гідрогену на залишок  $\text{C}_2\text{H}_5$  утворюється етиловий спирт, двох — діетиловий етер і т. д.

До середини ХІХ століття в міру нагромадження значного експериментального матеріалу теорія типів уже була неспроможною пояснити чимало фактів. Намагаючись урятувати теорію, її прихильники вводили нові типи. Часто одну і ту ж сполуку доводилось відносити до кількох типів і позначати різними типовими формулами.

Для подальшого розвитку органічної хімії була потрібна нова, більш досконала теорія. Створення такої теорії, що заклала наукові основи органічної хімії, належить великому російському вченому О. М. Бутлерову. Використовуючи відкриття німецького хіміка Фрідріха Августа Кекуле про *чотиривалентність атома Карбону* (1857) і шотландського хіміка Арчибальда Скотта Купера про *здатність атомів Карбону з'єднуватися в довгі ланцюги* (1858), О. М. Бутлеров створив *теорію хімічної будови органічних сполук*, основні принципи якої виклав у доповіді «Про теорію хімічної будови» на Міжнародному з'їзді натуралістів і лікарів у Шпейєрі 19 вересня 1861 року.

**Основні положення теорії хімічної будови:**

1. Атоми, що входять до складу молекули органічних сполук, зв'язані один з одним за строго визначеним порядком, відповідно до їх валентності. Послідовність зв'язування атомів у молекулі називається хімічною будовою.

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

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

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

Теорія хімічної будови О. М. Бутлерова дозволила не лише систематизувати зібраний на той час в органічній хімії величезний матеріал, але і передбачити існування нових сполук, а також указати шляхи їх синтезу. За важливістю її можна порівняти з Періодичною системою елементів Дмитра Івановича Менделєєва. Блискучим підтвердженням теорії стало одержання в 1867 році О. М. Бутлеровим ізобутану, передбаченого ним же.

Теорія хімічної будови О. М. Бутлерова — найважливіша частина теоретичного фундаменту органічної хімії. Подальшого розвитку вона набула в працях учня О. М. Бутлерова — Володимира Васильовича Марковникова, який установив закономірності взаємного впливу атомів у молекулах.

У 1874 році теорію хімічної будови доповнила *теорія просторового розташування атомів у молекулах (стереохімічна теорія)*. Її автори голландський хімік Якоб Хендрик Вант-Гофф і французький хімік Жозеф Ашиль Ле Бель незалежно один



**Олександр Михайлович БУТЛЕРОВ  
(1828 — 1886)**

Російський хімік, академік Петербурзької академії наук (з 1874). Творець теорії хімічної будови в органічній хімії. Обґрунтував ідею про взаємний вплив атомів у молекулі. Передбачив і пояснив (1864) ізомерію багатьох хімічних сполук. Заклав основи вчення про таутомерію. Засновник школи російських хіміків.



**Юсуг ЛПБІХ**  
(1803—1873)

Німецький хімік, член Баварської академії наук (з 1854), потім її президент (з 1859). Учився також у Сорбоні в Ж. Л. Гей-Люссака.

Наукові дослідження присвячені головним чином органічній хімії. Уперше одержав (1838) незалежно від французького хіміка Е. Субейрана хлороформ. Разом з Велером установив (1832) правильну формулу бензойної кислоти. Відкрив (1832) хлораль. Удосконалив (1831—1833) методику визначення Карбону і Гідрогену в органічних сполуках. Установив (1832) склад молочної кислоти. Відкрив (1835) оцтовий альдегід. Уперше запропонував термін «альдегід» (від лат. *alcohol dehydrogenatus*). Запропонував також класифікацію кислот залежно від їх основності. Досліджував алкалоїди (хінін, шинхонін, морфін, коніїн). Відкрив (1846) тирозин. Запропонував підрозділити склад харчових продуктів на жири, білки і вуглеводи. Один із засновників агрохімії. Запропонував (1840) теорію мінерального живлення рослин. Займався розробкою кількісних методів аналітичної хімії. Сконструював оригінальні прилади для аналітичних досліджень. Засновник школи хіміків.

пояснення стійкості ароматичних систем і сформулював теоретично обґрунтоване правило, що дозволяє передбачити, буде система ароматичною чи ні (правило Гюккеля). Інтенсивного розвитку квантово-механічні дослідження набули з появою в 60-х роках ХХ століття електронно-обчислювальної техніки.

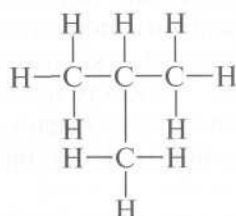
від одного дійшли висновку про тетраедричну напрямленість зв'язків атома Карбону в просторі (чотири валентності атома Карбону напрямлені до кутів тетраедра, у центрі якого знаходиться атом Карбону).

Подальшому розвитку теорії хімічної будови сприяло впровадження в органічну хімію електронних уявлень. У 1916 році американським ученим Гільбертом Ньютоном Льюїсом була запропонована **електронна теорія хімічного зв'язку** (так звана **теорія електронних пар**), за якою хімічний зв'язок в органічних сполуках представлено парою електронів, виділених по одному кожним з атомів. Окрім цього, Г. Н. Льюїс висловив припущення, що електронна пара, що бере участь в утворенні хімічного зв'язку, може зміщуватися до одного з атомів. Ця думка виявилася надзвичайно важливою і була покладена в основу **теорії електронних зміщень**. У працях Роберта Робінсона (1922), а пізніше Кристофера Інгольда (1926—1934) були впроваджені і розвинуті уявлення про зміщення електронів у простих зв'язках (індуктивний ефект) та кратних зв'язках (мезомерний ефект). Теорія електронних зміщень набула досить значного поширення в органічній хімії, оскільки дозволяє встановити залежність між електронною будовою і реакційною здатністю органічних сполук. Новим етапом у розвитку теорії хімічної будови стало застосування в 30-х роках минулого сторіччя в органічній хімії квантової механіки. У цей час були розроблені квантово-механічні методи опису структури молекул — метод молекулярних орбіталей (Джо Едвард Леннард-Джонс, Роберт Сандерсон Маллікен, Фрідріх Гунд, 1928—1932) та метод валентних зв'язків (Лайнус Карл Полінг, Джон Кларк Слейтер, 1931—1934). Використовуючи метод валентних зв'язків, американський фізик і хімік Л. Полінг розробив **теорію резонансу**, яка дозволила пояснити багато властивостей ароматичних систем. За допомогою методу молекулярних орбіталей німецький хімік і фізик Ерїх Гюккель дав

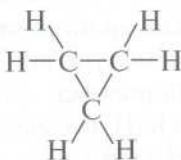
## 1.4. СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ

**Структурна формула.** Структурна (графічна) формула відображає природу атомів, що входять до складу молекули, їх кількість і послідовність зв'язування, а також тип зв'язків між ними.

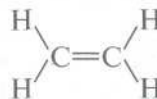
Хімічні зв'язки в структурній формулі умовно прийнято позначати валентним штрихом:



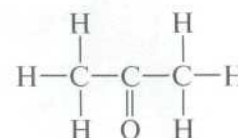
ізобутан



циклопропан

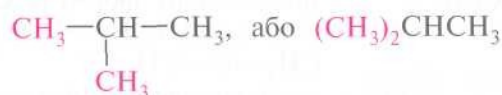


етилен

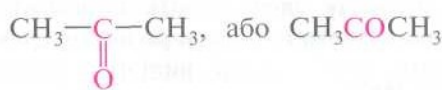


ацетон

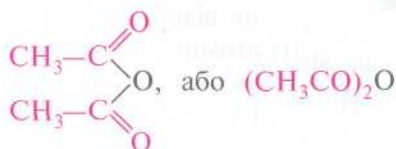
Для зручності запису часто обирають *скорочену структурну формулу*, в якій частина зв'язків не позначається, а наводяться лише ті, які необхідні для однозначного опису структури молекули:



ізобутан

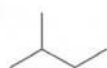


ацетон



оцтовий ангідрид

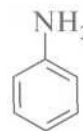
Існує також спрощений спосіб написання структурних формул, який полягає в тому, що вуглецевий скелет молекули зображують тільки за допомогою валентних зв'язків без позначення атомів Карбону і зв'язків С—Н. Припускають, що координаційне число кожного атома Карбону доповнюється до чотирьох атомами Гідрогену. Таким чином, кінцеві прямі лінії позначають метильні групи, а не атоми Гідрогену.



2-метилбутан



циклопропан



анілін



фуран

Цим способом широко користуються для зображення молекул карбоциклічних і гетероциклічних сполук.

**Молекулярна формула.** Молекулярна (брутто-) формула показує, які атоми і в якій кількості входять до складу молекули. Як приклад нижче наведено структурну і молекулярну формули метанолу:



структурна формула



**Фрідріх Август КЕКУЛЕ**  
(1829—1896)

Німецький хімік-органік. Наукові інтереси — теоретична органічна хімія й органічний синтез. Запропонував циклічну структурну формулу бензену (1865). Синтезував тіооцтову (1854), гліколеву (1856) кислоти, трифенілметан (1872), антрахінон (1878). Запропонував методи синтезу тіофену. Висловив (1857) думку про валентність як про ціле число одиниць спорідненості, яке має атом. Президент Німецького хімічного товариства (1878, 1886, 1891).



молекулярна формула

При складанні молекулярної формули насамперед указують кількість атомів Карбону і Гідрогену, а потім за алфавітним порядком (латинськими назвами елементів) — кількість інших елементів, що входять до складу молекули. Наприклад, для хлороцтової кислоти  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  молекулярна формула має вигляд  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ .

Молекулярні формули, на відміну від структурних формул, не дають однозначної відповіді про будову речовини. Одній і тій же молекулярній формулі можуть відповідати дві і більше сполук. Так, однакову молекулярну формулу  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  мають етиловий спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$  і диметиловий етер  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ .

З наведених варіантів зображення молекул частіше застосовують структурні формули, які дозволяють за допомогою певної символіки показати розподіл електронної густини в молекулі, виділити реакційні центри та описати запропонований механізм реакції. Водночас структурних формул є та обставина, що вони не відображають справжнього розташування атомів у просторі. Більш повне уявлення про будову молекул дають стереохімічні формули і молекулярні моделі (див. розд. 5.2.1).

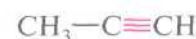
## Глава 2

# КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### 2.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Найважливішими класифікаційними ознаками органічних сполук є будова вуглецевого ланцюга і природа функціональної групи.

**Класифікація за будовою вуглецевого ланцюга.** Залежно від структури вуглецевого скелета всі органічні сполуки поділяють на дві групи: *ациклічні* та *циклічні*. До ациклічних (їх ще називають *аліфатичними*) належать речовини з відкритим (незамкненим) ланцюгом. За будовою вуглеводневого скелета молекули розрізняють *насичені* і *ненасичені аліфатичні сполуки*. Насичені містять тільки прості зв'язки, ненасичені — кратні (подвійні і потрійні) вуглець-вуглецеві зв'язки:



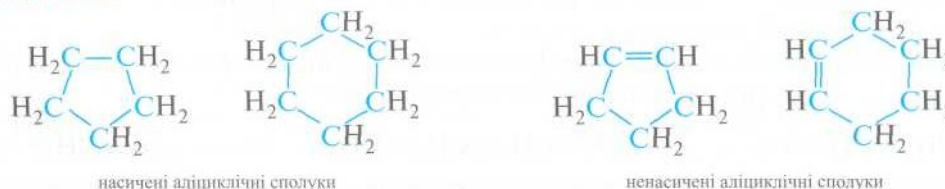
Циклічні органічні сполуки містять у своїй структурі замкнені ланцюги атомів — цикли. Залежно від природи атомів, що входять до складу циклу, їх поділяють на *карбоциклічні* та *гетероциклічні сполуки*.

У молекулах карбоциклічних сполук цикли складаються лише з атомів Карбону:

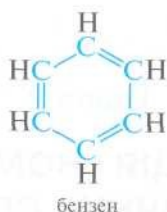


Група карбоциклів поєднує два типи органічних речовин, що істотно відрізняються за хімічними властивостями, — *аліциклічні* та *ароматичні*.

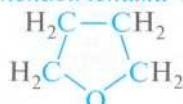
До аліциклічних сполук належать карбоцикли, що не мають ароматичного характеру. Аліциклічні сполуки за ступенем насиченості поділяють на *насичені* та *ненасичені*:



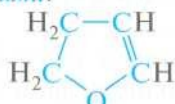
Для ароматичних сполук характерна наявність ароматичної системи. Родоначальником ароматичних сполук є бензен.



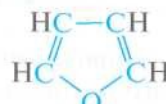
У гетероциклічних сполуках цикли поряд з атомами Карбону містять атоми інших елементів (частіше N, O, S). Гетероциклічні сполуки можуть бути *насиченими*, *ненасиченими* та *ароматичними*:



насичений гетероцикл



ненасичений гетероцикл



ароматичний гетероцикл

Усе вищевикладене можна зобразити у вигляді схеми:



У межах кожного з названих рядів органічні сполуки розподіляються за класами.

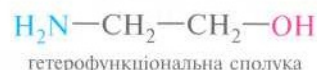
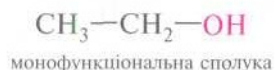
*Сполуки, молекули яких складаються лише з атомів Карбону і Гідрогену, називають вуглеводнями.*

При заміщенні у вуглеводнях одного або кількох атомів Карбону на функціональну групу утворюються інші класи органічних сполук.

**Класифікація за природою функціональної групи.** *Функціональна група — структурний фрагмент молекули, що визначає її хімічні властивості.* Наприклад, властивості алкенів визначаються насамперед присутністю подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку, карбонових кислот — карбоксильної групи —COOH, спиртів — наявністю гідроксилу —OH і т. д. За природою функціональної групи вирізняються різноманітні класи органічних сполук, основні з яких наведені в табл. 2.1.

За кількістю та однорідністю функціональних груп органічні сполуки поділяють на *моно-*, *полі-* і *гетерофункціональні*.

*Монофункціональні містять одну функціональну групу, поліфункціональні — кілька однакових, а гетерофункціональні — кілька різних груп:*



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



Таблиця 2.1

Класи органічних сполук

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група	
		позначення	назва
Галогенопохідні вуглеводнів	$R-Hal$	$-Hal$ ( $-F, -Cl, -Br, -I$ )	Галоген
Спирти, феноли	$R-OH$	$-OH$	Гідроксильна
Тиоспирти, тиофеноли	$R-SH$	$-SH$	Сульфгідрильна, меркаптогрупа
Етери	$R-O-R$	$-OR$	R-оксигрупа
Сульфіди (тіоетери)	$R-S-R$	$-SR$	R-тіогрупа
Альдегіди	$R-CHO$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\   \\ H \end{array}$	Альдегідна
Кетони	$\begin{array}{c} R \\   \\ C=O \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	Кетогрупа
Карбонові кислоти	$R-COOH$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\   \\ OH \end{array}$	Карбоксильна
Нітрили	$R-CN$	$-C\equiv N$	Нітрильна, ціаногрупа
Сульфонові кислоти	$R-SO_3H$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -S-OH \\    \\ O \end{array}$	Сульфогрупа
Нітросполуки	$R-NO_2$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -N^+ \\   \\ O^- \end{array}$	Нітрогрупа
Нітрозосполуки	$R-NO$	$-N=O$	Нітрозогрупа
Аміни	$R-NH_2$	$-NH_2$	Аміногрупа
Діазосполуки	$R-\overset{+}{N}\equiv N\overset{-}{X}$	$-\overset{+}{N}\equiv N$	Діазогрупа
Азосполуки	$R-N=N-R$	$-N=N-$	Азогрупа

## 2.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

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

**Тривіальна номенклатура.** Перші назви, які давалися органічним сполукам, були випадковими. *Тривіальні*, або *емпіричні*, назви сполук відбивають природні джерела сполук (мурашина і лимонна кислоти, сечовина, індиго, кофеїн), способи добування (пірогалол, піровиноградна кислота), характерні властивості (пікринова і капронова кислоти, флуоресцеїн, малахітовий зелений), імена першовідкривачів (реактив Гриньяра, кетон Міхлера). Тривіальні назви органічних сполук міцно

вкоренилися, і багато з них досі загальновізані. Особливо широко ними користуються для позначення складних сполук і нових сполук невстановленої будови. Ці назви не відображають реальної хімічної будови, їх кількість значна і продовжує збільшуватися.

**Раціональна номенклатура.** Це перша номенклатура, за якою почали враховувати в назві речовини її будову. В основі раціональних назв використовується принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди.

*Гомологічним називають ряд сполук, в якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на групу  $\text{CH}_2$ .*

Відповідно до раціональної номенклатури всі речовини в певному гомологічному ряду розглядаються як похідні найпростішого представника цього ряду, зокрема в алканів — метану<sup>1</sup>, в алкенів — етилену і т. д.:



Однак для назви складних хімічних структур раціональна номенклатура виявилася непридатною. Нині застосування цієї номенклатури обмежене.

**Міжнародна номенклатура (IUPAC).** Основи міжнародної номенклатури закладені 1892 року на Міжнародному конгресі хіміків у Женеві (жєневська номенклатура). У 1930 році на X конгресі хіміків у Льєжі вона була дещо вдосконалена і доповнена (льєзька номенклатура) і, нарешті, на XIX конгресі Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії 1957 року було розроблено правила сучасної номенклатури, відомої під назвою «номенклатура IUPAC»<sup>2</sup>.

Номенклатурні правила IUPAC визнані в усіх країнах світу і дозволяють дати однозначну назву будь-якій органічній сполуці.

В Україні 1992 року була створена Українська національна комісія з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТєрН), основним завданням якої було упорядкування української термінології за правилами IUPAC. Використання рекомендацій дає можливість уникнути тих непорозумінь і відхилень від систематичної номенклатури, що виникають у результаті копіювання російських термінів. Традиційно аєени називають бензол, толуол, ксилол, стирол, кумол, нафталін тощо, хоча суфікс *-ол* за правилами IUPAC указує на присутність гідроксильної групи, а суфікс *-ин (-in)* — потрійного зв'язку.

Рекомендовані назви бензен, толуєн, ксилєн, стерєн, кумєн, нафталєн відповідають термінам benzene, toluene, xylene, sterene, cumene, naphthalene. Запропоновано назви спиртів, фенолів: глицєрол, пєнтаєритрол, інозитол, холестерол, пірокатєхол, резорцинол, флороглуєцинол і т. ін.

Відродження і становлення української термінології дає можливість повернути вдалі терміни, що з'явилися в українських словниках ще в 20-х роках XX століття (єтер, єстер, єтерифікація, єстерифікація). Слід зазначити, що становлення української номенклатури вимагає певного часу, який і розставить усі акценти.

Номенклатура IUPAC передбачає кілька варіантів утворення назв органічних сполук, з яких найбільш уживані замісниковий і радикало-функціональний.

Іноді з метою максимального спрощення побудови назв сполук використовують сполучниковий, замісний та інші варіанти номенклатури IUPAC.

<sup>1</sup> Назву «метан» присвоюють найбільш заміщеному атому Карбону.

<sup>2</sup> The International Union of Pure and Applied Chemistry — Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії.

**Замісничова номенклатура.** При утворенні назв за замісничовою номенклатурою органічні сполуки розглядають як похідні найпростіших вуглеводнів, у молекулі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів, які називаються *замісниками*.

При складанні назви за замісничовим варіантом номенклатури IUPAC передусім визначають, які функціональні групи входять до складу сполуки, і обирають серед них старшу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Основні функціональні групи, розташовані в порядку зменшення старшинства

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група	Позначення	
			у префіксі	у суфіксі
Катіони	$R_2O^+$ , $R_3S^+$ , $R_4N^+$	$\equiv O^+$ , $\equiv S^+$ , $=N^+=$	-оніо-*	-оній*
Карбонові кислоти	$R-C(=O)OH$	$-C(=O)OH$	карбоксі-	-карбонова кислота
		$-(C(=O)OH)$	—	-ова кислота
Сульфонові кислоти	$R-SO_3H$	$-SO_3H$	сульфо-	-сульфонова кислота
Солі карбонових кислот	$R-C(=O)OM$	$-C(=O)OM$	—	метал...карбоксилат
		$-(C(=O)OM)$	—	метал...оат
Естери	$R-C(=O)OR$	$-C(=O)OR$	R-оксикар- боніл-	R...карбоксилат
		$-(C(=O)OR)$	—	R...оат
Галогенангідриди	$R-C(=O)Hal$	$-C(=O)Hal$	галоформіл-	-карбонілгалогенід
		$-(C(=O)Hal)$	—	-оїлгалогенід
Аміди	$R-C(=O)NH_2$	$-C(=O)NH_2$	карбамоїл-	-карбоксамід
		$-(C(=O)NH_2)$	—	-амід
Нітрили	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$	ціано-	-карбонітрил
		$-(C\equiv N)$	—	-нітрил

\* Природу катіона в назві вказують перед закінченням: оксоніо-(оксоній), амоніо-(амоній), сульфоніо-(сульфоній).

\*\* Атом Карбону, указаний в дужках, входить до складу головного вуглецевого ланцюга.

Закінчення табл. 2.2

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група	Позначення	
			у префіксі	у суфіксі
Альдегіди	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	$-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	форміл-	-карбальдегід
		$-(C) \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	оксо-	-аль
Кетони	$R \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} C=O$	$>C=O$	оксо-	-он
Спирти	$R-OH$	$-OH$	гідрокси-	-ол
Феноли	$Ar-OH$	$-OH$	гідрокси-	-ол
Тіюли (тіоспирти)	$R-SH$	$-SH$	меркапто-	-тіол
Гідропероксида	$R-OOH$	$-OOH$	гідроперокси-	—
Аміни	$R-NH_2$	$-NH_2$	аміно-	-амін
Іміни	$R-CH=NH$	$=NH$	іміно-	-імін

Якщо в сполучі міститься одна така група, вона вважається старшою; якщо дві і більше, старшою з них є розташована в табл. 2.2 вище. У назві органічної сполуки старша функціональна група позначається в суфіксі, а всі інші — у префіксі. За номенклатурними правилами IUPAC деякі функціональні групи не розглядають за старшинством і позначають у назві завжди в префіксі в алфавітному порядку.

**Функціональні групи, що позначаються тільки в префіксі:**  $-Br$  (бромо-),  $-Cl$  (хлоро-),  $-F$  (флуоро-),  $-I$  (йодо-),  $=N_2$  (діазо),  $-N_3$  (азидо-),  $-NO$  (нітрозо-),  $-NO_2$  (нітро-),  $=N \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow O \end{matrix}$  (аци-нітро-),  $-OR$  (R-окси-),  $-SR$  (R-тіо-) тощо.

Після визначення старшої групи встановлюють так звану *родонаціальну (материнську) структуру сполуки*.

**Родонаціальною структурою називають структурний фрагмент молекули, покладений в основу назви.** В ациклічних сполуках родонаціальною структурою є *головний вуглецевий ланцюг*, у карбо- і гетероциклічних — *цикл*:



Як головний обирають той вуглецевий ланцюг, який містить максимальну кількість (за порядком зменшення значущості): а) функціональних груп (див. табл. 2.2); б) кратних (подвійних і потрійних) зв'язків; в) атомів Карбону; г) замісників.

**Замісником називають будь-який атом або групу атомів, які не входять до родонаціальної структури.** Поняття «замісник» припускає як функціональну групу, так і радикал.

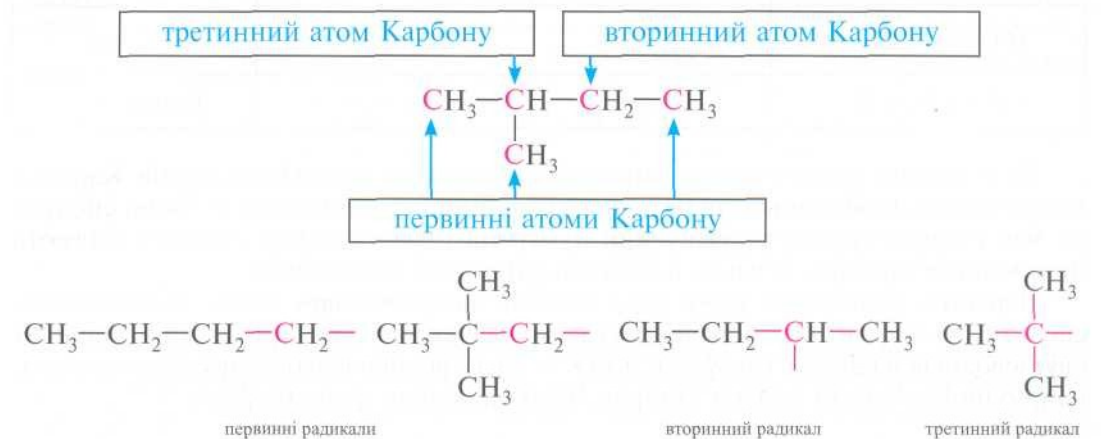
Радикал<sup>1</sup> являє собою залишок молекули вуглеводню, що утворюється в результаті видалення одного або кількох атомів Гідрогену.

Вільну валентність у радикалах позначають валентним штрихом. За кількістю вільних валентностей розрізняють одно-, дво- і тривалентні радикали:



Залежно від того, при якому атомі Карбону (первинному, вторинному або третинному) знаходиться вільна валентність, розрізняють первинні, вторинні і третинні радикали.

Первинним називають атом Карбону, безпосередньо зв'язаний тільки з одним атомом Карбону, вторинним — із двома, третинним — відповідно з трьома:



Назви і структурні формули деяких вуглеводневих радикалів наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Назви вуглеводневих радикалів

Структурна формула	Назва	Структурна формула	Назва
$\text{CH}_3\text{—}$	Метил	$\text{HC}\equiv\text{C—}$	Етиніл
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$	Етил	$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—}$	2-Пропініл
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Пропіл	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Метилен
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопропіл	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Етилен
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Бутил	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Триметилен
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2\text{—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутил	$\text{CH}_3\text{—CH=}$	Етиліден

<sup>1</sup> Слід відрізняти від поняття «вільний радикал» (частинка з неспареним електроном), наприклад  $\cdot\text{CH}_3$ .

Закінчення табл. 2.3

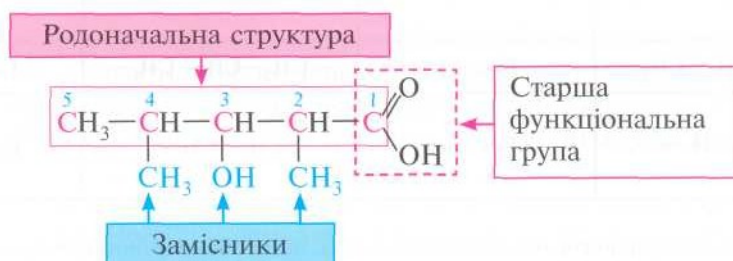
Структурна формула	Назва	Структурна формула	Назва
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>втор</i> -Бутил	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізопропіліден
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил	$\text{C}_6\text{H}_5-$	Феніл
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	Вініл; етеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аліл; 2-пропеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}$	Бензиліден
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	1-Пропеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}$	Бензилідин

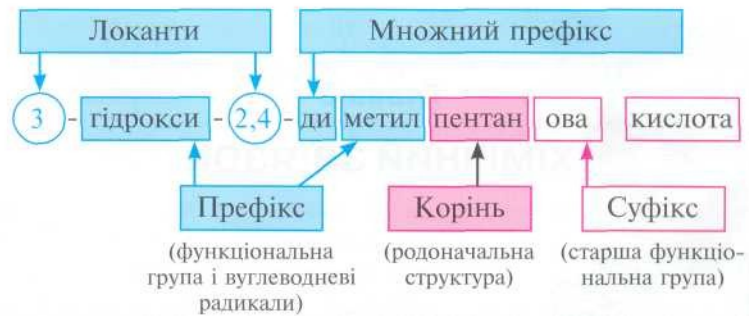
Визначивши родоначальну структуру, проводять нумерацію атомів Карбону таким чином, щоб старша група одержала якомога менший номер. Якщо сполука не має старшої групи, перевагу при нумерації (якомога менші номери) віддають положенням кратних зв'язків, а за їх відсутності — замісникам.

Нарешті, складають назву всієї сполуки, дотримуючись такої послідовності: спочатку за алфавітним порядком указують функціональні групи (крім старшої) і вуглеводневі радикали (*префікс*), потім — назву родоначальної структури (*корінь*), наприкінці — кратні зв'язки і старшу функціональну групу (*суфікс*):



Подвійний зв'язок у назві позначається суфіксом *-ен*, потрійний — *-ин* (*-ин*). Положення замісників і кратних зв'язків указують цифрами або буквами (*локантами*). За наявності в молекулі кількох однакових замісників або кратних зв'язків для їх позначення застосовують *множні префікси*: *ди-* (два), *три-* (три), *тетра-* (чотири), *пента-* (п'ять) і т. д.

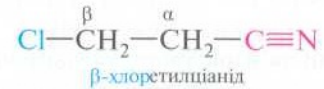
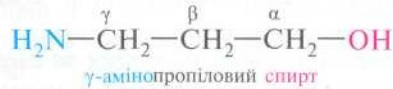




**Радикало-функціональна номенклатура.** Для деяких органічних сполук номенклатура IUPAC, поряд із замісниковим, передбачає і радикало-функціональний варіант утворення назв. В основу цих назв покладено назву функціонального класу (спирт, етер, кетон тощо), якому передують найменування вуглеводневих радикалів:



Якщо сполука містить кілька функціональних груп, то аналогічно замісниковій номенклатурі старша з них визначає належність до класу, який беруть за основу назви, решту вказують у префіксах. Для позначення родоначальної структури частіше застосовують тривіальні назви. У радикало-функціональній номенклатурі як локанти зазвичай використовують літери грецького алфавіту  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  і такі інші, причому літерою  $\alpha$  позначають найближчий від старшої функціональної групи атом Карбону,  $\beta$  — другий,  $\gamma$  — третій і т. д.



Розглянуті в цій главі основні принципи номенклатури органічних речовин є лише коротким поясненням до численних назв і номенклатурних правил, викладених у наступних главах підручника, присвячених конкретним класам сполук.

## Глава 3

# ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Вивчення органічної хімії значно спростилося завдяки розвитку теорії хімічного зв'язку. На підставі існуючих уявлень про природу хімічного зв'язку та електронну структуру молекул стало можливим пояснити реакційну здатність органічних сполук, зрозуміти і запам'ятати фактичний матеріал хімії.

### 3.1. ТИПИ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

У 1916 році німецький учений Вальтер Коссель і американський учений Гільберт Ньютон Льюїс запропонували електронну теорію хімічного зв'язку, яка стала важливим етапом у розвитку теорії будови. *Відповідно до електронної теорії хімічний зв'язок розглядається як результат взаємодії зовнішніх електронних оболонок (валентних електронів) атомів.* З огляду на хімічну інертність благородних газів, їх зовнішні електронні оболонки (для Гелію — двоелектронна, для Неону, Аргону і под.— восьмиелектронна) вважають найбільш стійкими до взаємодії. Намагання атомів інших елементів зв'язуватися один з одним обумовлено нестійкістю їх валентних оболонок. Тому кожен атом, утворюючи хімічний зв'язок, приймає, віддає або успільнює валентні електрони таким чином, щоб його зовнішня електронна оболонка відповідала конфігурації інертних газів. Такий принцип заповнення валентних оболонок отримав назву «октетне правило», або «правило октету».

Залежно від способу утворення розрізняють два основних типи хімічного зв'язку — іонний і ковалентний.

**Іонний зв'язок** утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. Електронна конфігурація інертного газу досягається в цьому випадку шляхом перенесення електрона до більш електронегативного атома. Таким чином утворюються протилежно заряджені іони, які електростатично взаємно притягаються. Тому іонний зв'язок називають ще *електровалентним*:

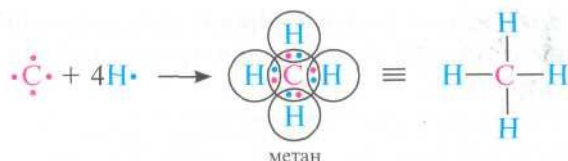


У наведеному прикладі іон Натрію має електронну конфігурацію Неону, а іон Хлору — конфігурацію Аргону.

Сполуки з іонним зв'язком мають високі температури плавлення, добре розчиняються в полярних розчинниках, у водних розчинах дисоціюють на іони. Їх розчини і розплави проводять електричний струм.

**Ковалентний зв'язок** — основний тип хімічного зв'язку в органічних сполуках. Він утворюється між атомами, рівними або близькими за електронегативністю. Електронна конфігурація інертного газу в цьому випадку досягається за рахунок успільнення валентних електронів і формування однієї або кількох спільних електронних пар:





Унаслідок успільнення валентних електронів Карбону і Гідрогену утворюються чотири електронні пари, які спільні для цих атомів. Атом Карбону при цьому набуває конфігурацію Неону, а атоми Гідрогену — конфігурацію Гелію. Кожна з успільнених пар електронів складає ковалентний зв'язок, який позначається у вигляді валентного штриха (—).

При утворенні ковалентного зв'язку між атомами з однаковою електронегативністю спільна електронна пара розташовується симетрично відносно центрів обох атомів. Такий зв'язок називають *ковалентним неполярним*:



ковалентний неполярний зв'язок

Якщо в утворенні ковалентного зв'язку беруть участь атоми з різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до атома з більшою електронегативністю. Такий зв'язок називають *ковалентним полярним*:



ковалентний полярний зв'язок

Полярний ковалентний зв'язок зображують у вигляді стрілки (→), спрямованої до більш електронегативного атома. Літерою  $\delta$  (грец. «дельта») умовно позначають часткові заряди на атомах. Символ  $\delta+$  відображає понижену, а  $\delta-$  — підвищену електронну густину.

Залежно від кількості спільних електронних пар, що виникають між атомами при утворенні зв'язку, розрізняють *прості* і *крат-*



Альфред Бернхард **НОБЕЛЬ**  
(1833—1896)

Шведський інженер-хімік, винахідник і промисловець. Народився в Стокгольмі (Швеція). У 1843—1850 роках жив у Петербурзі, де його батько займався розробкою та виробництвом торпед і мін для підводних човнів. З 1850 року вивчав хімію в Німеччині, Франції, Італії і США. Винаходи пов'язані з виробництвом вибухових речовин (динаміт, балістит тощо). В останні роки життя проводив дослідження в галузі електрохімії, оптики, біології.

Отримані 355 патентів зробили його заможною людиною. Він ніколи не був одружений і після смерті все своє багатство (\$ 9 200 000) заповідав для заснування премій тим, хто «приніс неоціненну користь людству».

Він заповів, щоб уся сума була інвестована, а щорічний дохід розділявся на п'ять рівних частин, якими будуть нагороджені люди, котрі внесли значний вклад у галузі хімії, фізики, фізіології, медицини, літератури, а також людина, яка найбільше зробила для досягнення рівності серед націй, роззброєння, проведення конгресів, присвячених проблемі миру в усьому світі. Як особливу умову Нобель застерігав, що премія має присуджуватися кандидатам будь-якої національності, кожна премія може бути розділена не більше ніж між трьома кандидатами і не може бути присуджена посмертно.

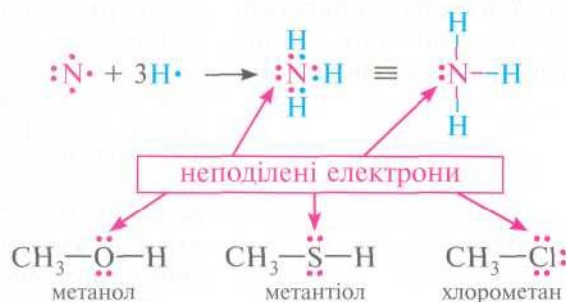
Нобель заповідав, щоб премії присуджували такі організації: в галузі хі-

мії і фізики — Королівська академія наук Швеції, у галузі фізіології або медицини — Каролінський інститут у Стокгольмі, в галузі літератури — Шведська академія, за мир — комітет у складі п'яти осіб, обраних Норвезьким парламентом. Обговорення проходить таємно, і апеляції з приводу рішення не допускаються. Перша нагорода була вручена 1901 року. У 1969 році Шведський центральний банк заснував премію в галузі економіки на честь Альфреда Нобеля. Лауреат цієї премії вибирається Королівською академією наук Швеції. 10 грудня — у річницю смерті А. Нобеля — у Стокгольмі проходить церемонія вручення премій; премія за мир вручається в Осло.

ні ковалентні зв'язки. Прості представлені однією, кратні — двома або трьома парами електронів:

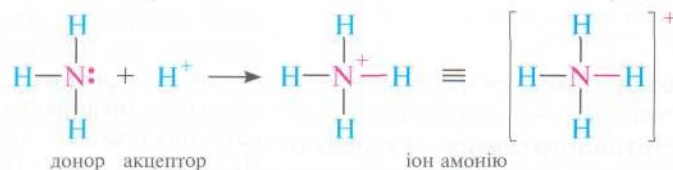


Атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, галогенів та деяких інших елементів при утворенні ковалентних зв'язків формують октетну оболонку успільненням не всіх зовнішніх електронів. Частина електронів не бере участь в утворенні хімічних зв'язків. Ці електрони називають *неуспільненими, неподіленими, або n-електронами*:



**Донорно-акцепторний зв'язок** — це різновид ковалентного зв'язку. Якщо ковалентний зв'язок утворюється шляхом успільнення пари електронів по одному від кожного атома, то донорно-акцепторний — за рахунок двох електронів, наданих одним з атомів. При цьому *атом, що постачає пару електронів у спільне користування, називають донором, а атом, що приймає електрони, — акцептором*. Донор повинен мати пару неподілених електронів. Акцептором може бути протон або інший атом, в якого не вистачає до утворення октету двох електронів.

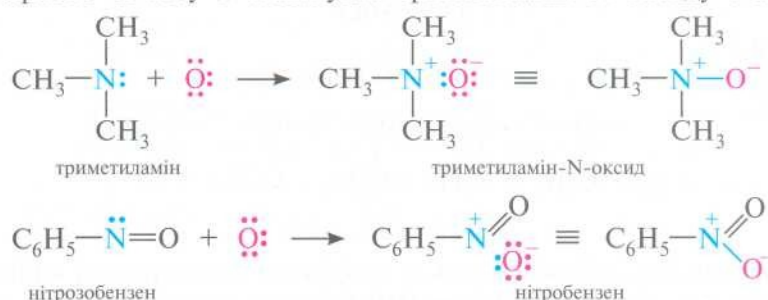
За донорно-акцепторним механізмом, наприклад, відбувається утворення іона амонію, гідроксонію і под.:



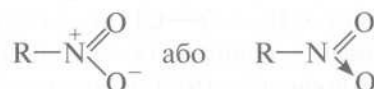
Оскільки пара електронів атома Нітрогену пішла на утворення зв'язку з протоном і стала спільною для обох атомів, атом Нітрогену набуває позитивного заряду. Утворений в іоні амонію за донорно-акцепторним механізмом ковалентний зв'язок нічим не відрізняється від трьох інших зв'язків.

Донорно-акцепторний зв'язок називають ще **координаційним**, оскільки при його утворенні відбувається процес координації неподіленої електронної пари.

Окремим різновидом донорно-акцепторного зв'язку є **семіполярний зв'язок**. Він утворюється при взаємодії атомів, що мають неподілені електронні пари (донори), з електронейтральними частинками, які містять секстет електронів (акцептори). Унаслідок утворення координаційного зв'язку атом-донор здобуває позитивний заряд, а атом-акцептор — негативний. У результаті ці два атоми виявляються зв'язаними подвійно: ковалентним і іонним зв'язком. Нижче наведені приклади утворення семіполярного зв'язку в молекулах триметиламін-N-оксиду і нітробензену:

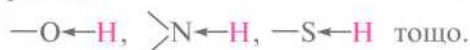


Незважаючи на те що в семіполярних зв'язках поряд з ковалентним зв'язком є і іонна взаємодія, сполуки, побудовані за цим типом, не проводять електричний струм. Семіполярний зв'язок прийнято позначати в такий спосіб:



**Водневий зв'язок** утворюється внаслідок електростатичної взаємодії між активними атомами Гідрогену в молекулі та атомами з неподіленою електронною парою ( $-\ddot{\text{O}}-$ ,  $-\ddot{\text{N}}<$ ,  $-\ddot{\text{F}}:$ , іноді  $-\ddot{\text{S}}-$ ,  $-\ddot{\text{Cl}}:$ ) у цій же або іншій молекулі.

Активними називають атоми Гідрогену, зв'язані в молекулі сильнополярним ковалентним зв'язком, наприклад:

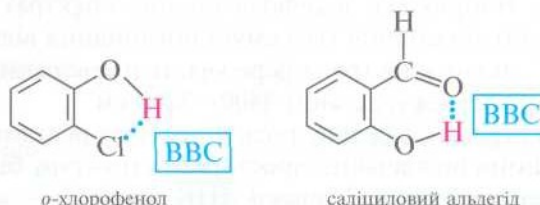


Графічно водневий зв'язок позначають трьома крапками:

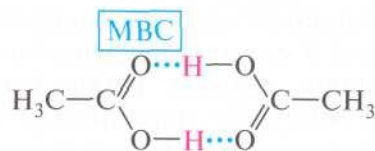


Енергія водневого зв'язку (10—40 кДж/моль) порівняно з енергією ковалентного зв'язку (340—360 кДж/моль) невелика.

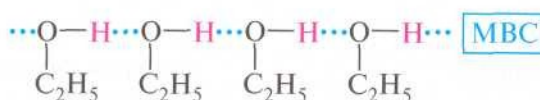
Розрізняють **внутрішньомолекулярні** і **міжмолекулярні водневі зв'язки**. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (**ВВС**) виникають у межах однієї молекули з утворенням п'яти-, шести- або семичленних хелатоподібних структур (від лат. *chela* — клішня):



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

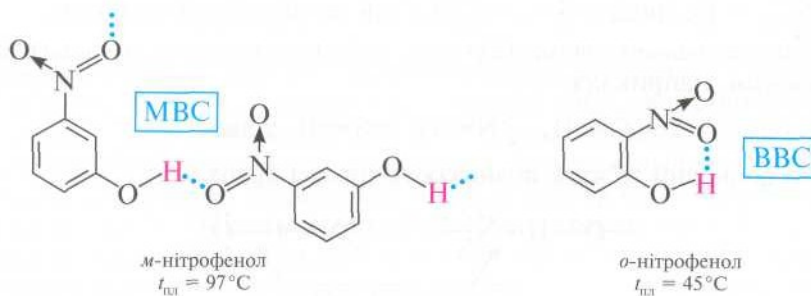


димер оцтової кислоти



асоціат етилового спирту

Наявність водневих зв'язків впливає на фізичні (температура кипіння і плавлення, розчинність, в'язкість, спектральні характеристики) і хімічні властивості органічних сполук. Міжмолекулярний водневий зв'язок сприяє підвищенню температури кипіння, а часто і температури плавлення речовини. Температура кипіння етилового спирту  $C_2H_5OH$  ( $78^\circ C$ ) значно вища за рахунок утворення асоціатів, ніж диметилового етеру  $CH_3-O-CH_3$  ( $-24^\circ C$ ), що має однакову з ним молекулярну масу, але не здатний утворювати водневий зв'язок. Аналогічно вища температура плавлення *m*-нітрофенолу ( $97^\circ C$ ) і *n*-нітрофенолу ( $114^\circ C$ ) порівняно з *o*-нітрофенолом ( $45^\circ C$ ) пояснюється утворенням міжмолекулярного водневого зв'язку.



Утворення водневого зв'язку між розчиненою речовиною і розчинником (якщо це можливо) значно збільшує розчинність речовини.

Водневий зв'язок, особливо внутрішньомолекулярний, впливає на конформацію молекул і швидкість перебігу хімічних реакцій.

Установити наявність водневого зв'язку можна за допомогою методів ІЧ-, КР- і ЯМР-спектроскопії. Наприклад, в інфрачервоних спектрах гідроксилонмісних сполук (спирти, феноли) спостерігається смуга поглинання вільної ОН-групи в ділянці  $3650-3590\text{ см}^{-1}$ , якщо ж ця група бере участь в утворенні водневого зв'язку, смуга поглинання виявляється в ділянці  $3400-3200\text{ см}^{-1}$ .

Водневі зв'язки відіграють важливу роль у перебігу різноманітних біохімічних процесів в організмі. Вони визначають просторову структуру білків, полісахаридів, беруть участь в утворенні подвійної спіралі ДНК тощо.

### 3.2. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ ОСНОВИ ТЕОРІЇ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Сучасна теорія хімічного зв'язку ґрунтується на квантово-механічному розгляді молекули як системи, що складається з електронів і атомних ядер. Квантово-механічний підхід до вивчення хімічних систем базується на розв'язанні хвильового рівняння Ервіна Шредінґера  $H\Psi = E\Psi$ , де  $H$  — оператор Гамільтона,  $E$  — повна енергія системи,  $\Psi$  (грец. «пси») — хвильова функція.

Рівняння Шредінґера описує енергію молекули будь-якої сполуки відповідно до хвильової функції, яка характеризує розподіл електронної густини в полі атомних ядер. Розв'язання рівняння зводиться до знаходження хвильової функції  $\Psi$ , залежної від просторових координат і спінових змінних усіх електронів. Квадрат модуля хвильової функції  $|\Psi|^2$  визначає імовірність виявлення електрона в «точці» простору, а сама функція  $\Psi$  описує орбіталь.

#### АТОМНІ ОРБІТАЛІ

*Атомною орбіталлю (АО) називають ділянку простору, усередині якої імовірність знаходження електрона максимальна.*

Відповідно до квантової теорії стан будь-якого електрона в атомі описується чотирма квантовими числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . Перші три числа характеризують атомну орбіталь: *головне квантове число  $n$*  визначає енергетичний рівень орбіталі, *побічне квантове число  $l$*  — геометричну форму орбіталі, *магнітне квантове число  $m$*  — орієнтацію різних атомних орбіталей у просторі. *Спінове квантове число  $s$*  описує обертання електрона навколо власної осі.

З курсу неорганічної хімії студентам відомі геометричні форми  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -атомних орбіталей (рис. 3.1).

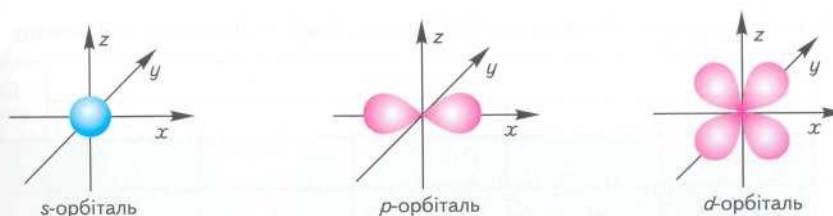


Рис. 3.1. Геометрична форма  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -атомних орбіталей

Атомні орбіталі  $s$ -типу мають сферичну симетрію. Існують три однакові за енергією  $p$ -АО гантелеподібної форми, які відрізняються одна від одної орієнтацією в просторі:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  (рис. 3.2).

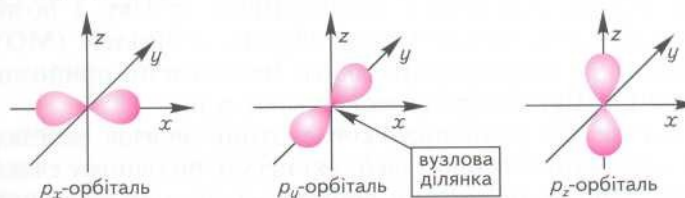


Рис. 3.2. Орієнтація  $p$ -атомних орбіталей по осях координат



**Ервін ШРЕДІНГЕР**  
(1887—1961)

Австрійський фізик-теоретик. Один із творців квантової механіки. Розробив теорію руху мікрочастинок — хвильову механіку, в основу якої поклав виведене ним (1926) хвильове рівняння. Рівняння Шредінгера описує енергію молекули будь-якої хімічної сполуки відповідно до хвильової функції, яка характеризує розподіл електронної густини в полі атомних ядер.

Лауреат Нобелівської премії з фізики (1933, разом з П. Діраком).

Кожна  $p$ -орбіталь має вузлову ділянку, в якій імовірність перебування електрона дорівнює нулю. Існує п'ять атомних орбіталей  $d$ -типу з більш складною геометричною формою.

Відповідно до *принципу Паулі* на одній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів, і ці електрони повинні мати протилежні спіни (умовно позначається  $\uparrow\downarrow$ ).

Заповнення атомних орбіталей електронами здійснюється в порядку зростання енергій:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$  і т. д.

*Атомну орбіталь, не зайняту електронами, називають вакантною* (умовно позначається  $\square$ ).

Відповідно до *правила Гунда* заповнення орбіталей з однаковою енергією (так званих вироджених орбіталей) відбувається за таким порядком: спочатку кожна орбіталь заселяється одним електроном, і ці електрони повинні мати паралельні спіни, потім відбувається остаточне заповнення орбіталей електронами з антипаралельними спінами.

У табл. 3.1 наведені електронні конфігурації елементів, які найчастіше зустрічаються в органічній хімії.

Таблиця 3.1

Будова електронних оболонок атомів Гідрогену, Карбону, Нітрогену та Оксигену

Елемент	Тип орбіталей					Електронна конфігурація
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
<b>H</b>	$\uparrow$					$1s$
<b>C</b>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^2 2p^2$
<b>N</b>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
<b>O</b>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$

**Ковалентний зв'язок.** Для опису ковалентного зв'язку з позицій квантової механіки використовують метод молекулярних орбіталей (МО) і валентних зв'язків (ВЗ). Обидва методи являють собою математичні прийоми наближеного розв'язання рівняння Шредінгера стосовно молекули.

За методом ВЗ (теорія резонансу) ковалентний зв'язок розглядається як результат перекривання атомних орбіталей, які несуть по одному електрону з протилежними спінами. При цьому атомні орбіталі зберігають свою індивідуальність, а пара електронів локалізується в просторі між ядрами атомів. Застосування методу

ВЗ для опису молекули зводиться до складання максимальної кількості так званих *резонансних структур* і розгляду реальної молекули як гібрида цих структур.

*Резонансними, або граничними, називають структури, які відрізняються тільки розташуванням електронів.*

Наприклад, молекулу водню Н—Н можна зобразити як гібрид граничних структур  $\text{H}^+\text{H}^- \longleftrightarrow \text{H}^-\text{H}^+$  ( $\longleftrightarrow$  позначення резонансу). Теорія резонансу застосовується здебільшого для якісної оцінки реакційної здатності органічних сполук.

У методі МО теж виходять з припущення, що ковалентний зв'язок утворюється внаслідок перекривання одноелектронних АО. Однак, на відміну від методу ВЗ, атомні орбіталі тут не зберігають своєї індивідуальності, а замість них утворюється така ж кількість орбіталей нового типу, названих молекулярними орбіталями (МО). З двох АО утворюється дві МО, з чотирьох — чотири, із шести — шість і т. д. Молекулярні орбіталі відрізняються від атомних тим, що електронні хмари оточують ядро вже не одного атома, а двох або кількох. Для утворення МО необхідно, щоб атомні орбіталі мали близькі енергії, однакову симетрію відносно лінії зв'язку в молекулі і достатню для перекривання довжину в просторі. На рис. 3.3 показана схема утворення ковалентного зв'язку в молекулі водню.

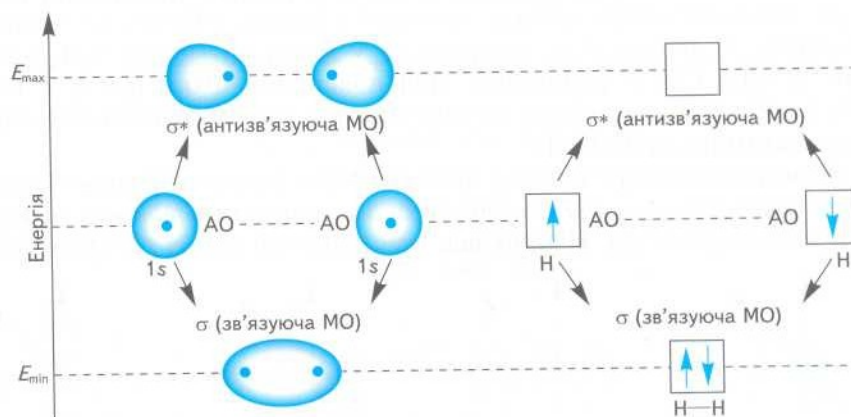


Рис. 3.3. Схема утворення ковалентного зв'язку Н—Н

Як бачимо, перекривання двох атомних орбіталей приводить до утворення двох молекулярних орбіталей. Одну з них, що має нижчу енергію, ніж вихідні АО, називають *зв'язуючою орбіталлю*, другу, яка має вищу енергію, ніж АО, що її утворила, називають *антизв'язуючою орбіталлю*. Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається аналогічно заповненню атомних, тобто за принципом Паулі і відповідно до правила Гунда. Спочатку електрони займають більш низькі за енергією зв'язуючі орбіталі, що приводить до утворення хімічного зв'язку між атомами. Молекулярна *антизв'язуюча* орбіталь в основному стані залишається вакантною. Її заповнення електронами відбувається при збудженні молекули, що призводить до послаблення зв'язку і розпаду молекули на атоми. Таким чином, за методом МО утворення ковалентного зв'язку уявляється як перехід двох електронів з атомних орбіталей на зв'язуючу молекулярну орбіталь.

Поряд зі зв'язуючими і антизв'язуючими МО існують *незв'язуючі молекулярні орбіталі*, на яких розташовуються неподілені пари електронів.

### 3.2.1. ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

За квантово-механічною теорією хімічного зв'язку число утворених атомом ковалентних зв'язків визначається кількістю одноелектронних атомних орбіталей, тобто кількістю неспарених електронів. Однак насправді атоми деяких елементів утворюють більше число ковалентних зв'язків порівняно з кількістю неспарених електронів в основному стані. Так, атом Карбону в основному стані має два неспарених електрони, але, як відомо, в органічних сполуках він утворює чотири ковалентні зв'язки. Це можна пояснити, якщо уявити, що один з  $2s$ -електронів переходить на вакантну  $2p_z$ -орбіталь:

1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
↑↓	↑↓	↑	↑	

основний стан атома Карбону

1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
↑↓	↑	↑	↑	↑

збуджений стан атома Карбону

У такому стані, який називають збудженим, атом Карбону має чотири одноелектронні орбіталі. Оскільки валентні орбіталі Карбону нерівноцінні (одна —  $s$ , а три —  $p$ ), то і ковалентні зв'язки, утворені з їхньою участю, не повинні бути еквівалентними. У дійсності ж, наприклад, у молекулі метану  $\text{CH}_4$  усі чотири ковалентні зв'язки  $\text{C}-\text{H}$  рівноцінні. Для пояснення цього факту в квантово-механічній теорії хімічного зв'язку введено математично обґрунтоване поняття про гібридизацію атомних орбіталей.

Суть гібридизації полягає в тому, що з декількох різних за формою і близьких за енергією атомних орбіталей утворюється така ж кількість однакових за формою та енергією гібридних орбіталей. Наприклад, при взаємодії однієї  $s$ - і трьох  $p$ -атомних

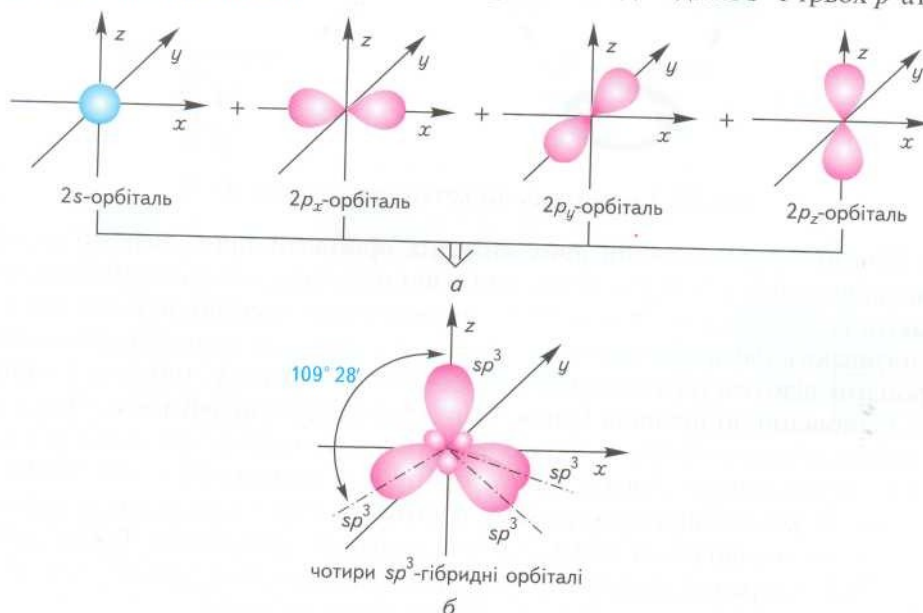



Рис. 3.4. Будова атома Карбону в  $sp^3$ -гібридизації:

а — схема утворення гібридних  $sp^3$ -орбіталей; б — взаємне розташування орбіталей при  $sp^3$ -гібридизації



орбіталей утворюються чотири гібридні орбіталі. За формою гібридна орбіталь відрізняється як від  $s$ -, так і від  $p$ -орбіталей, являючи собою несиметричну об'ємну вісімку: . Гібридні орбіталі є атомними орбіталями, але виникають тільки в процесі утворення хімічного зв'язку і не відбивають реальної структури вільного атома. У результаті перекривання більшої частки гібридної орбіталі з атомними орбіталями інших атомів утворюється ковалентний зв'язок. Порівняно з негібридизованими гібридні орбіталі вигідніші геометрично і внаслідок більшого перекривання з орбіталями інших атомів утворюють більш міцні зв'язки.

Для атома Карбону характерні три типи гібридизації з участю  $s$ - і  $p$ -орбіталей:  $sp^3$ -,  $sp^2$ - і  $sp$ -гібридизація. Кожному з цих видів відповідає певний валентний стан атома.

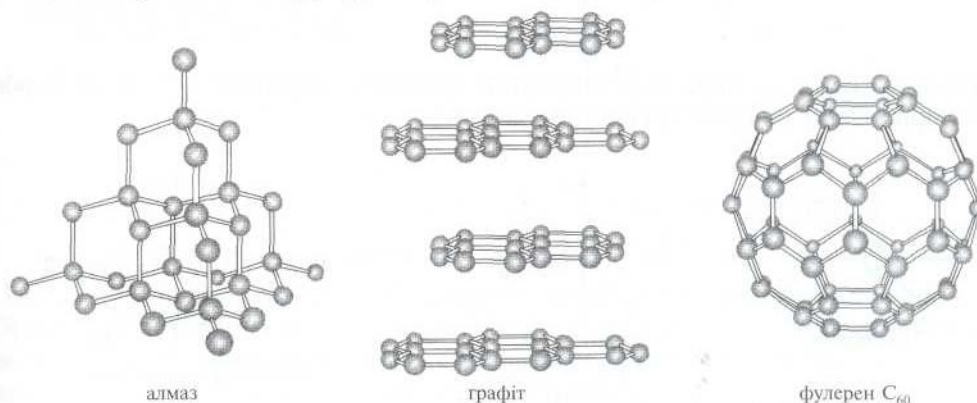
**$sp^3$ -Гібридизація атома Карбону (перший валентний стан).** При  $sp^3$ -гібридизації з однієї  $s$ - і трьох  $p$ -орбіталей утворюються чотири якісно нові, рівноцінні  $sp^3$ -гібридні орбіталі, направлені в просторі під кутом  $109^\circ 28'$  (від центра правильного тетраедра до його вершин). Тому  $sp^3$ -гібридизацію називають ще **тетраедричною** (див. рис. 5.1, а).

Виходячи зі схеми, наведеної на рис. 3.4, можна припустити, що частка  $s$ -хмари в гібридних  $sp^3$ -орбіталях дорівнює  $1/4$ . У першому валентному стані атом Карбону утворює лише прості ковалентні зв'язки.



#### Алотропні модифікації Карбону

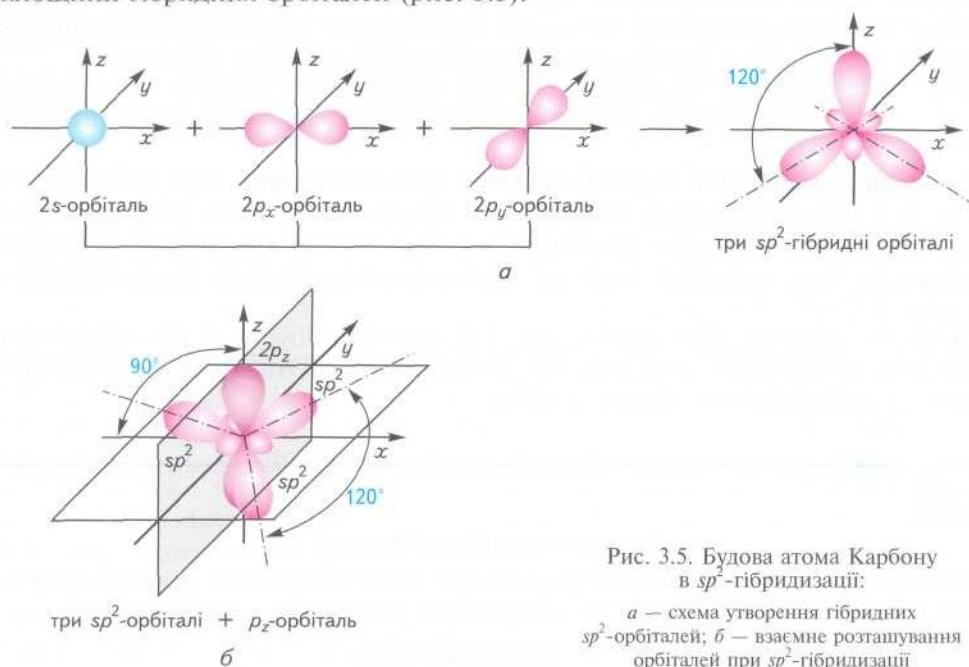
У вільному стані Карбон існує в трьох алотропних модифікаціях — алмаз, графіт, фулерени, що відрізняються структурою кристалічних решіток.



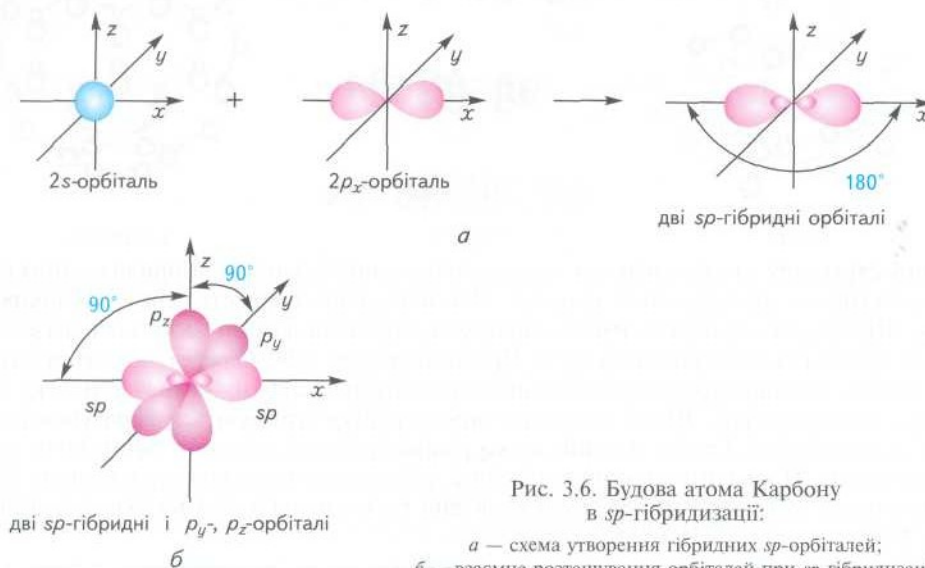
Міцну структуру алмазу визначає тетраедрична конфігурація  $sp^3$ -гібридизованих атомів Карбону. Алмаз — октаедричний кристал. Має найбільшу твердість серед усіх природних речовин. Шліфується тільки власним порошком. Огранені алмази називають діамантами. Алмаз не проводить електричний струм. При температурі  $1500^\circ\text{C}$  перетворюється в графіт.

Тригональна конфігурація  $sp^2$ -гібридизованих атомів Карбону визначає плоску гексагональну решітку графіту. Шари гексагональних структур утримуються за рахунок слабких вандерваальсових сил. Графіт м'який, легко розщеплюється на шари, залишаючи слід на твердій поверхні. Проводить електричний струм, сублимується при температурі вище  $3800^\circ\text{C}$ . Серед продуктів сублимації графіту була виявлена третя модифікація Карбону — фулерени (див. с. 214).

**$sp^2$ -Гібридизація атома Карбону (другий валентний стан).**  $sp^2$ -Гібридизація здійснюється внаслідок взаємодії однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей ( $p_x, p_y$ ). Таким чином утворюються три еквівалентні  $sp^2$ -гібридні орбіталі, що лежать в одній площині під кутом  $120^\circ$  (див. рис. 5.1, б). Тому  $sp^2$ -гібридизацію називають ще **тригональною**. Залишена негібридизованою  $p_z$ -орбіталь розташована в площині, перпендикулярній до площини гібридних орбіталей (рис. 3.5).



Умовно частка  $s$ -хмари в  $sp^2$ -гібридних орбіталах дорівнює  $1/3$ . Атом Карбону в  $sp^2$ -гібридизації утворює подвійний зв'язок.



***sp*-Гібридизація атома Карбону (третій валентний стан).** *sp*-Гібридизація виникає внаслідок злиття однієї *s*- і однієї *p*-орбіталей ( $p_x$ ). При цьому утворюються дві *sp*-гібридні орбіталі, розташовані одна відносно одної під кутом  $180^\circ$ . Звідси *sp*-гібридизацію називають *лінійною*. Негібридизовані  $p_y$ - і  $p_z$ -орбіталі розташовані у взаємно перпендикулярних площинах і під прямими кутами до *sp*-гібридних орбіталей (рис 3.6).

Частка *s*-хмари в гібридних *sp*-орбіталах дорівнює  $1/2$ . Атом Карбону в стані *sp*-гібридизації утворює потрійний зв'язок.

Слід зазначити, що поряд із трьома граничними варіантами гібридизації *s*- і *p*-орбіталей існує багато проміжних типів. Для експериментальної оцінки характеру гібридної орбіталі успішно використовують ЯМР-спектроскопію.

### 3.2.2. КОВАЛЕНТНІ $\sigma$ - І $\pi$ -ЗВ'ЯЗКИ

Залежно від способу перекривання атомних орбіталей розрізняють ковалентні зв'язки двох типів:  $\sigma$ - (грец. «сигма») зв'язки і  $\pi$ - (грец. «пі») зв'язки.

*$\sigma$ -Зв'язком називають одинарний ковалентний зв'язок, утворений у результаті перекривання атомних орбіталей уздовж лінії, яка з'єднує ядра двох атомів, що зв'язуються ( $\sigma$ -перекривання) (рис 3.7).*

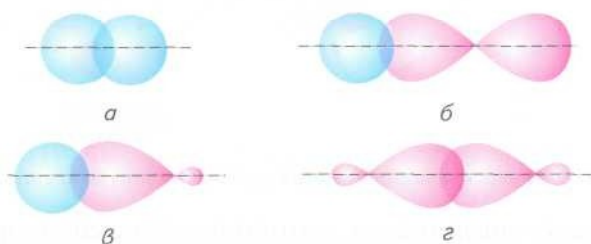


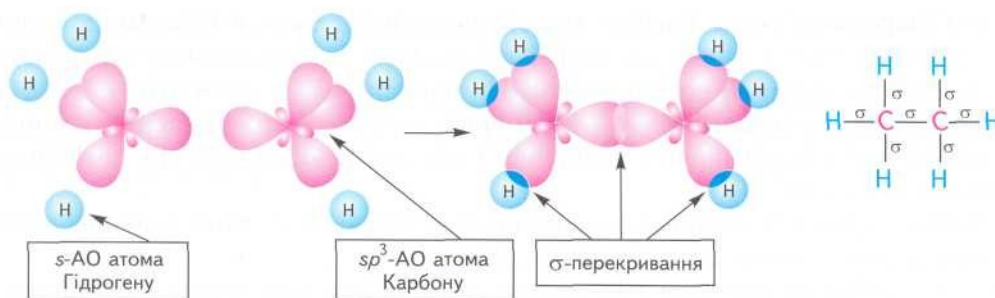
Рис. 3.7. Схема перекривання атомних орбіталей при утворенні  $\sigma$ -зв'язку:

а — тип  $s-s$ ; б — тип  $s-p$ ; в — тип  $s-sp^3$ ; г — тип  $sp^3-sp^3$

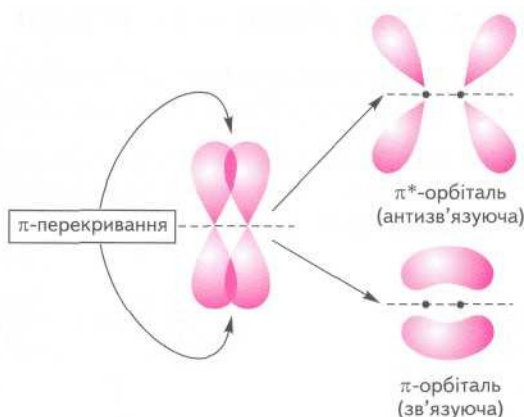
Молекулярні орбіталі, що виникають при цьому, називаються відповідно  $\sigma$ -МО (зв'язуюча молекулярна орбіталь) і  $\sigma^*$ -МО (антизв'язуюча молекулярна орбіталь) (див. рис. 3.3). Максимальна електронна густина при  $\sigma$ -перекриванні знаходиться на осі, що з'єднує ядра двох атомів, які зв'язуються.

У більшості органічних сполук  $\sigma$ -зв'язки утворюються переважно за рахунок перекривання гібридних  $sp^3$ -,  $sp^2$ - і  $sp$ -орбіталей, які є енергетично вигіднішими і забезпечують більш ефективне перекривання (рис. 3.8). У молекулі етану  $\sigma$ -зв'язки C—H утворюються внаслідок осьового  $s-sp^3$ -перекривання, а  $\sigma$ -зв'язок C—C — за рахунок  $sp^3-sp^3$ -перекривання орбіталей. Оскільки *максимальна електронна густина при  $\sigma$ -перекриванні зосереджена в просторі між ядрами атомів, то  $\sigma$ -зв'язок має велику міцність.*

Поряд з перекриванням атомних орбіталей уздовж осі, що з'єднує ядра атомів, існує так зване бокове перекривання атомних орбіталей. У ньому беруть участь тільки паралельно розташовані *p*-атомні орбіталі.

Рис. 3.8. Утворення  $\sigma$ -зв'язків у молекулі етану  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 

Бокове перекривання  $p$ -орбіталей називають  $\pi$ -перекриванням, а зв'язок, що утворюється, —  $\pi$ -зв'язком (рис. 3.9).

Рис. 3.9. Схема перекривання атомних орбіталей при утворенні  $\pi$ -зв'язку

У результаті  $\pi$ -перекривання двох  $p$ -атомних орбіталей утворюються дві молекулярні  $\pi$ -орбіталі, одна з яких називається  $\pi$ -зв'язуючою МО, інша —  $\pi^*$ -антизв'язуючою МО. В основному стані обидва електрони займають зв'язуючу  $\pi$ -орбіталь, що приводить до утворення  $\pi$ -зв'язку. Максимальна електронна густина  $\pi$ -зв'язку сконцентрована у двох ділянках — вище і нижче осі, яка з'єднує ядра атомів. Тому  $\pi$ -зв'язок слабший, ніж  $\sigma$ -зв'язок.  $\pi$ -Зв'язок утворюється лише між атомами, які знаходяться в  $sp^2$ - і  $sp$ -гібридному стані (рис. 3.10).

У молекулі етилену (рис. 3.10, 10.1) атоми Карбону знаходяться в  $sp^2$ -гібридації.  $\sigma$ -Перекривання трьох гібридизованих орбіталей кожного з атомів Карбону дає вже розглянуті вище  $\sigma$ -зв'язки (два  $\text{C—H}$  і один  $\text{C—C}$ ).  $\pi$ -Перекривання двох негібридизованих  $p$ -орбіталей дає вуглець-вуглецевий  $\pi$ -зв'язок. Унаслідок цього між атомами Карбону утворюється подвійний зв'язок, який являє собою поєднання  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків. При цьому  $\pi$ -зв'язок розташований у площині, перпендикулярній до площини  $\sigma$ -зв'язку.

Аналогічно утворюється  $\pi$ -зв'язок між атомами, що знаходяться в  $sp$ -гібридному стані.

У молекулі ацетилену (рис. 3.11, 12.1) атоми Карбону знаходяться в  $sp$ -гібридації та утворюють між собою потрійний зв'язок, що складається з одного  $\sigma$ - і двох  $\pi$ -зв'язків.  $\sigma$ -Зв'язок виникає за рахунок перекривання  $sp$ -гібридизованих

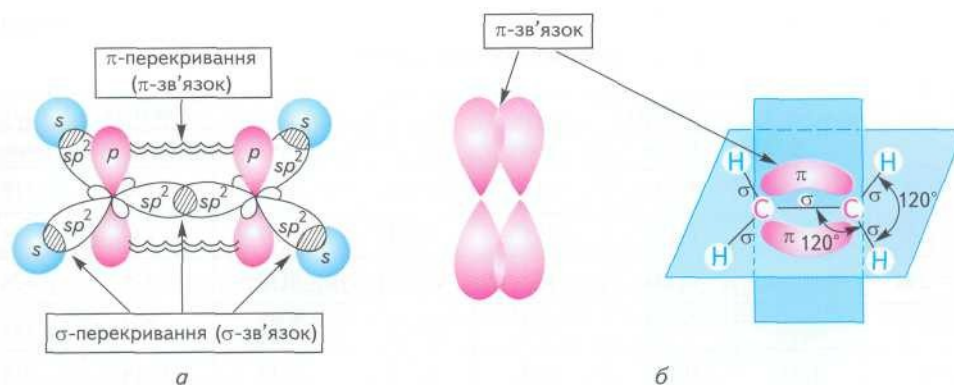


Рис. 3.10. Утворення  $\pi$ -зв'язку в молекулі етилену  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ :  
 а — атомно-орбітальна модель етилену; б —  $\pi$ -зв'язок

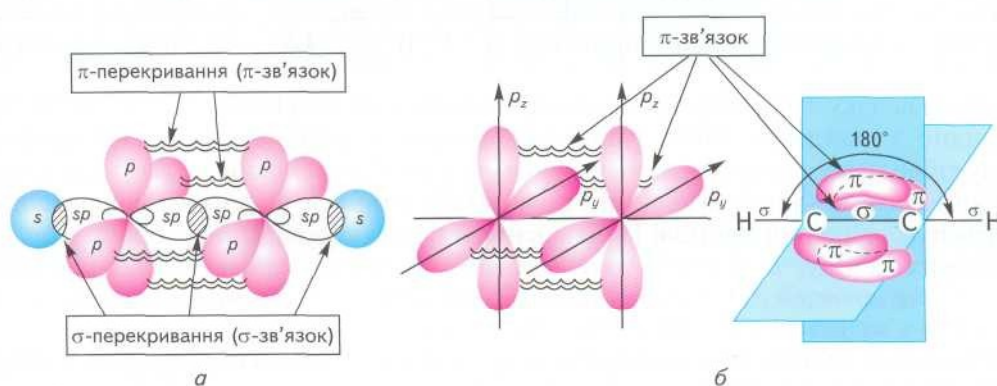


Рис. 3.11. Утворення  $\pi$ -зв'язків у молекулі ацетилену  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ :  
 а — атомно-орбітальна модель ацетилену; б —  $\pi$ -зв'язки

орбіталей, а чотири  $p$ -орбіталі утворюють два  $\pi$ -зв'язки, розташовані у взаємно перпендикулярних площинах.

Залежно від кількості електронних пар, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку між двома атомами, розрізняють *прості* і *кратні ковалентні зв'язки*. Прості зв'язки, їх ще називають *одинарними*, представлені завжди  $\sigma$ -зв'язком. До складу кратних зв'язків поряд з  $\sigma$ -зв'язком уходить також  $\pi$ -зв'язок. Розрізняють *подвійні* і *потрійні кратні зв'язки*.

### 3.2.3. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

**Довжина зв'язку.** *Довжиною зв'язку називають відстань між центрами зв'язаних у молекулі атомів.* Для визначення довжини зв'язку застосовують дифракцію рентгенівських променів, дифракцію електронів і спектроскопічні методи. Оскільки атоми в молекулі знаходяться в постійному коливальному русі, довжини зв'язків є наближеними величинами. У табл. 3.2 наведені довжини найбільш розповсюджених ковалентних зв'язків.

У хімічній літературі довжини зв'язків звичайно наводяться в ангстремах (Å) або нанометрах (нм). У міжнародній системі одиниць (СІ) як одиницю вимірювання

Таблиця 3.2

## Довжини хімічних зв'язків

Зв'язок	Довжина			Зв'язок	Довжина		
	Å	нм	пм		Å	нм	пм
$Csp^3-H$	1,11	0,111	111	$C\equiv N$	1,16	0,116	116
$Csp^3-Csp^3$	1,54	0,154	154	$C-F$	1,39	0,139	139
$Csp^2=Csp^2$	1,34	0,134	134	$C-Cl$	1,78	0,178	178
$Csp\equiv Csp$	1,20	0,120	120	$C-Br$	1,93	0,193	193
$C-O$	1,43	0,143	143	$C-I$	2,14	0,214	214
$C=O$	1,21	0,121	121	$O-H$	0,96	0,096	96
$C-N$	1,47	0,147	147	$N-H$	1,01	0,101	101
$C=N$	1,28	0,128	128	$S-H$	1,30	0,130	130

довжини зв'язку застосовують пікометри, скорочено пм (1 нм = 10 Å = 1000 пм). Як видно з наведених даних (табл. 3.2), довжина зв'язку залежить від природи і типу гібридизації атомів, які утворюють зв'язок. Чим більший *s*-характер атомів Карбону, тим міцніший зв'язок між ними. Найчастіше це пояснюють збільшенням *s*-характеру гібридної орбіталі і збільшенням площі перекривання орбіталей.

**Енергія зв'язку.** *Енергією зв'язку називають енергію, яка виділяється при утворенні хімічного зв'язку між двома вільними атомами, або ж енергію, яку необхідно затратити на роз'єднання двох зв'язаних атомів.*

Утворення зв'язку завжди супроводжується виділенням, а його розрив — витратою певної кількості енергії. *Енергія, необхідна для гомолітичного (A·+·B) розщеплення окремого зв'язку в молекулі, називається енергією дисоціації зв'язку.* Оскільки енергія дисоціації залежить від структури молекули, для характеристики енергії зв'язку звичайно використовують середні значення енергії дисоціації. Енергію зв'язку

Таблиця 3.3

## Значення енергії ковалентних зв'язків\*

Зв'язок	Енергія		Зв'язок	Енергія	
	кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
$Csp^3-H$	414	99	$C\equiv N$	890	213
$Csp^3-Csp^3$	347	83	$C-F$	427	102
$Csp^2=Csp^2$	610	146	$C-Cl$	339	81
$Csp\equiv Csp$	836	200	$C-Br$	284	68
$C-O$	368	88	$C-I$	213	51
$C=O$	724	173	$O-H$	464	111
$C-N$	305	73	$N-H$	389	93
$C=N$	598	143	$S-H$	339	83

\* Значення *E* приведені при *t* = 25°C.

ку виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в кілокалоріях на моль (ккал/моль). Значення енергії зв'язку служить мірою її міцності. У табл. 3.3 наведені значення енергії зв'язків, найбільш розповсюджених в органічних сполуках.

При порівнянні даних табл. 3.2 і 3.3 видно, що зі збільшенням *s*-характеру зв'язку його довжина зменшується, а міцність зростає. Подвійні зв'язки коротші і міцніші за відповідні одинарні, а потрійні — за подвійні. Але разом з тим енергія подвійного зв'язку менша за подвоєну, а потрійного — за потроєну енергію одинарного зв'язку. Це означає, що  $\sigma$ -зв'язок міцніший за  $\pi$ -зв'язок. Проаналізувавши елементи в межах групи Періодичної системи (наприклад, зв'язок С—Н), можна побачити, що при русі зверху вниз довжина зв'язку збільшується, а міцність — зменшується.

**Полярність зв'язку.** *Полярністю зв'язку називають нерівномірний розподіл електронної густини зв'язку, обумовлений різною електронегативністю атомів.*

*Електронегативність — це здатність атома притягувати електрони.*

Вона залежить від ефективного заряду ядра атома і виду гібридизації атомних орбіталей. Найбільш відому шкалу електронегативності склав американський хімік Лайнус Карл Полінг (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Електронегативність елементів за шкалою Полінга

Атом	H	S	$Csp^3$	I	$Csp^2$	Br	Cl	N	$Csp$	O	F
Електронегативність	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	2,8	3,0	3,0	3,2	3,5	4,0

Згідно з даними табл. 3.4 *електронегативність атома Карбону зростає при переході від  $sp^3$ - до  $sp$ -гібридного стану, що пояснюється збільшенням *s*-характеру орбіталей.*

Полярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами з різною електронегативністю, а також між атомами з однаковою електронегативністю, але які, у свою чергу, пов'язані з атомами, що мають іншу електронегативність (див. розд. 4.1):



У молекулі хлоретану атом Хлору поляризує не тільки зв'язок С—Cl, але і зв'язок С—С.

Кількісно полярність зв'язку виражається значенням *дипольного моменту*, який позначають буквою  $\mu$  (грец. «мю»).

*Дипольний момент дорівнює добутку відстані між «центрами ваги» позитивних і негативних зарядів на їх значення.*

Зазвичай дипольний момент молекул виражають в одиницях Дебая (Db). В одиницях СІ його виражають в аттокулоннанометрах (аК·нм).  $1\text{Db} = 3,33564 \cdot 10^{-3} \text{ аК} \cdot \text{нм}$ . Дипольний момент — векторна величина. Для більшості ковалентних зв'язків дипольний момент дорівнює 0—3 Db, сильнополярні зв'язки мають 4—7 Db, іонні — понад 10 Db. Молекулу, що складається з трьох і більше атомів, розглядають як систему кількох диполів. Виміряти дипольний момент кожного окремого зв'язку в такій молекулі неможливо. Можна виміряти тільки сумарний дипольний момент молекули (результуючий диполь), що являє собою



Лайнус Карл ПОЛІНГ  
(1901—1994)

Американський хімік і фізик, громадський діяч. Головне наукове досягнення — учення про хімічний зв'язок (1931—1934). Розробив метод напрямлених валентних зв'язків, уявлення про гібридизацію і перекривання атомних орбіталей, концепцію електронегативності атомів і частково-іонного характеру зв'язку. Його монографія «Природа хімічного зв'язку» (1939) — шедевр хімічної літератури. Створив (1931—1933) теорію резонансу. У галузі біохімії висловив ідею про спіральну будову поліпептидного ланцюга. Вивчав будову ДНК, антитіл, природу імунологічних реакцій. Двічі лауреат Нобелівської премії: у галузі хімії (1954) і за мир та боротьбу проти ядерних випробувань (1962).

*поярність електронної хмари зв'язку до поляризації при дії зовнішнього електричного поля або електрично заряджених частинок.* Унаслідок зовнішніх дій відбувається деформація електронної хмари зв'язку, зростає її полярність (збільшується дипольний момент).

Слід відрізнити поняття «поляризованість» і «полярність» зв'язку. Якщо *полярність* обумовлена різною електронегативністю зв'язаних атомів, то *поляризованість* визначається ступенем рухливості електронів зв'язку. Полярність — це статичне явище, а поляризованість — динамічне. Поляризованість не завжди узгоджується з полярністю. Так, полярність зв'язку  $C-Hal$  у ряду  $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$  зменшується, а його поляризованість, навпаки, збільшується.

При порівнянні поляризованості  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків необхідно відзначити, що  $\pi$ -зв'язки поляризуються набагато легше, ніж  $\sigma$ -зв'язки, оскільки  $\pi$ -електронна густина знаходиться далі від атомних ядер. Як і полярність, поляризованість впливає на реакційну здатність речовин, але її внесок значно більший.

суму векторів дипольних моментів окремих зв'язків. Знаючи дипольний момент молекули і значення кутів між напрямком зв'язків, можна визначити дипольні моменти окремих зв'язків шляхом розкладання за правилом паралелограма. Сумарний дипольний момент молекули залежить не тільки від кількості та природи полярних зв'язків, але і від взаємного розташування їх у просторі. Наприклад, молекула тетрахлорометану  $CCl_4$  містить чотири зв'язки  $C-Cl$  з дипольним моментом 1,46 Db кожний, а в цілому сполука не має диполя ( $\mu = 0$ ), тому що відбувається взаємна компенсація дипольних моментів окремих зв'язків. Молекула ж хлорометану  $CH_3-Cl$  має дипольний момент 1,86 Db, зумовлений в основному полярністю зв'язку  $C-Cl$ .

Наявність диполя суттєво впливає на фізичні і хімічні властивості речовини. Температури кипіння полярних сполук вищі, ніж неполярних. Полярні речовини добре розчиняються в полярних розчинниках, а неполярні, як правило, — у неполярних.

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

**Поляризованість зв'язку.** Під «*поляризованістю*» розуміють *легкість, з якою зміщуються електрони зв'язку під дією зовнішніх впливів (електричне поле, реагуюча частинка тощо).* Іншими словами, *поляризованість — це здат-*



**Напрявленість зв'язків.** Ковалентні зв'язки мають певну спрявленість у просторі. Електронні пари, які утворюють хімічні зв'язки, прагнуть зайняти таке просторове положення одна відносно одної, щоб сили електростатичного відштовхування між ними були мінімальними. *Кути між напрямками зв'язків у молекулі називають валентними кутами.* Значення валентного кута залежить від стану гібридизації атомних орбіталей і природи атомів, що утворюють зв'язки. Так, кути між зв'язками С—Н у метані складають  $109^{\circ} 28'$ . Однак це справедливо тільки в тих випадках, коли атом Карбону зв'язаний з чотирма однаковими замісниками. Здебільшого спостерігаються невеликі відхилення від кута правильного тетраедра. Наприклад, у молекулі 2-бромпропану валентний кут С—С—Вг дорівнює  $114^{\circ} 2'$ . Аналогічно незначне відхилення від валентних кутів  $120^{\circ}$  і  $180^{\circ}$  спостерігається в сполуках з атомом Карбону в  $sp^2$ - і  $sp$ -гібридизації.

## Глава 4

# ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ АТОМІВ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ

Ідея про взаємний вплив атомів на реакційну здатність органічних сполук була вперше висловлена Олександром Михайловичем Бутлеровим у теорії хімічної будови. Подальшого розвитку вона набула в *теорії електронних зміщень (електронних ефектів)*. За сучасними уявленнями, реакційна здатність органічних сполук визначається характером розподілу електронної густини в молекулі та рухливістю (поляризованістю) електронів ковалентних зв'язків.

В органічних сполуках розрізняють два види електронних зміщень: зміщення електронної густини вздовж ланцюга  $\sigma$ -зв'язків — *індуктивний ефект*; зміщення по системі  $\pi$ -зв'язків — *мезомерний ефект*.

### 4.1. ІНДУКТИВНИЙ ЕФЕКТ

Як уже зазначалося, при утворенні ковалентного зв'язку між двома атомами з однаковою електронегативністю електронна пара рівною мірою належить зв'язаним атомам (неполярний зв'язок). Якщо ж атоми мають різну електронегативність, електронна густина ковалентного зв'язку зміщується до більш електронегативного атома (полярний зв'язок). У складних органічних молекулах полярний ковалентний зв'язок впливає на сусідні зв'язки, викликаючи їх поляризацію:



У молекулі бутану вуглець-вуглецеві зв'язки неполярні, електронна густина розподілена симетрично, і молекула не має дипольного моменту. Уведення в молекулу бутану атома Хлору (1-хлоробутан) приводить до поляризації не тільки зв'язку C—Cl, але і сусідніх вуглець-вуглецевих зв'язків. Атом Хлору, маючи більшу електронегативність, ніж атом Карбону, відтягує електрони  $\sigma$ -зв'язку C—Cl у свій бік. У результаті такого зміщення на атомі Хлору виникає частковий негативний заряд ( $\delta^{-}$ ), а на атомі Карбону — рівний за значенням частковий позитивний заряд ( $\delta^{+}$ ). Зменшення електронної густини на C-1 частково компенсується відтягуванням у його бік електронної густини із сусіднього атома Карбону, що приводить до поляризації зв'язку C-2—C-1 і виникнення часткового позитивного заряду на атомі C-2. Той, у свою чергу, спричиняє поляризацію зв'язку C-3—C-2 і т. д. У міру віддалення зв'язку частковий заряд на атомах Карбону зменшується:  $\delta^{+} > \delta'^{+} > \delta''^{+} > \delta'''^{+}$ . Таким чином, поляризація зв'язку C—Cl спричиняє електронну асиметрію молекули і появлення дипольного моменту.

*Передачу електронного впливу замісника вздовж ланцюга  $\sigma$ -зв'язків називають індуктивним (індукційним) ефектом* (пізньолат. «*inductivus*» — від лат. «*inductio*» — наведення, спонукання).

Індуктивний ефект позначають символом *I*, напрям зміщення електронної густини σ-зв'язків — прямою стрілкою (→).

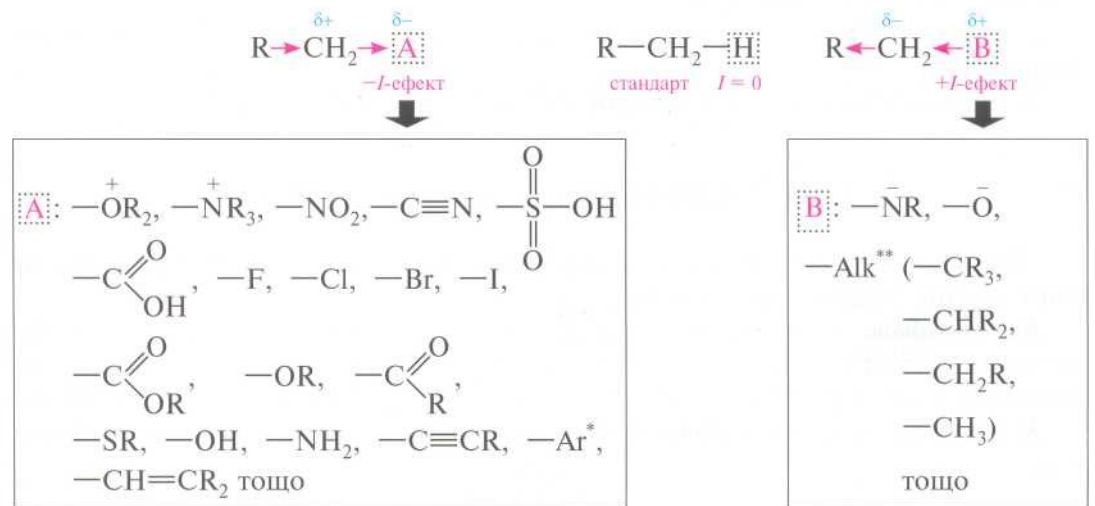
Дія індуктивного ефекту найсильніше виявляється на двох найближчих σ-зв'язках. Індуктивний ефект через слабку поляризованість σ-зв'язків згасає через три-чотири зв'язки.

Залежно від напрямку електронного впливу замісника розрізняють **позитивний (+I) і негативний (-I) індуктивний ефект**. Для оцінки індуктивного впливу замісника за стандарт прийнято індуктивний ефект атома Гідрогену, який, з огляду на невеликий дипольний момент зв'язку С—Н, вважають рівним нулю.

**Замісники, що притягають до себе електрони σ-зв'язку більшою мірою, ніж атом Гідрогену, виявляють негативний індуктивний ефект (-I), а замісники, що відштовхують від себе електрони σ-зв'язку сильніше атома Гідрогену, виявляють позитивний індуктивний ефект (+I).**

Під притягуванням і відштовхуванням мається на увазі різниця в положенні електронів зв'язку, зумовлена різною електронегативністю атома Гідрогену і замісників.

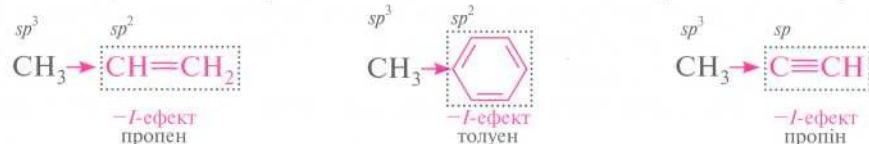
Замісники розташовують у ряди в порядку зменшення -I- або +I-ефектів стосовно атома Гідрогену:



\* Ar — ароматичний радикал.

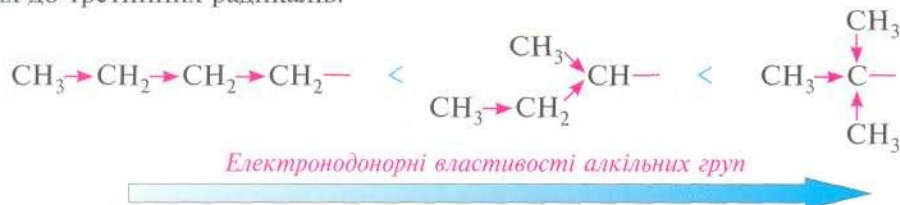
\*\* Alk — алкільні групи.

Негативний індуктивний ефект замісника, як правило, тим більший, чим вища електронегативність атома, зв'язаного з вуглецевим ланцюгом. Найбільший негативний індуктивний ефект виявляють групи, які несуть позитивний заряд. За інших рівних умов *sp*-гібридизовані атоми мають більшу електроноакцепторну здатність, ніж *sp*<sup>2</sup>-, а ті, у свою чергу, — більшу, ніж *sp*<sup>3</sup>-гібридизовані атоми. Цим пояснюється негативний індуктивний ефект залишків ненасичених і ароматичних вуглеводнів:



Найбільший позитивний індуктивний ефект виявляють замісники, які несуть негативний заряд.

Електронодонорні властивості алкільних груп зростають при переході від первинних до третинних радикалів:



У ряду первинних алкільних радикалів позитивний індуктивний ефект зростає зі збільшенням вуглецевого ланцюга:



Таким чином, на підставі вищевикладеного можна зробити такі висновки:

1. Індуктивний ефект виявляється завжди при наявності в молекулі атомів з різною електронегативністю.
2. Індуктивний ефект поширюється тільки через  $\sigma$ -зв'язки і завжди в одному напрямку.
3. Індуктивний ефект згасає в ланцюгу через три-чотири  $\sigma$ -зв'язки.

## 4.2. МЕЗОМЕРНИЙ ЕФЕКТ (ЕФЕКТ КОН'ЮГАЦІЇ)

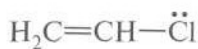
Більш ефективно відбувається передача електронного впливу замісника по кон'югованій (спряженій) системі.

*Кон'югованою називають систему, що складається з простих і кратних зв'язків, які чергуються, або ж коли поруч з атомом Карбону, що утворює кратний зв'язок, знаходиться атом, р-АО якого заповнена одним, двома електронами або вакантна.*

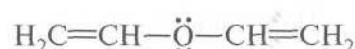
Кон'юговані системи поділяються на системи з відкритим і замкненим ланцюгами:



бензен



вінілхлорид



дивініловий етер



аліл-аніон



аліл-радикал



аліл-катіон

У кон'югованих системах має місце *кон'югація (спряження) зв'язків* — *додаткове перекривання  $\pi$ - або р-орбіталей замісника з  $\pi$ -орбіталями зв'язків вуглецевого ланцюга або ароматичного кільця.*

Кон'югація зв'язків зумовлює утворення єдиної делокалізованої електронної хмари.

Розрізняють (рис. 4.1)  $\pi,\pi$ -кон'югацію (перекривання двох  $\pi$ -орбіталей) і  $p,\pi$ -кон'югацію (перекривання  $p$ - з  $\pi$ -орбіталлю). Кон'югація можлива лише у випадку паралельності осей симетрії (компланарності) взаємодіючих орбіталей.

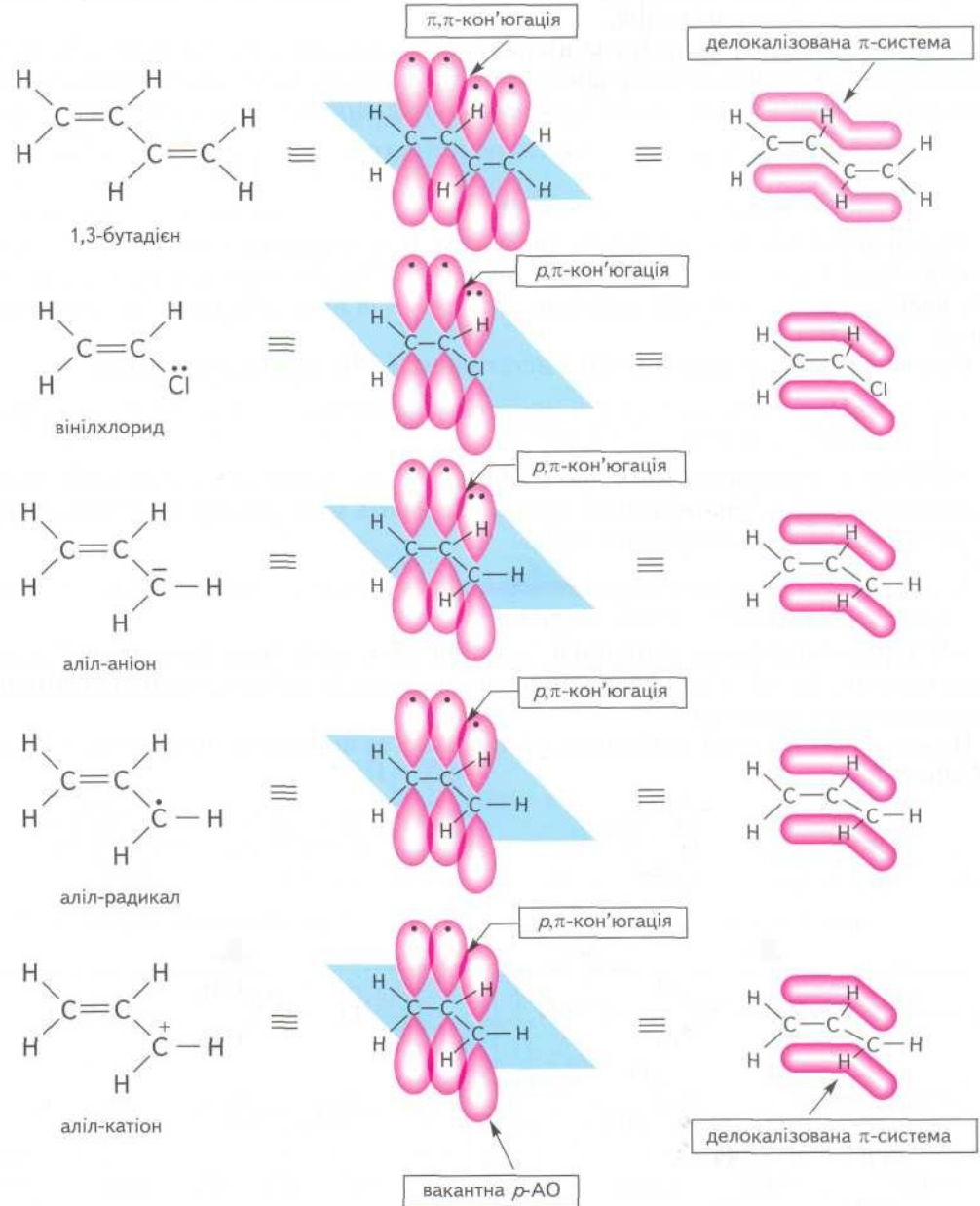


Рис. 4.1. Кон'юговані системи 1,3-бутадієну, вінілхлориду й алільного аніона, радикала та катіона

Кон'югація для молекули — це енергетично вигідний процес. Вона супроводжується зменшенням енергії системи і приводить до підвищення термодинамічної стійкості молекули.

*Процес передачі електронного впливу замісника по кон'югованій системі π-зв'язків називають мезомерним ефектом (M), або ефектом кон'югації.*

Мезомерний ефект виявляється лише в тому випадку, якщо замісник входить у кон'юговану систему молекули.

У молекулі аніліну аміногрупа входить у кон'юговану систему і виявляє мезомерний ефект. У молекулі бензиламіну аміногрупа ізольована від кон'югованої системи ароматичного кільця двома δ-зв'язками і не виявляє мезомерного ефекту.



Мезомерний ефект позначають символом *M*, а зміщення електронної густини в кон'югованій системі — вигнутою стрілкою ( $\curvearrowright$ ). Початок стрілки вказує, які саме електрони зміщуються, а кінець стрілки — зв'язок або атом, до яких спрямоване зміщення.

Розрізняють позитивний (+*M*) і негативний (–*M*) мезомерні ефекти.

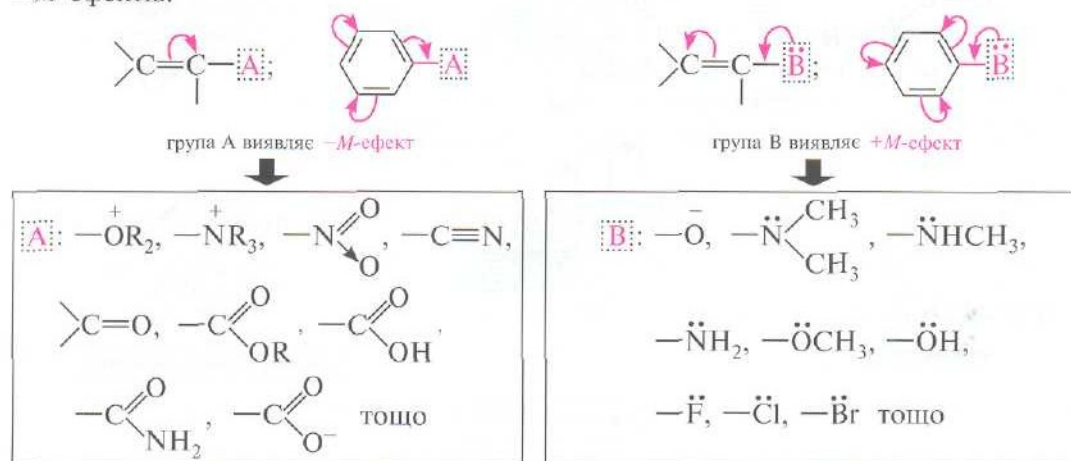
*Позитивний мезомерний ефект виявляють замісники, які надають електрони в кон'юговану систему.*

+*M*-Ефект виявляють атоми, що містять неподілені пари електронів або несуть негативний заряд, а також атомні групи, які мають на першому атомі неподілені електронні пари або негативний заряд.

*Негативний мезомерний ефект виявляють замісники, які зміщують на себе електронну густину кон'югованої системи.*

–*M*-Ефект виявляють замісники, перший атом яких несе позитивний заряд, а також атомні групи, в яких перший атом пов'язаний з більш електронегативним атомом кратним зв'язком.

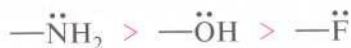
Нижче наведені деякі замісники, розташовані за порядком зменшення +*M*- або –*M*-ефектів.



Максимальний негативний мезомерний ефект виявляють замісники, що несуть позитивний заряд. –*M*-Ефект ненасичених угруповань тим більший, чим більша різниця електронегативностей атомів, сполучених кратним зв'язком.

Максимальний позитивний мезомерний ефект мають атоми, які несуть негативний заряд. +*M*-Ефект замісників, що містять атоми з неподіленими парами

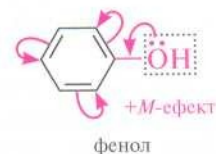
електронів, тим більший, чим менша в межах періоду електронегативність атома, який несе неподілену електронну пару:



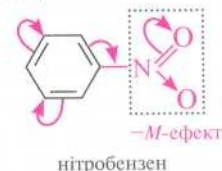
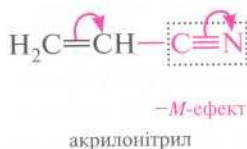
У межах групи періодичної системи  $+M$ -ефект замісників слабшає зверху вниз ( $-\ddot{\text{F}} > -\ddot{\text{Cl}} > -\ddot{\text{Br}}$ ), що пояснюється більшою енергетичною вигідністю при перекриванні близьких за розмірами  $p$ -орбіталей.

Розрізняють чотири основних типи виявлення мезомерного ефекту в органічних сполуках.

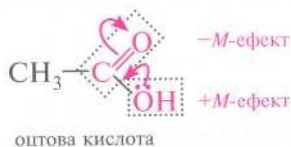
1. *Взаємодія замісника, що виявляє  $+M$ -ефект, з  $\pi$ -електронною системою молекули:*



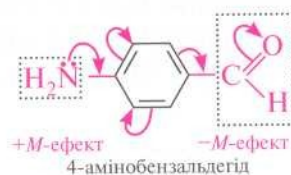
2. *Взаємодія замісника, що виявляє  $-M$ -ефект, з  $\pi$ -електронною системою молекули:*



3. *Взаємодія двох замісників з  $+M$ - і  $-M$ -ефектом, безпосередньо зв'язаних  $\sigma$ -зв'язком:*



4. *Взаємодія замісників, що виявляють  $+M$ - і  $-M$ -ефект, через  $\pi$ -електронну систему молекули:*



На відміну від індуктивного ефекту передача електронного впливу замісника в кон'югованій системі відбувається на значно більшу відстань, практично не згасаючи.

### 4.3. СПІЛЬНЕ ВИЯВЛЕННЯ ІНДУКТИВНОГО І МЕЗОМЕРНОГО ЕФЕКТІВ ЗАМІСНИКІВ

Раніше відзначалося, що індуктивний ефект виявляється в органічних сполуках завжди за наявності в молекулі атомів з різною електронегативністю. Мезомерний

же ефект виявляється лише в тому разі, якщо замісник входить у кон'юговану систему. Тому включені в кон'юговану систему замісники викликають поляризацію зв'язків за рахунок індуктивного і мезомерного ефектів. Ці ефекти можуть співпадати і не співпадати за напрямом:

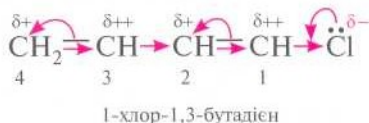


Здебільшого індуктивний і мезомерний ефекти замісників співпадають за напрямом. У замісників, які містять атоми з неподіленими електронними парами, індуктивний та мезомерний ефекти мають протилежні напрями і ніби «гасять» один одного.

Оскільки електрони  $\pi$ -зв'язку поляризуються легше порівняно з електронами  $\sigma$ -зв'язку, *більш виразний вплив на поляризацію молекул справляє мезомерний ефект*, тобто мезомерний ефект замісника, як правило, більший за його індуктивний ефект. Виняток складають лише атоми галогенів (F, Cl, Br, I), для яких у статичному (нереагуючому) стані молекули  $+M$ -ефект менший за  $-I$ -ефект, але в процесі реакції (динамічний стан) і для них  $+M$ -ефект більший за  $-I$ -ефект.

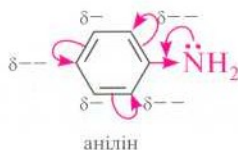
*Замісники, які підвищують електронну густину в молекулі, називають електронодонорними, а замісники, що знижують її, — електроноакцепторними.*

Унаслідок спільного виявлення індуктивного і мезомерного ефектів замісника відбувається *альтернування (чергування) поляризації* в кон'югованій системі за значенням зарядів:



Так, у молекулі 1-хлор-1,3-бутадієну в результаті  $-I$ -ефекту атома Хлору, який більший за  $+M$ -ефект, усі атоми Карбону набувають часткового позитивного заряду. Але завдяки  $+M$ -ефекту Хлору на атомах С-2 і С-4 електронна густина дещо збільшується. І незважаючи на те що в результаті всі атоми Карбону несуть частковий позитивний заряд, у положеннях С-2 і С-4 він менший, ніж у С-1 і С-3, тобто відбувається чергування поляризації за значенням заряду<sup>1</sup>.

Аналогічне явище спостерігається в системах із замкненим ланцюгом кон'югації.



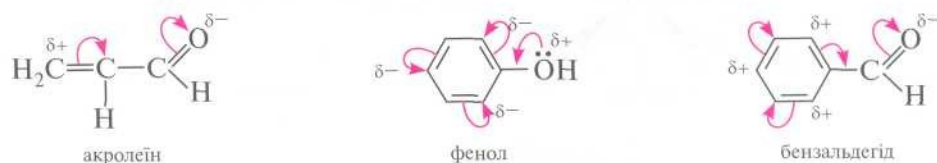
У молекулі аніліну  $-I$ -ефект аміногрупи викликає зниження електронної густини на всіх атомах Карбону бензенового кільця. Однак, оскільки  $+M$ -ефект аміногрупи за рахунок неподіленої пари електронів атома Нітрогену більший за  $-I$ -ефект, це веде в цілому до підвищення електронної густини на атомах Кар-

<sup>1</sup> Знак  $\delta++$  означає, що в цьому положенні електронна густина нижча, ніж у положенні зі знаком  $\delta+$ .



бону кільця й особливо в положеннях 2, 4 і 6, тобто відбувається *альтернувальна поляризація*.

Звичайно в молекулах з відкритим ланцюгом кон'югації вказують часткові заряди, зосереджені на кінцевих атомах кон'югованої системи, а в замкнених кон'югованих системах — максимальні заряди на атомах:




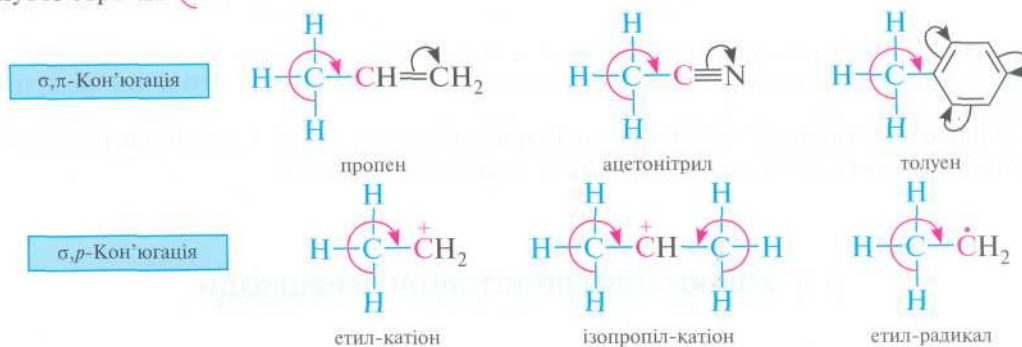
#### 4.4. ГІПЕРКОН'ЮГАЦІЯ

У молекулах деяких органічних сполук має місце *гіперкон'югація* (надспряження).

*Гіперкон'югація — взаємодія, що виникає в молекулі, карбокатионі або у вільному радикалі в результаті перекривання  $\sigma$ -орбіталі C—H-зв'язків із сусідніми  $\pi$ - або  $p$ -орбіталями і приводить до додаткової стабілізації системи ( $\sigma, \pi$ - або  $\sigma, p$ -кон'югація).*

Гіперкон'югація характерна для сполук, у молекулах яких  $sp^3$ -гібридизований атом Карбону, що має принаймні один атом Гідрогену, розташований поряд із кратним зв'язком, ароматичною системою ( $\sigma, \pi$ -кон'югація) або фрагментом молекули з вакантною або частково заповненою  $p$ -орбіталлю ( $\sigma, p$ -кон'югація).

Ефект гіперкон'югації позначають символом  $M_h$  (індекс  $h$  від англ. «*hyperconjugation*» — гіперкон'югація) і схематично зображують за допомогою вигнутої стрілки .



З позицій квантово-механічної теорії гіперкон'югацію розглядають як часткове перекривання  $\sigma$ -орбіталей C—H-зв'язків з  $\pi$ -орбіталлю сусіднього кратного зв'язку, ароматичної системи або  $p$ -орбіталлю проміжно активних частинок (карбокатионів, вільних радикалів) (рис. 4.2).

Ефективність перекривання  $\sigma$ -орбіталі C—H-зв'язків з  $\pi$ - або  $p$ -орбіталлю невисока, тому що вони не паралельні.

Ефект гіперкон'югації залежить від кількості атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону і зменшується в ряду:  $[\text{CH}_3]^- > \text{CH}_3-[\text{CH}_2]^- > \text{CH}_3-\text{CH}_2-[\text{CH}]^-$ .

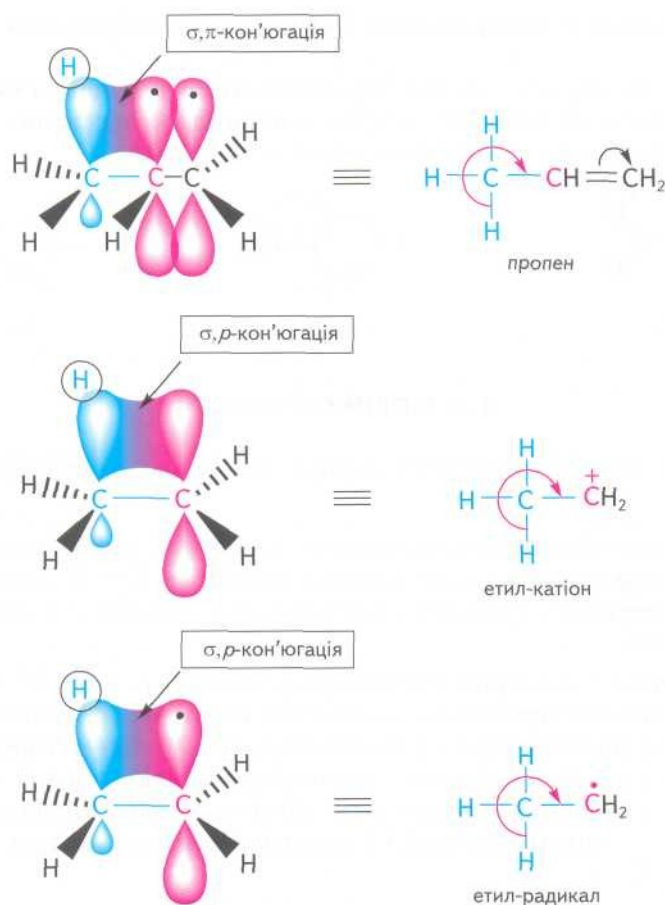


Рис. 4.2. Схема перекривання  $\sigma$ -орбіталей зв'язків C—H з  $\pi$ -орбіталлю кратного зв'язку в молекулі пропену,  $p$ -орбіталлю в етил-катіоні і етил-радикалі

Унаслідок гіперкон'югації атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону активуються (протонуються) і виявляють підвищену реакційну здатність.

#### 4.5. КОН'ЮГАЦІЯ І ПРОСТОРОВІ ПЕРЕШКОДИ

Наявність кон'югованої системи — обов'язкова, але не єдина умова для кон'югації. Важливу роль у кон'югації відіграє просторове розташування взаємодіючих орбіталей. Як уже відзначалося, мезомерний ефект виявляється лише в тому разі, коли всі атоми кон'югованої системи лежать в одній площині або близько до неї, тобто коли виконується умова паралельності осей симетрії орбіталей, які беруть участь у кон'югації (*компланарність*). Якщо ця умова не виконується, кон'югація не відбувається або ефективність її значно знижується (рис. 4.3).

Однією з причин порушення ефекту кон'югації замісника є просторові (стеричні) перешкоди. Вони виникають за наявності в молекулі в сусідніх із замісником положеннях об'ємних атомів або груп атомів. У результаті стеричних факторів

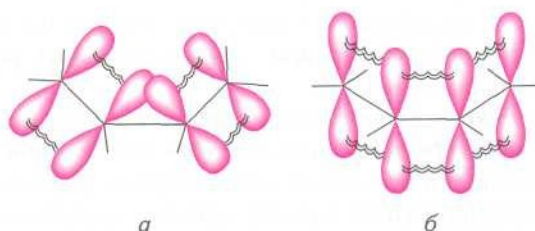
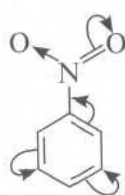
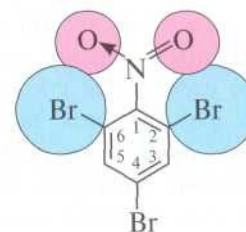


Рис. 4.3. Просторове розташування  $p$ -орбіталей кон'югованої системи:  
 а — кон'югація неможлива; б — кон'югація здійснюється

замісник виходить із площини кон'югованої системи, що частково або повністю порушує перекривання  $p$ -орбіталей:



нітробензен  
 $\mu = 3,97 \text{ Db}$



2,4,6-трибромнітробензен  
 $\mu = 3,17 \text{ Db}$

Так, у молекулі нітробензену нітрогрупа і бензенове кільце розташовані в одній площині, що забезпечує кон'югацію. У молекулі ж 2,4,6-трибромнітробензену нітрогрупа в результаті просторових перешкод з боку замісників у положеннях 2 і 6 виведена з площини бензенового кільця. При цьому осі  $p$ -орбіталей атомів Нітрогену нітрогрупи і атомів Карбону кільця розташовуються під кутом відносно один одного, що перешкоджає їх перекриванню, а отже, і кон'югації.

Вплив просторових перешкод на виявлення ефекту кон'югації замісника можна знайти методом дипольних моментів. У наведеному прикладі молекула нітробензену має значно більший дипольний момент (3,97 Db), ніж молекула 2,4,6-трибромнітробензену (3,17 Db). При зіставленні дипольних моментів необхідно мати на увазі, що розташовані в центросиметричних положеннях бензенового кільця однакові замісники не впливають на дипольний момент молекули.

#### 4.6. СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ В МОЛЕКУЛАХ. ПОНЯТТЯ ПРО РЕЗОНАНС

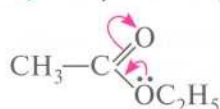
Структурні формули досить однозначно описують будову органічних сполук лише з *локалізованими хімічними зв'язками*, тобто коли електрони зв'язку розділені (локалізовані) між двома атомними ядрами. Зміщення електронної густини в локалізованих зв'язках молекули зображають у структурній формулі прямою стрілкою ( $\rightarrow$ ):



У молекулах з кон'югованими системами зв'язків одна або кілька зв'язуючих орбіталей належать уже не двом атомам, а охоплюють кілька атомних ядер. Та-

кий зв'язок називають *делокалізованим*. Використовувані в структурних формулах для позначення хімічних зв'язків штрихи не відображають реального положення електронів у делокалізованих зв'язках.

Для зображення розподілу електронної густини в кон'югованій системі молекули за допомогою структурних формул застосовують два способи. Один з них полягає в тому, що сполуку зображують однією структурною формулою, в якій вигнутою стрілкою ( $\curvearrowright$ ) вказують напрям зміщення *p*- або  $\pi$ -електронів:

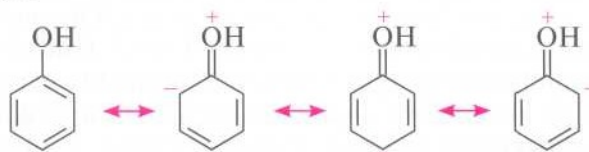


етилацетат



4-нітроанілін

Ідея другого способу належить американському вченому Лайнусу Карлові Полінгу та отримала назву «метод резонансних структур». Суть його в тому, що делокалізацію електронів у кон'югованій системі зображують за допомогою кількох структурних формул, так званих резонансних (граничних) структур, які відрізняються одна від одної лише розподілом електронних пар між ядрами атомів. Дійсна електронна будова молекули не відповідає жодній з цих структур, а є проміжною між ними, тобто реальна молекула розглядається як гібрид резонансних структур. Взаємозв'язок граничних структур зображують двосторонньою стрілкою ( $\longleftrightarrow$ ). Делокалізацію електронів у молекулі фенолу можна зобразити у вигляді таких граничних структур:



Резонансні структури не існують реально, це лише спосіб опису делокалізації електронів у молекулі. Внесок кожної структури в дійсну будову молекули пропорційний її стійкості, тобто чим стабільніша гранична структура, тим внесок її значніший. Відносна стійкість резонансних структур визначається кількома факторами.

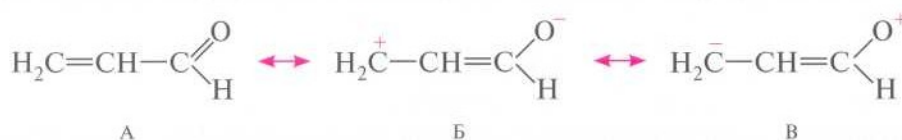
Стойкішою вважається структура, в якій:

а) міститься більше ковалентних зв'язків



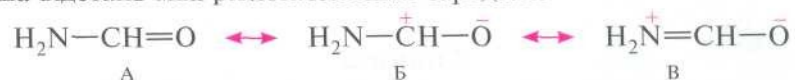
тобто структура А стабільніша, ніж структура Б;

б) негативний заряд «розташований» на більш електронегативному атомі (або позитивний заряд на атомах з низькою електронегативністю)



тобто структура А робить основний внесок, структура Б стабільніша, ніж структура В;

в) менша відстань між різнойменними зарядами



тобто структура А робить основний внесок; структура Б — значний, а структура В — незначний.

Енергія дійсної молекули завжди нижча енергії, розрахованої для кожної з резонансних структур.

*Різницю між енергіями реальної молекули і найбільш стійкої граничної структури називають енергією резонансу.* Енергія резонансу тим вища, чим більша кількість резонансних структур і чим більша кількість низькоенергетичних структур з рівною або близькою за значенням енергією. *Енергія резонансу є мірою стабілізації молекули, зумовленої делокалізацією електронів у кон'югованих системах.*

Незважаючи на те що метод резонансу наочніше описує делокалізацію електронної густини в кон'югованих системах, його застосування утруднене необхідністю написання великої кількості граничних структур. Це особливо незручно при складанні рівнянь реакцій, тому надалі, як правило, делокалізація електронів у кон'югованих зв'язках буде зображуватися за допомогою вигнутих стрілок. Метод же резонансу застосовуватиметься лише для якісної оцінки будови і реакційної здатності окремих органічних сполук.

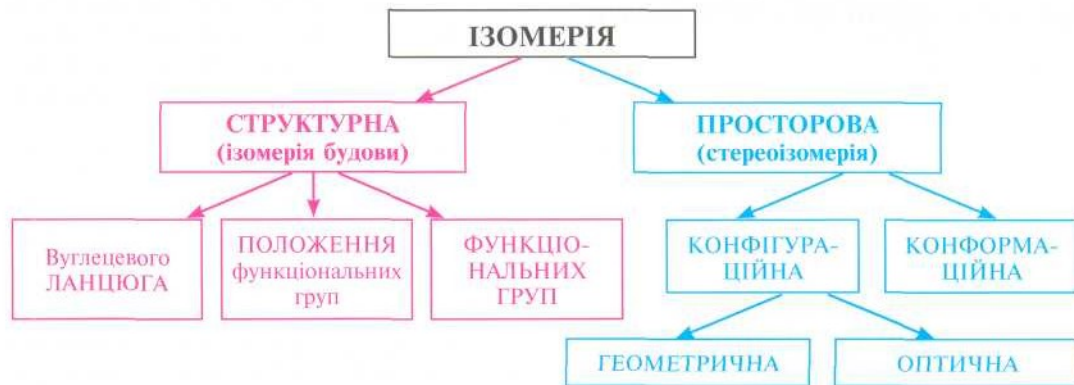
## Глава 5

# ІЗОМЕРІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ПРОСТОРОВА БУДОВА МОЛЕКУЛ

*Ізомерія* — явище, що полягає в існуванні сполук, однакових за якісним і кількісним складом, але різних за порядком зв'язування атомів у молекулі або розташуванням їх у просторі, унаслідок чого вони мають різні фізичні та хімічні властивості.

Уперше термін «ізомери» був уведений у 1830 році шведським хіміком Й. Я. Берцеліусом. Теоретичне ж обґрунтування ізомерії належить російському хіміку О. М. Бутлерову. З розвитком органічної хімії поняття ізомерії розширилося завдяки уявленню про просторову будову органічних сполук (Я. Вант-Гофф, Ж. А. Ле Бель, 1874).

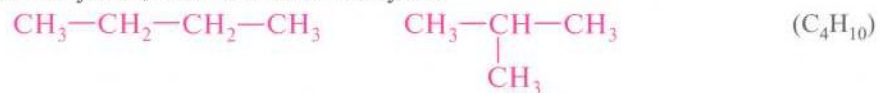
Розрізняють два основних види ізомерії — *структурну (ізомерія будови)* і *просторову (стереоізомерія)*.



### 5.1. СТРУКТУРНА ІЗОМЕРІЯ

*Структурні ізомери*, або *ізомери будови*, відрізняються один від одного послідовністю зв'язування атомів у молекулі, тобто структурою. Структурну ізомерію поділяють на ізомерію вуглецевого ланцюга, ізомерію положення, ізомерію функціональних груп.

**Ізомерія вуглецевого ланцюга** зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів, які утворюють вуглецевий скелет молекули:



бутан

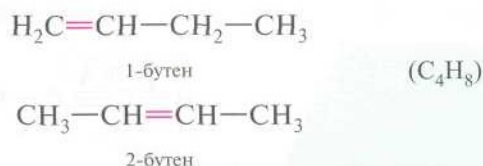
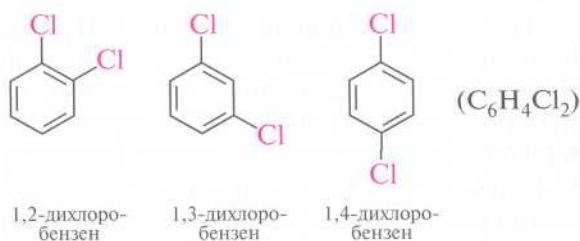
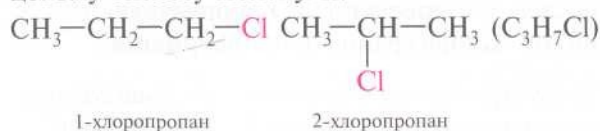
ізобутан;  
2-метилпропан

Для органічних сполук циклічної будови ізомерія ланцюга може спричинятись різною величиною циклу або різним способом з'єднання циклів:



**Якоб Хендрік ВАНТ-ГОФФ (1852—1911)**

**Ізомерія положення** зумовлена різним положенням однакових функціональних груп або кратних зв'язків при тому самому вуглецевому скелету молекули:



**Ізомерією функціональних груп** називають вид структурної ізомерії, при якому ізомери відрізняються природою функціональної групи.

Наочним прикладом такої ізомерії є етанол і диметиловий етер:



Ізомерія ланцюга і положення виявляється, як правило, у межах одного класу органічних сполук, а у випадку ізомерії функціональних груп ізомери належать до різних класів.

У деяких випадках два структурних ізомери можуть перебувати в стані динамічної рівноваги один з одним. Таке явище називають *таутомерією*, а структурні ізомери — *таутомерами*:

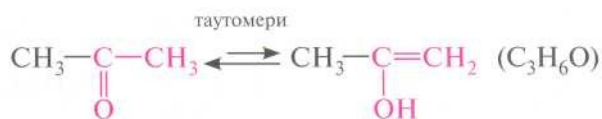


Жозеф Ашиль ЛЕ БЕЛЬ  
(1847—1930)

Французський хімік. Працював у Ш. А. Вюрца (з 1873). Після одержання спадщини (нафтові родовища в Ельзасі) заснував (1889) власну хімічну лабораторію.

Наукові праці присвячені стереохімії органічних сполук. Вивчав явище оптичної активності. Одночасно з Я. Х. Вант-Гоффом і незалежно від нього сформулював (1874) теорію просторового розташування атомів у молекулах органічних сполук.

Президент Французького хімічного товариства (1892).



## 5.2. ПРОСТОРОВА ІЗОМЕРІЯ (СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ)

*Речовини, що мають однаковий склад і порядок зв'язування атомів у молекулі, але відрізняються одна від одної їх розташуванням у просторі, називають просторовими ізомерами, або стереоізомерами.*

Для характеристики просторових відмінностей у стереоізомерії використовують поняття «конфігурація» і «конформація».

*Конфігурацією називають те або інше відносне розташування атомів молекули в просторі.*

Наприклад, у молекулі метану  $\text{CH}_4$  атом Карбону має *тетраедричну конфігурацію*. Просторова модель метану є правильним тетраедром, у центрі якого знаходиться атом Карбону, а у вершинах — атоми Гідрогену. Кут між зв'язками метану, рівний  $109^\circ 28'$ , називають *нормальним*, або *тетраедричним* (рис. 5.1).

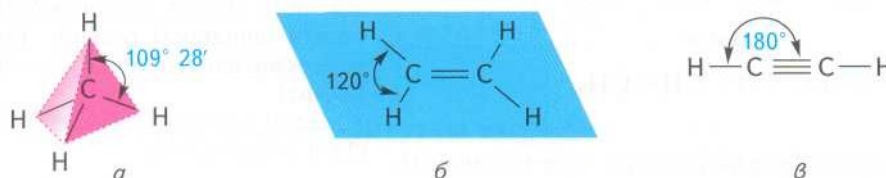


Рис. 5.1. Конфігурація атома Карбону:  
а — тетраедрична; б — площинна; в — лінійна

Якщо атом Карбону зв'язаний з різними замісниками, кути між зв'язками незначно відхиляються від нормального. Так, у молекулі трихлорметану  $\text{CHCl}_3$  валентний кут  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  дорівнює  $112^\circ$ . В етилені  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  атом Карбону має *площинну конфігурацію* (всі атоми лежать в одній площині, валентний кут  $120^\circ$ ), в ацетилені — *лінійну* (атоми розташовані лінійно, валентний кут  $180^\circ$ ).

Поняття «конформація» відбиває більш тонкі особливості просторової будови молекул.

*Конформацією називають різне просторове розташування атомів або атомних груп у молекулах певної конфігурації, зумовлене обертанням навколо  $\sigma$ -зв'язків.*



У молекулі етану  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  унаслідок обертання навколо вуглець-вуглецевого зв'язку змінюється просторове розташування однієї метильної групи відносно іншої. При цьому молекула набуває численних конформацій.

Органічні сполуки, які відрізняються одна від одної лише конфігурацією молекул (без урахування можливих конформацій), називають **конфігураційними ізомерами**. Розрізняють оптичні і геометричні конфігураційні ізомери.

Стереоізомери, які мають різне просторове розташування атомів або атомних груп, зумовлене обертанням навколо простого вуглець-вуглецевого зв'язку, називають **конформаційними ізомерами**.

### 5.2.1. СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ МОЛЕКУЛ

Для зображення просторової будови органічних сполук використовують молекулярні моделі і стереоформули.

**Молекулярні моделі.** Більш наочне уявлення про просторову будову молекули дають молекулярні моделі. Зазвичай використовують *три основних типи моделей* — кулестрижневі, скелетні (моделі Драйдінга) і напівсферичні (моделі Стюарта—Бріглеба) (рис. 5.2).



Рис 5.2. Моделі молекул етану (зверху) і етилену (знизу):  
а — кулестрижневі; б — Драйдінга; в — напівсферичні (Стюарта—Бріглеба)

У *кулестрижневих моделях* молекул атоми зображені кольоровими кульками, а хімічні зв'язки — стрижнями (рис. 5.2, а). Кульки зв'язані одна з одною стрижнями з урахуванням взаємного розташування атомів у просторі. Кулестрижневі моделі зручні для розгляду валентних кутів і обертання навколо простих зв'язків, однак вони не відтворюють відносних розмірів атомів і міжатомних відстаней у молекулі.

*Моделі Драйдінга*, на відміну від кулестрижневих, обмежуються зображенням лише скелета молекули, тобто хімічних зв'язків між атомами (див. рис. 5.2, б), причому міжатомні відстані в цих моделях пропорційні дійсним (у масштабі  $0,1 \text{ нм} = 2,5 \text{ см}$ ).

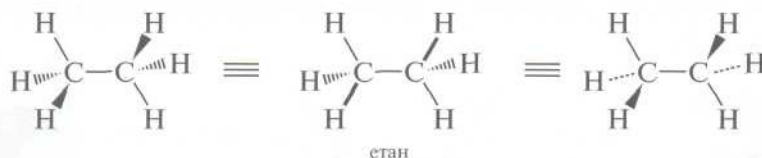
*Напівсферичні моделі Стюарта—Бріглеба* відтворюють реальні молекули з урахуванням просторового розташування атомів, міжатомних відстаней та розмірів

атомів (див. рис. 5.2, *в*). У молекулах Стюарта—Бріглеба атоми зображені кольоровими, частково зрізаними кульками, радіус яких пропорційний ван-дер-ваальсовому радіусу<sup>1</sup> атома, а відстань від центра кульки до поверхні зрізу — ковалентному радіусу<sup>2</sup>.

Атом Карбону в стані  $sp^3$ -гібридизації зображують у вигляді кульки з чотирма, у  $sp^2$ - — з трьома,  $sp$ - — з двома зрізами, атом Гідрогену представляють кулькою з одним зрізом і т. д. При складанні моделей кульки з'єднуються між собою площинами зрізів. Незважаючи на те що напівсферичні моделі найбільш вдало відтворюють реальні молекули, вони не придатні для розгляду валентних кутів між атомами і обертання навколо простих зв'язків.

**Стереоформули.** Для зображення просторової будови органічних сполук на площині (наприклад, на аркуші паперу або дошці) користуються *стереохімічними* і *перспективними формулами*, а також *проекційними формулами Ньюмена*.

У стереохімічних формулах хімічні зв'язки, розташовані в площині креслення, зображують звичайною рисою; зв'язки, що перебувають над площиною, — жирним клином або жирною рисою, а розташовані під площиною — штриховим клином або пунктирною лінією:

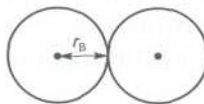


**Перспективні формули** відбивають просторову будову на площині з урахуванням розгляду молекули уздовж одного з вуглець-вуглецевих зв'язків. За зовнішнім виглядом вони нагадують лісопилні козли:

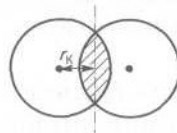


При побудові *проекційних формул Ньюмена* молекулу розглядають у напрямі одного C—C-зв'язку так, щоб атоми, що утворюють цей зв'язок, затуляли один одного. З обраної пари ближній до спостерігача атом Карбону зображують точкою,

<sup>1</sup> Ван-дер-ваальсів радіус атома рівний половині відстані між двома незв'язаними атомами при їх максимальному наближенні.



<sup>2</sup> Ковалентний радіус атома рівний половині довжини ковалентного зв'язку між однаковими атомами.



а дальній — колом. Хімічні зв'язки ближнього атома Карбону з іншими атомами подають лініями, що беруть початок від точки в центрі кола, а дальнього — від кола:



Жодний з наведених способів зображення просторової будови не є універсальним. Стереохімічні формули частіше використовують для опису стереохімічних аспектів перебігу реакцій, перспективні формули і проєкції Ньюмена — в основному для зображення конформацій молекули.

Існують також *проєкційні формули Фішера*, які застосовують зазвичай для зображення на площині просторової будови оптичних ізомерів (див. с. 71).

### 5.2.2. ОПТИЧНА ІЗОМЕРІЯ

**Оптична активність і хіральність молекул.** Для характеристики оптичної ізомерії важливе значення мають поняття «*оптична активність*» і «*хіральність*» молекул.

*Оптичною активністю* називають *властивість речовини обертати площину поляризації поляризованого світла*.

Якщо промінь звичайного світла, в якому, як відомо, електромагнітні коливання відбуваються в різних площинах, перпендикулярних до напрямку його поширення, пропустити через призму Ніколя<sup>1</sup>, то вихідне світло буде *площинно-поляризованим*. У такому промені електромагнітні коливання відбуваються тільки в одній площині. Цю площину називають *площиною поляризації* (рис. 5.3).

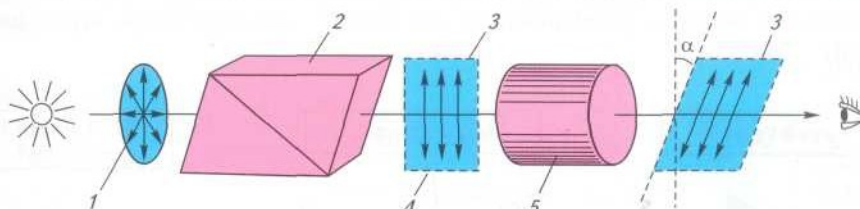


Рис. 5.3. Схема утворення поляризованого світла та обертання площини поляризації оптично активною речовиною:

1 — звичайне світло; 2 — призма Ніколя; 3 — площина поляризації; 4 — поляризоване світло; 5 — оптично активна речовина

При проходженні поляризованого світла через оптично активну речовину площина поляризації повертається на певний кут  $\alpha$  вправо або вліво (див. рис. 5.3). Якщо речовина відхиляє площину поляризації вправо (при спостереженні назустріч променю), її називають *правообертаючою*, якщо вліво — *лівообертаючою*. Праве обертання позначають знаком (+), ліве — знаком (-).

<sup>1</sup> Призма Ніколя — призма, виготовлена із двох кристалів ісландського шпату ( $\text{CaCO}_3$ ), склеєних канадським бальзамом.

Кут обернення  $\alpha$  залежить від природи оптично активної речовини, товщини шару оптично активного середовища, через яке проходить поляризоване світло, і його довжини хвилі. Для розчинів кут  $\alpha$  залежить також від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини. У меншій мірі оптичне обернення залежить від температури.

Для порівняльної оцінки оптичної активності різних сполук використовують значення питомого обернення  $[\alpha]$ . Питоме обернення є константою оптично активної речовини. Воно характеризує оптичну активність розчину з концентрацією оптично активної речовини 1 г/мл при товщині шару 1 дм.

Питоме обернення обчислюють за однією з наведених формул:

$$\text{для речовин у розчині} \quad [\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c};$$

$$\text{для рідких речовин} \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \rho},$$

де  $\alpha$  — вимірний кут обернення, град.;

$l$  — товщина шару, дм;

$c$  — концентрація оптично активної речовини, г/100 мл розчину;

$\rho$  — густина рідкої речовини.

Кут обернення  $\alpha$  вимірюють за допомогою приладів, які називаються поляриметрами. Звичайно визначення проводять при температурі 20°C і довжині хвилі  $D$ -лінії спектра натрію (589,3 нм). Відповідне значення питомого обернення позначають  $[\alpha]_D^{20}$ . *Обов'язковою умовою для виявлення органічною сполукою оптичної активності є асиметрія (відсутність симетрії) його молекул.* Оскільки молекула являє собою тривимірне утворення, її будову можна розглядати з точки зору симетрії геометричних фігур.

Основними елементами симетрії є площина, центр і вісь симетрії.

**Площиною симетрії** називають уявну площину, яка проходить через молекулу, розділяючи її на дві дзеркально рівні частини (рис. 5.4, а).

**Центром симетрії** називають уявну всередині молекули точку, рівновіддалену від однакових атомів, розташованих на прямій, що проходить через цю точку (рис. 5.4, б).

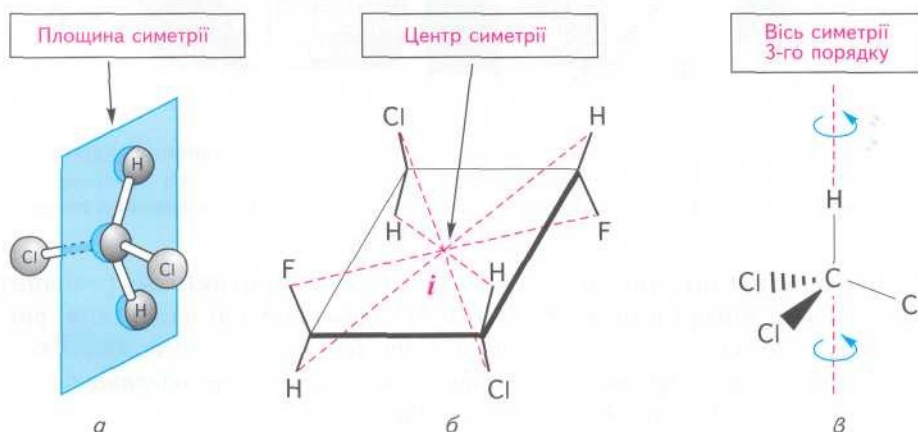


Рис. 5.4. Елементи симетрії органічних молекул:

а — дихлорометану; б — 1,3-дифлуор-2,4-дихлороциклобутану; в — хлороформу

**Віссю симетрії** називають уявну вісь, що проходить через молекулу, при повороті навколо якої на кут  $360^\circ/n$  ( $n$  — ціле число, рівне 2, 3, 4 і т. д.) молекула суміщається зі своїм вихідним положенням.

Число  $n$  визначає порядок осі симетрії. Якщо  $n = 2, 3$  і так далі, вісь симетрії називають відповідно віссю другого, третього і так далі порядку. Наприклад, молекула хлороформу (рис. 5.4, в) суміщається зі своїм вихідним положенням при кожному повороті навколо зв'язку C—H на кут  $360^\circ/3 = 120^\circ$ . Отже вісь, що проходить через молекулу вздовж зв'язку C—H, називається віссю симетрії третього порядку.

*Різні об'єкти, у тому числі і молекули, в яких відсутні площина, центр та вісь симетрії, мають властивість не суміщатися зі своїм дзеркальним зображенням. Цю властивість називають **хіральністю** (від грец. χεῖρ — рука), а молекули, які її мають, — **хіральними**.*

Термін «хіральність» був уведений англійським фізиком У. Томпсоном (1884). Наочним прикладом хіральності можуть слугувати ліва і права руки, які є віддзеркаленням одна одної, але разом з тим їх не можна сумістити при будь-якому способі накладення (рис. 5.5). Через це рукавичка з лівої руки не придатна для правої і навпаки.

*Молекули, що мають хоча б один елемент симетрії, завжди ідентичні зі своїм дзеркальним відображенням, і їх називають **ахіральними**.*

Хіральність молекули можна легко встановити шляхом побудови моделі молекули і моделі її дзеркального відображення з подальшим їх суміщенням. Якщо моделі не суміщаються — молекула хіральна, якщо суміщаються — ахіральна. Такий же висновок можна зробити і на підставі стереохімічних формул молекул за наявності або відсутності елементів симетрії, найчастіше площини симетрії:

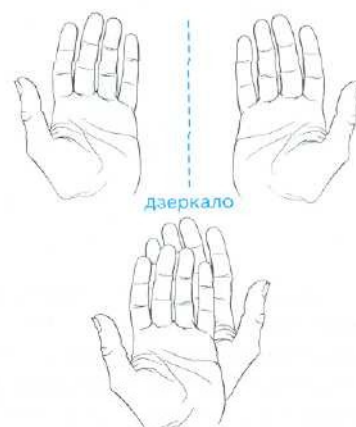
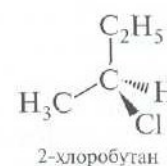
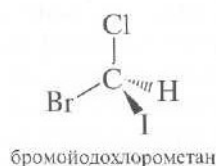
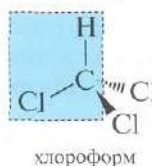


Рис. 5.5. Хіральні об'єкти

**хіральні молекули**  
(площина симетрії  
відсутня)



**ахіральні молекули**  
(площина симетрії  
присутня)



*Хіральність молекул — обов'язкова умова для виявлення речовиною оптичної активності.*

**Сполуки з одним асиметричним атомом Карбону.** Однією з причин виникнення хіральності органічних молекул є наявність в їх структурі  $sp^3$ -гібридизованого атома Карбону, зв'язаного з чотирма різними замісниками. Такий атом Карбону називають **хіральним**, або **асиметричним**. Часто для нього застосовують більш загальну

назву — «*хіральний центр*». У структурних формулах асиметричний атом Карбону прийнято позначати зірочкою — C\*:



Молекули, які містять один асиметричний атом Карбону, існують у вигляді двох ізомерів, що відносяться один до одного як хіральний предмет до свого дзеркального відображення. Такі ізомери називають *енантіомерами* (від грец. *enantio* — протилежний) (рис. 5.6).

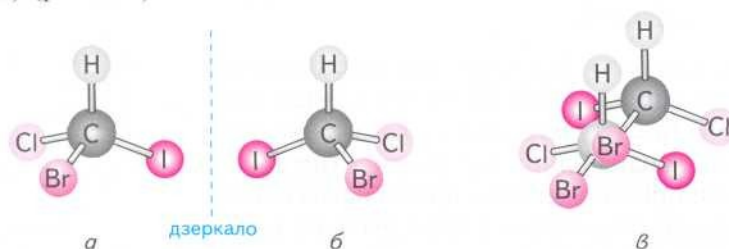


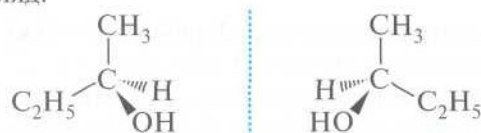
Рис. 5.6. Моделі енантіомерних молекул бромойодохлорометану

Дзеркальне відображення хіральної молекули утвориться, якщо поміняти місцями будь-які два замісники при асиметричному атомі Карбону. Енантіомери дуже подібні між собою, але все ж таки не тотожні. Вони мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів у молекулі, але відрізняються відносним розташуванням їх у просторі, тобто конфігурацією. Якщо в ізомері *a* перехід від атома Йоду до атома Хлору через атом Броду спрямований за годинниковою стрілкою, то в ізомері *b* аналогічний перехід має протилежний напрям (див. рис. 5.6). У тому, що ці молекули різні, можна легко переконатися при накладенні їх моделей одна на одну (див. рис. 5.6, *в*).

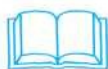
Енантіомери ідентичні за фізичними і хімічними властивостями. Суттєва відмінність між ними полягає в тому, що вони по-різному відносяться до поляризованого світла, а саме: обертають площину поляризації на той самий кут, але в протилежних напрямках (якщо один обертає вліво, то інший — на такий же кут вправо). Тому їх ще називають *оптичними ізомерами*, або *оптичними антиподами*. Крім того, енантіомери з різною швидкістю реагують з іншими хіральними сполуками і, як правило, мають різну фізіологічну активність.

*Суміш рівних кількостей енантіомерів називають рацемічною*. Така суміш не має оптичної активності, тому що однакове за значенням, але протилежне за напрямом обертання взаємно компенсується. Для позначення рацемічної суміші перед назвою сполуки ставлять символ ( $\pm$ ).

**Зображення оптичних ізомерів на площині.** Для зображення просторової будови оптичних ізомерів на площині можуть бути використані стереохімічні формули. Наприклад, енантіомери 2-бутанолу, зображені за допомогою стереохімічних формул, мають такий вигляд:



Однак стереохімічні формули не зручні для опису просторової будови молекул з кількома асиметричними атомами. Тому найчастіше оптичні ізомери зображують на площині за допомогою *проекційних формул Фішера*. Для одержання проекційної формули Фішера необхідно керуватися певними правилами розташування тетраедричної моделі молекули в просторі. Спочатку модель молекули вибудовують таким чином, щоб головний вуглецевий ланцюг був орієнтований вертикально, причому вгорі знаходився той її кінець, з якого відповідно до номенклатури IUPAC починали нумерацію атомів. Потім модель орієнтують у просторі так, щоб асиметричний атом Карбону знаходився в площині креслення, замісники, розташовані горизонтально, були над площиною, а розташовані вертикально — за площиною креслення. При проектуванні такої моделі на площину одержують проекційну формулу Фішера, в якій зв'язки, що знаходяться за площиною, зображують вертикальними лініями, а розташовані над площиною — горизонтальними. Асиметричний атом Карбону при цьому розташований у точці перетину вертикальної і горизонтальної ліній і звичайно не позначається символом.

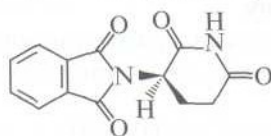


### Хімія в дзеркалі

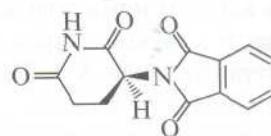
Багато органічних сполук існують у вигляді стереоізомерів, що зіставляються один з одним як предмет і його дзеркальне відображення. Молекули цих сполук несумісні одна з одною, тобто є хіральними об'єктами. Хіральність — універсальне явище світобудови.

Оскільки існують дві дзеркальні форми, досить несподіваний той факт, що в нашому організмі та в іншому біологічному світі присутній лише один з ізомерів. Так, звичайні цукри (див. гл. 34) — переважно представники *D*-ряду, а амінокислоти в складі білків (див. гл. 35) — представники *L*-ряду. Тому і не дивно, що ферменти нашого організму стереоспецифічні, тобто «пізнають» тільки один дзеркальний ізомер. Пам'ятаєте, як головна героїня дитячої повісті Льюїса Керролла «Аліса в Задзеркаллі» роздумує: «Чи смачне молоко, відбите в дзеркалі?» «Молоко, відбите в дзеркалі» не може бути нашою їжею. Дуже навіть можливо, що воно виявиться токсичним для нас! Цукри і білки, які містяться в такому «молоці», будуть мати іншу конфігурацію (*D*-амінокислоти, *L*-монози) і не можуть бути розщеплені ферментами нашого організму.

Фахівці, які займаються створенням нових лікарських препаратів, пильну увагу звертають на їхню стереохімічну чистоту. У середині 50-х років минулого століття у ФРН був розроблений і запроваджений у медичну практику препарат «Толідомід». Однак, 1961 року з'явилися перші повідомлення про серйозні проблеми, зв'язані з його застосуванням. Були зафіксовані численні випадки народження дітей з уродженими дефектами і встановлено, що під час вагітності майбутні матері приймали цей препарат як седативний засіб. Лише 1979 року німецьким хімікам удалося розділити енантіомери цього препарату.



*R*-енантіомер

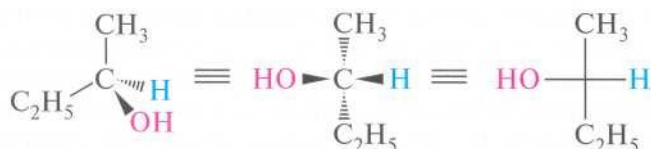


*S*-енантіомер

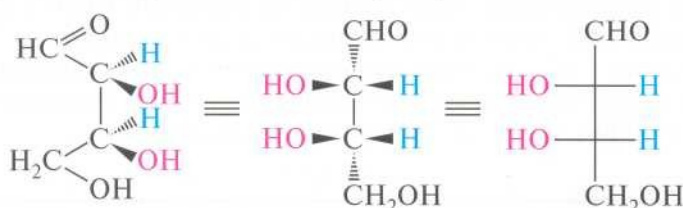
Виявилося, що токсичний тератогенний ефект спричиняє *S*-(-)-енантіомер. Можна було б рекомендувати застосування *R*-енантіомера, однак 1984 року установили, що в організмі відбувається швидке взаємоперетворення енантіомерів. Тепер препарат застосовують для лікування особливо важких випадків прокази.

Смак, запах і фармакологічний ефект сполук залежать від їхньої стереохімічної форми і взаємодії з клітинними ферментами та рецепторами.

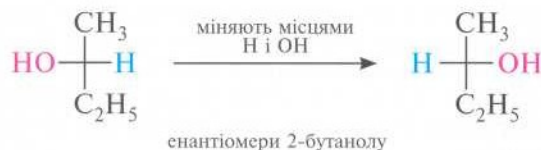
Використовуючи для наочності клиноподібну форму зображення зв'язків, проекційну формулу Фішера одного з енантіомерів 2-бутанолу можна зобразити в такому вигляді:



Аналогічні прийоми застосовують при побудові проекцій Фішера для молекул, які містять кілька асиметричних атомів Карбону:



Щоб переконатися, молекули ідентичні чи різні, необхідно перевірити, суміщаються їх проекційні формули при накладанні чи ні. Відповідно до правил обертання проекційні формули Фішера не можна виводити з площини креслення, а також повертати в площині на  $90^\circ$ , хоча оберт на  $180^\circ$  у площині креслення дозволяється. Як і в реальній молекулі, переміна місцями у формулі Фішера двох будь-яких замісників при асиметричному атомі Карбону веде до формули оптичного антипода:



**Сполуки з кількома асиметричними атомами Карбону.** Якщо молекула має кілька асиметричних атомів Карбону, кількість можливих ізомерів збільшується.

Загальну кількість стереоізомерів у молекулі, що містить кілька асиметричних атомів Карбону з різним набором замісників, можна розрахувати за формулою

$$N = 2^n,$$

де  $N$  — кількість ізомерів;

$n$  — кількість асиметричних атомів Карбону.

Так, за наявності в молекулі двох нееквівалентних асиметричних атомів Карбону кількість ізомерів складає  $N = 2^2 = 4$ , якщо міститься три, то кількість стереоізомерів — відповідно  $2^3 = 8$  і т. д.

Наприклад, хлорояблучна кислота  $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{C}}\text{HON}-\overset{*}{\text{C}}\text{HCl}-\text{COOH}$  має два асиметричних атоми Карбону та існує у вигляді чотирьох просторових ізомерів:





У тому, що молекули I—IV неідентичні, легко переконатися, використовуючи метод накладання. Оскільки в наведених ізомерах площина симетрії відсутня, то всі вони — оптично активні. Ізмери I і II, а також III і IV є дзеркальним відображенням один одного, тобто енантіомери. Як уже зазначалося, енантіомери мають однакові фізичні і хімічні властивості, рівне за значенням, але протилежне за знаком питоме обертання. Однак енантіомери I і II відрізняються за фізико-хімічними характеристиками від енантіомерів III і IV.

Стереοізомери I і III та I і IV, а також II і III та II і IV не є дзеркальним відображенням один одного. Вони мають однакову конфігурацію при одному асиметричному атомі Карбону, але різну — при іншому. Такі *стереοізомери* називають **діастереοмерами**. На відміну від енантіοмерів діастереοмери мають різні фізичні і хімічні властивості, різне за значенням питоме обертання.

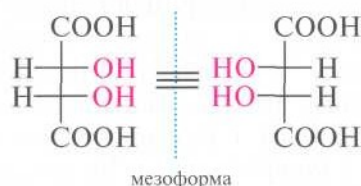
Коли молекула містить два асиметричних атоми Карбону з однаковим набором замісників, кількість стереοізомерів зменшується з чотирьох до трьох. У цьому випадку один з ізомерів має площину симетрії, тому він сумісний зі своїм дзеркальним відображенням. Цей ізомер називають **мезοформοю**.

Прикладом може служити винна кислота ( $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$ ), що має

тільки три ізомери — два енантіомери та одну мезοформοу:



Якщо для мезοформи зобразити формально оптичний антипод, то, повернувши його проєкцію на  $180^\circ$  у площині креслення, одержимо первісну структуру. Це свідчить про те, що ці стереοізомери ідентичні:



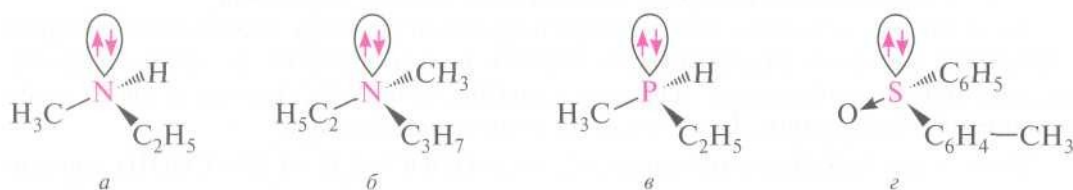
**Молекула мезοформи** має площину симетрії, отже, вона ахіральна, а тому *не має оптичної активності*. Мезοформа — типовий приклад, коли молекула, маючи кілька хіральних центрів, у цілому може бути ахіральною. Кожний з енантіοмерів винної кислоти щодо мезοформи є діастереοмером.

**Оптично активні сполуки з іншими асиметричними атомами.** Крім атома Карбону молекула може мати як асиметричний центр і інші атоми, зв'язані з чотирма різними замісниками. Це, зокрема, атоми Силіцію, Нітрогену, Фосфору. Такі молекули виявляють оптичну активність і утворюють стійкі оптичні ізомери.





Поряд з цим існують асиметрично побудовані сполуки, у молекулах яких хіральний центр (атоми Нітрогену, Фосфору, Сульфору) зв'язаний не з чотирма, а з трьома різними групами. Роль четвертого замісника в цьому випадку виконує неподілена електронна пара. Прикладами таких сполук можуть служити вторинні (*a*) і третинні (*b*) аміни, фосфіни (*в*) і сульфоксиди (*г*):

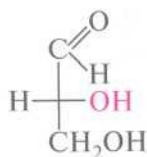
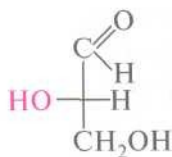


Слід зазначити, що конфігураційні ізомери сполук із тривалентним асиметричним центром украй нестійкі. За звичайних умов відбувається швидкий перебіг процесу взаємоперетворень енантіомерів один в одного, тому виділити оптично активні ізомери вдається дуже рідко.

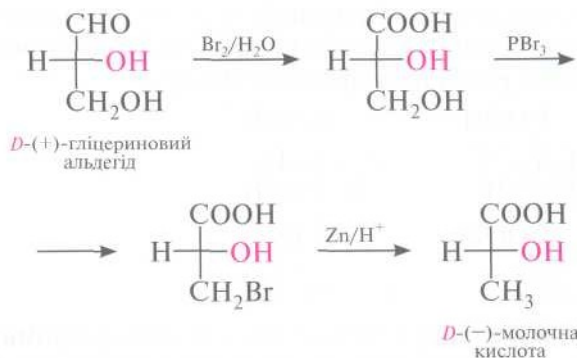
Крім розглянутих прикладів оптична ізомерія властива також деяким речовинам, що не мають асиметричних атомів (див. *атропоізомерія*).

**Номенклатура оптичних ізомерів.** Оскільки оптичні ізомери відрізняються один від одного лише конфігурацією молекул і відношенням до поляризованого світла, то в їхній номенклатурі поруч із назвою, яка відображає хімічну будову, указуються також конфігурація і напрям обертання поляризованого світла.

Відхилення плоскополяризованого променя вправо позначають у назві оптичного ізомеру знаком (+), а вліво — знаком (-). Щоб сказати, який енантіомер з пари має праве, а який — ліве обертання, необхідно знати дійсне розташування навколо хірального центру, тобто *абсолютну конфігурацію молекул*. Важливо відзначити, що напрям і кут обертання площини поляризації не пов'язані будь-яким чином з конфігурацією. Визначення абсолютної конфігурації молекул виявилось для хіміків досить складним завданням. Лише 1951 року методом рентгеноструктурного аналізу була вперше встановлена абсолютна конфігурація натрій-рубідієвої солі (+)-винної кислоти. До цього часу конфігурація оптичних ізомерів установлювалася методом порівняння зі спеціально обраною стандартною речовиною. Така конфігурація отримала назву «*відносної*». У 1906 році російським ученим М. О. Розановим як стандарт для встановлення відносної конфігурації був запропонований гліцериновий альдегід  $\text{CH}_2(\text{OH})-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{C}\text{H}=\text{O}$ . Правообертаючому ізомеру гліцеринового альдегіду була довільно приписана абсолютна конфігурація, у фішерівській проекції якої група  $-\text{OH}$  знаходиться справа. Таку конфігурацію позначили літерою *D*. Лівообертаючому енантіомеру гліцеринового альдегіду відповідно приписана дзеркальна конфігурація, яку позначили літерою *L* (група  $-\text{OH}$  у проекції Фішера розташована зліва):


*D*-(+)-гліцеринний альдегід

*L*-(-)-гліцеринний альдегід

Гліцеринний альдегід обрано як стандарт лише тому, що за допомогою низки хімічних реакцій його можна перетворити в численні інші оптично активні сполуки, не торкаючись зв'язку з асиметричним атомом Карбону. Наприклад, без порушення конфігурації хірального центру (+)-гліцеринний альдегід можна перетворити в (-)-молочну кислоту. Отже, (-)-молочна кислота буде мати таку ж конфігурацію, що і (+)-гліцеринний альдегід, тобто *D*-конфігурацію:



Цей приклад свідчить про те, що молекули з однаковою конфігурацією необов'язково мають обертати площину поляризованого світла в одному напрямі.

Аналогічним чином, незалежно від знака обертання, конфігурація інших оптично активних сполук довільно віднесена до *D*- чи *L*-гліцеринного альдегіду або відповідно до *D*- чи *L*-стереохімічного ряду.

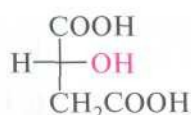
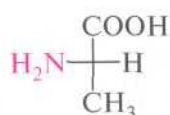
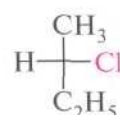
Пізніше експериментальним шляхом було встановлено, що довільно приписана (+)- і (-)-гліцеринному альдегіду конфігурація відповідає істинному розташуванню замісників у просторі, тобто абсолютній конфігурації цих речовин. Цей удалий збіг дозволив уникнути плутанини в хімічній літературі, тому що встановлена для різних сполук відносна конфігурація набула сили абсолютної.

*D, L*-Система позначення конфігурації оптичних ізомерів застосовується лише для структурно споріднених з гліцеринним альдегідом сполук. До них належать речовини з такою конфігурацією хірального центру, коли в проекції Фішера з одного боку від вертикальної лінії розташований атом Гідрогену, а з іншого боку — група —OH, —NH<sub>2</sub>, —NO<sub>2</sub>, атом галогену тощо. Якщо зазначені замісники знаходяться справа, молекула має *D*-конфігурацію, а якщо зліва — *L*-конфігурацію:

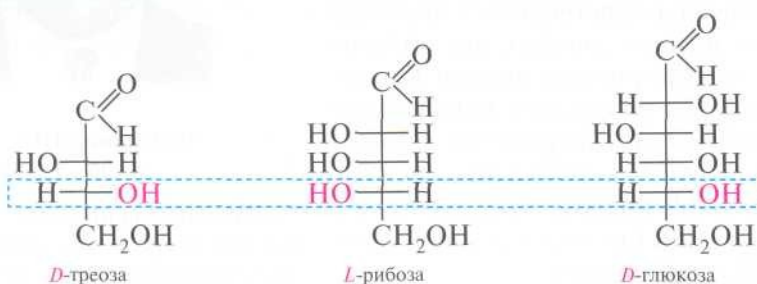

 Володимир ПРЕЛОГ  
(1906—1998)

Швейцарський хімік. Роботи присвячені стереохімії, синтезу і дослідженню органічних сполук, у тому числі антибіотиків. Сформулював (1950) правило Прелога про кращу конформацію оптично активних речовин у ході їхнього перетворення. Розробив (1966) разом з К. Інгольдом загальноприйнятту систему *R, S*-позначень для просторових конфігурацій, вони ж увели поняття «хіральність».

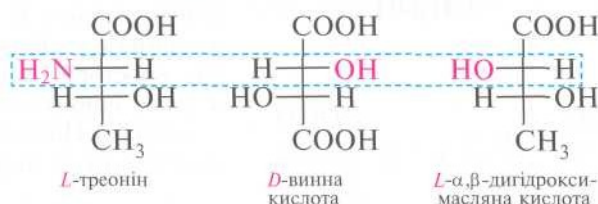
Лауреат Нобелівської премії (1975, разом із Дж. У. Корнфортом).

*D*-яблучна кислота*L*-аланін*D*-2-хлоробутан

Щодо сполук з кількома хіральними центрами приналежність ізомерів до *D*- або *L*-стереохімічного ряду встановлюють за конфігурацією асиметричного атома Карбону з найбільшим порядковим номером, тобто за нижнім асиметричним атомом Карбону в проекції Фішера:



Винятком із цього правила є  $\alpha$ -амінокислоти,  $\alpha$ -гидроксикислоти, винна кислота, у яких приналежність до *D*- чи *L*-ряду встановлюють за конфігурацією  $\alpha$ -атома Карбону (верхнього асиметричного атома Карбону в проекції Фішера):



Просторове положення однакових замісників у молекулах з двома сусідніми асиметричними атомами Карбону прийнято позначати в назві ізомеру префіксами *трео*- і *еритро*-.

*Трео-ізомерами* називають речовини, у проекціях Фішера яких однакові замісники при асиметричних атомах Карбону розташовані з різних боків, *еритро-ізомерами* — відповідно з одного боку:

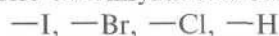


*D,L*-Система позначення конфігурації, незважаючи на широке використання, має обмежену сферу застосування. Іноді сполука містить такі замісники навколо асиметричного центра, що буває просто неможливо будь-яким чином порівняти його конфігурацію з гліцериновим альдегідом.

Останнім часом в органічній хімії все ширше стала застосовуватися більш універсальна номенклатурна система позначення абсолютної конфігурації оптичних ізомерів — *R,S*-система, запропонована Каном, Інгольдом і Прелогом.

*R,S*-Система ґрунтується на визначенні напрямку послідовного зниження старшинства замісників, зв'язаних з асиметричним атомом Карбону.

Старшинство замісників встановлюється підрахунком атомних номерів елементів, спочатку безпосередньо зв'язаних з хіральним центром, а потім, якщо це необхідно, — елементів наступних елементних шарів. Чим більший атомний номер, тим старший замісник. У молекулі бромйодохлорометану (рис. 5.7, а) замісники утворюють такий ряд послідовно зменшуваного старшинства:



б

Рис. 5.7. Визначення конфігурації за *R,S*-системою:  
а — бромйодохлорометану; б — молочної кислоти

Якщо два або більше атомів, безпосередньо зв'язаних з асиметричним центром, однакові, то порядок старшинства замісників, до складу яких входять ці атоми, визначається аналогічним чином у другому елементному шарі, тобто шляхом підрахунку суми атомних номерів елементів, безпосередньо зв'язаних з атомами першого шару, причому атомні номери елементів, зв'язаних подвійним зв'язком, подвоюються, а потрійним — потроюються.

Так, у молекулі молочної кислоти (рис. 5.7, б) у першому елементному шарі ( $^8\text{O}$ ,  $^6\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^6\text{C}$ ) бачимо, що найстаршим замісником є група  $-\text{OH}$ , а наймолодшим  $-\text{H}$ . Для з'ясування старшинства замісників  $-\text{COOH}$  і  $-\text{CH}_3$ , що мають у першому шарі однакові атоми ( $^6\text{C}$ ), необхідно розглянути другий елементний шар. Сума атомних номерів другого елементного шару  $\text{CH}_3$ -групи —  $1+1+1=3$ , а групи  $-\text{COOH}$  —  $8 + 8 \cdot 2 = 24$  (див. рис. 5.7, б). Отже, група  $-\text{COOH}$  старша від групи  $-\text{CH}_3$ , а всі замісники навколо хірального центру молочної кислоти розташовуються в такий ряд послідовно зменшуваного старшинства:



Після встановлення старшинства замісників, згідно з *R,S*-системою опису конфігурації стереоізомерів, модель молекули або її стереохімічну формулу розглядають



**Кристофер ІНГОЛЬД (ІНГОЛД)**  
(1893—1970)

Англійський хімік. Засновник фізичної органічної хімії. Вивчав (1926—1933) електронну структуру ароматичних сполук. Розвинув теорію електронних зміщень. Увів уявлення про електро- і нуклеофільні реагенти і реакції. Уточнив класифікацію ефектів електронних зміщень, розглянув їх причини. Узагальнив матеріали стосовно визначення залежності фізичних властивостей і реакційної здатності сполук від їхньої електронної будови. Провів низку фундаментальних досліджень кінетики реакцій заміщення. Разом з В. Прелогом розробив  $R,S$ -систему позначень для просторових конфігурацій.

таким чином, щоб наймолодший замісник (найчастіше це атом Гідрогену) був найбільш віддалений від спостерігача (див. рис. 5.7, б). Якщо при цьому три інших замісники розташовані в просторі так, що їхнє старшинство послідовно знижується за годинниковою стрілкою, абсолютна конфігурація позначається літерою  $R$  (від лат. *Rectus* — правий), якщо ж старшинство замісників знижується проти годинникової стрілки, конфігурацію позначають літерою  $S$  (від лат. *Sinister* — лівий).

Для опису через  $R,S$ -систему позначення конфігурацій стереоізомерів, зображених за допомогою проєкційних формул Фішера, необхідно шляхом *парного числа перестановок* замісників перетворити проєкцію Фішера таким чином, щоб молодший замісник знаходився внизу. Якщо при цьому інші три замісники розташовані в порядку зменшення старшинства за годинниковою стрілкою, сполука належить до  $R$ -ряду, якщо проти годинникової стрілки — до  $S$ -ряду. Перетворюючи зазначеним способом, наприклад, проєкцію  $D$ -гліцеринового альдегіду, бачимо, що за  $R,S$ -системою він має  $R$ -конфігурацію:



Слід пам'ятати, що *непарне число перестановок* замісників у проєкції Фішера приводить до обернення конфігурації:



Особливо складне перетворення проєкційних формул для сполук з кількома хіральними центрами. У таких випадках  $R,S$ -система допускає використання неперетворених проєкційних формул. При цьому, якщо в проєкційній формулі Фішера молодший замісник розташований справа або зліва від асиметричного центру, для опису конфігурації за  $R,S$ -системою застосовується *обернене правило*, а саме — зменшення старшинства замісників за годинниковою стрілкою надає хіральному центру  $S$ -конфігурацію, а проти годинникової —  $R$ -конфігурацію. Наприклад, із чотирьох стереоізомерів 3-бром-2-бутанолу перший має  $(2R,3R)$ -

другий — (2*S*,3*S*)-, третій — (2*S*,3*R*)-, четвертий — (2*R*,3*S*)-конфігурацію, яка позначається у вигляді префікса до систематичної назви:



**Рацемічні форми.** В індивідуальному вигляді органічні сполуки з хіральними молекулами утворюються лише в результаті складних біохімічних процесів, які проходять у живих організмах за участі ферментів. При синтетичних методах їх добування, як правило, утворюються рівні кількості лівообертаючих і правообертаючих енантіомерів, які складають так звану *рацемічну форму*. Рацемічна форма не має оптичної активності. У газоподібному і рідкому агрегатних станах, а також у розчинах рацемічна форма — це ідеальна суміш рівної кількості енантіомерних молекул, тому вона має ті ж властивості, що й індивідуальні енантіомери (температуру кипіння, показник заломлення, ІЧ-спектри).

У твердому стані рацемічна форма може існувати у вигляді суміші дзеркально ідентичних кристалів індивідуальних енантіомерів, яка отримала назву «*рацемічна суміш*», або бути молекулярною сполукою, кристали якої побудовані з молекул ліво- і правообертаючого ізомеру, які строго чергуються. *Така рацемічна форма називається рацемічною сполукою, або рацематом*. Рацемати відрізняються від індивідуальних енантіомерів фізичними властивостями (температурою плавлення, розчинністю) і спектральними характеристиками (ІЧ-спектри у твердому стані). Так, температура плавлення (+)-винної і (–)-винної кислоти рівна 170 °С, а рацемічна винна кислота (виноградна) плавиться при температурі 204–206 °С.

Причиною утворення рацемічної форми при виникненні хірального центру в молекулі є тонкі відмінності в просторовій будові ахіральних молекул.

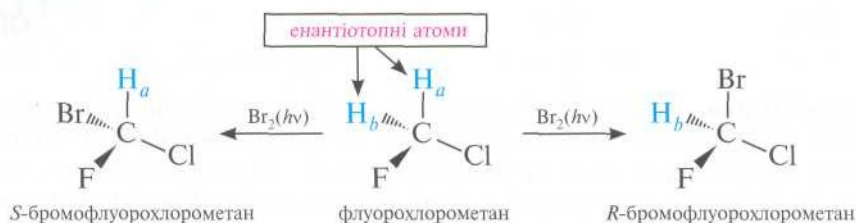
Якщо ахіральна молекула містить при  $sp^3$ -гібридизованому атомі Карбону чотири або три однакових замісники, то ці замісники еквівалентні, тобто їх неможливо відрізнити один від одного будь-якими фізичними і хімічними методами. Такі замісники мають однакове просторове розташування, їх називають *гомотопними*.

Коли при  $sp^3$ -гібридизованому атомі Карбону є два однакових замісники, їхнє просторове положення може бути в одних випадках еквівалентним, в інших — нееквівалентним. У симетричному оточенні такі два замісники еквівалентні, тобто *гомотопні*. Так, у молекулі дихлорометану  $CH_2Cl_2$  атоми Гідрогену мають симетричне оточення, тому заміщення кожного з них на інший замісник, наприклад атом Брому, приводить до ідентичних продуктів.



У несиметричному оточенні два однакових замісники мають нееквівалентне просторове положення. При заміні одного з них на нову групу утворюється про-

дукт, просторово не ідентичний тому, який одержуємо при заміщенні іншого. Ці продукти один відносно одного є енантіомерами. *Атоми або групи в молекулі, заміщення яких приводить до утворення енантіомерів, називаються енантіотопними*. Так, у молекулі флуорохлорометану  $\text{CH}_2\text{FCl}$  атоми Гідрогену мають несиметричне оточення, а внаслідок цього — нееквівалентне просторове положення. Вони енантіотопні, оскільки при заміщенні одного з них, наприклад атомом Брому утворюється один енантіомер, тоді як при заміні іншого — інший енантіомер.



Еквівалентними та енантіотопними в молекулі можуть бути не лише замісники при  $sp^3$ -гібридизованому атомі Карбону, але і сторони подвійного зв'язку  $sp^2$ -гібридизованого атома Карбону. У молекулі формальдегіду (рис. 5.8), що має симетричне оточення карбонільної групи, атака ахіральним реагентом подвійного зв'язку з будь-якого боку приведе до одного і того ж продукту. Це свідчить про те, що сторони подвійного зв'язку в молекулі *еквівалентні*.

В ацетальдегіді (див. рис. 5.8) карбонільна група має несиметричне оточення тому при атаці ахіральним реагентом із двох різних боків утворюються просторово неідентичні продукти. За відношенням один до одного вони енантіомери. Такі дві сторони подвійного зв'язку в молекулі називаються *енантіотопними*.

При взаємодії з ахіральними реагентами енантіотопні замісники або сторони в молекулі піддаються атаці з однаковою швидкістю, тому в результаті реакції

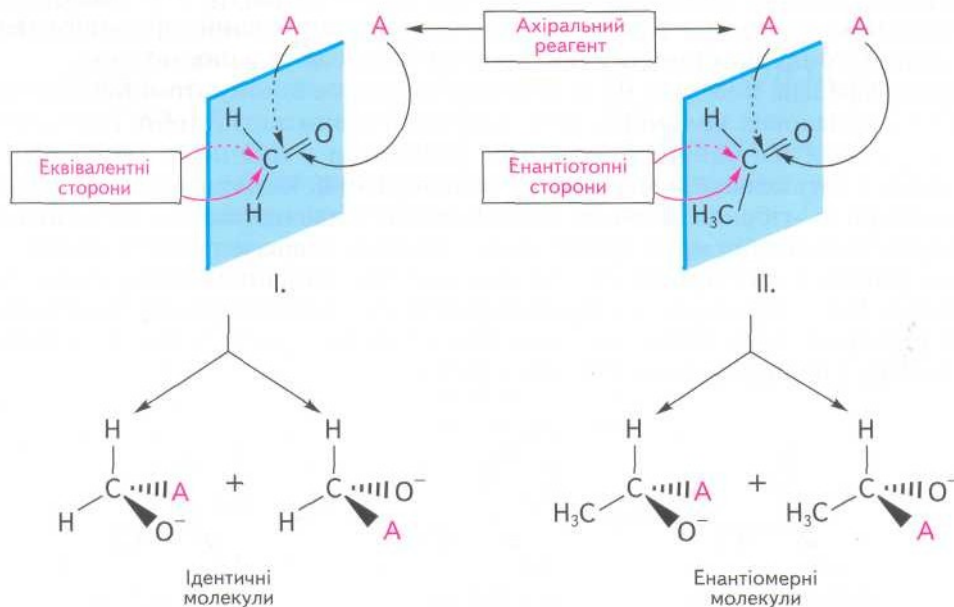


Рис. 5.8. Еквівалентні сторони подвійного зв'язку у формальдегіді (I) і енантіотопні сторони в ацетальдегіді (II)



утворюються рівні кількості енантіомерів, тобто рацемічна форма. Хіральними реагентами, включаючи і хіральні біохімічні агенти типу ферментів, енантіотопні атоми, групи або сторони атакуються з різною швидкістю, що приводить до утворення переважно або винятково одного енантіомера. *Реакції, що перебігають з утворенням винятково або переважно одного з можливих стереоізомерів, називають стереоселективними.*

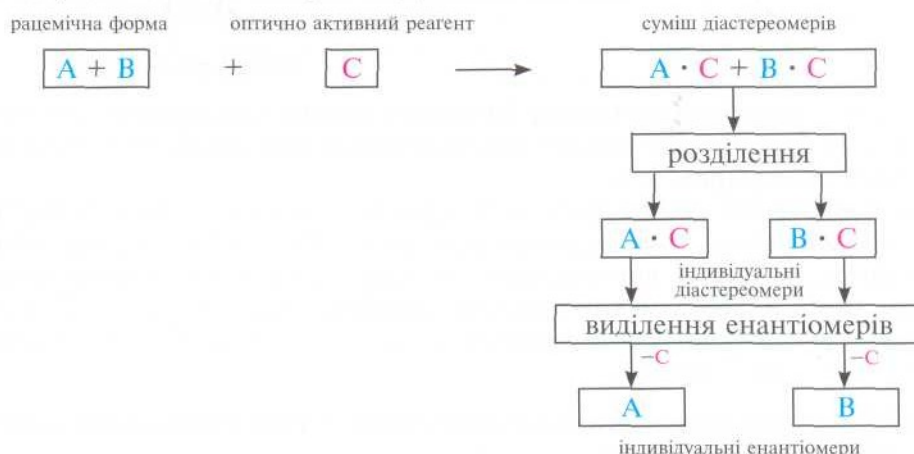
*Молекули, що містять енантіотопні атоми, групи або сторони, називають прохіральними*, тому що заміна одного з енантіотопних замісників групою, що відрізняється від трьох інших, а також приєднання нової групи за місцем розриву подвійного зв'язку приводить до утворення хіральної молекули.

**Методи розділення рацемічних форм на енантіомери.** Для розділення рацемічних форм на складові їх енантіомери застосовують механічний, біохімічний і хімічний методи.

*Механічний метод* можна застосовувати в тому разі, коли енантіомери, які утворюють рацемічну форму, кристалізуються з розчину окремо. При цьому кристали ліво- і правообертаючого ізомерів відрізняються один від одного за зовнішнім виглядом, як хіральний предмет відрізняється від свого дзеркального відображення. Такі кристали можуть бути розділені механічно. Цим методом 1848 року Луї Пастер уперше розділив на енантіомери натрійамонієву сіль виноградної кислоти. Оскільки роздільна кристалізація енантіомерів властива лише деяким рацемічним формам, метод механічного розділення має обмежене застосування.

*Біохімічний метод* базується на вибіркового споживанні деякими мікроорганізмами будь-якого одного з двох енантіомерів рацемічної форми. У результаті інший ізомер може бути виділений із залишку в чистому вигляді. Цим методом 1857 року Луї Пастер за допомогою плісеневого грибка *Penicillium glaucum* з рацемічної винної кислоти (винаградної) одержав (–)-винну кислоту. Застосування біохімічного методу розділення обмежене необхідністю пошуку придатного мікроорганізму, а також тим, що не кожен речовину можуть споживати мікроорганізми. Крім того, один з енантіомерів у процесі розділення пропадає. Однак біохімічний метод використовують для промислового виробництва *L*- $\alpha$ -амінокислот.

*Хімічний метод* ґрунтується на перетворенні енантіомерів рацемічної форми в діастереомери з подальшим їх розділенням і виділенням індивідуальних енантіомерів. Діастереомери одержують взаємодією рацемічної форми з будь-яким оптично активним реагентом. Розділення рацемічних форм хімічним методом можна зобразити в загальному вигляді такою схемою:



При взаємодії рацемічної форми (A + B) з оптично активним реагентом (C) утворюється суміш діастереомерів (A · C) і (B · C), які на відміну від енантіомерів мають різні фізичні властивості (температуру плавлення або кипіння, розчинність і т. д.), на чому і ґрунтується їх розділення. Для розділення твердих діастереомерів найчастіше користуються різною розчинністю (метод кристалізації), для рідких — різною температурою кипіння (метод перегонки). Зараз широкого розповсюдження набули хроматографічні методи розділення діастереомерів. Дією на індивідуальні діастереомери (A · C) і (B · C) інших реагентів одержують індивідуальні енантіомери (A) і (B).

Практично найчастіше діастереомери отримують реакцією солеутворення, тобто на суміш енантіомерних кислот діють оптично активною основою, а на суміш енантіомерних основ — оптично активною кислотою.

Окрім розглянутих методів розділення рацемічних форм, застосовують також хроматографічні методи.

### 5.2.3. ГЕОМЕТРИЧНА ІЗОМЕРІЯ

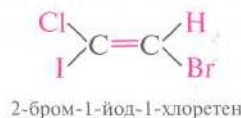
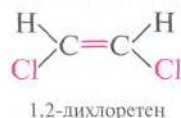
*Геометричними ізомерами називають речовини, що мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів у молекулах, але різне розташування замісників у просторі відносно площини подвійного зв'язку або площини циклу.*

Поява цього виду ізомерії обумовлена неможливістю вільного обертання навколо подвійного зв'язку в молекулі і  $\sigma$ -зв'язків, що утворюють цикли<sup>1</sup>.

Геометрична ізомерія спостерігається в органічних сполуках з подвійним зв'язком і аліциклічних сполуках.

**Геометрична ізомерія сполук з подвійним зв'язком.** Вона найбільш поширена серед органічних сполук, молекули яких містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок  $\text{>C=C<}$ .

Геометрична ізомерія можлива лише в тому випадку, коли в кожного з атомів Карбону, які утворюють подвійний зв'язок, є два різних замісники.



Молекули таких сполук можуть існувати у вигляді двох просторових ізомерів, які відрізняються один від одного розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку (рис. 5.9).

Для позначення конфігурації геометричних ізомерів використовують *цис-транс-* і *E,Z-*систему. **Цис-транс-система позначень конфігурації** має обмежене застосування. Її можна використовувати тільки тоді, коли зв'язані подвійним зв'язком атоми Карбону мають однакові замісники. *Якщо однакові замісники розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку, конфігурацію позначають цис-, якщо з різних боків — транс-:*

<sup>1</sup> Навколо  $\sigma$ -зв'язків циклу залежно від його розміру можливі конформаційні повороти, але в цілому цикли — жорсткі утворення.



Тому геометричну ізомерію називають ще **цис-транс-ізомерією**.

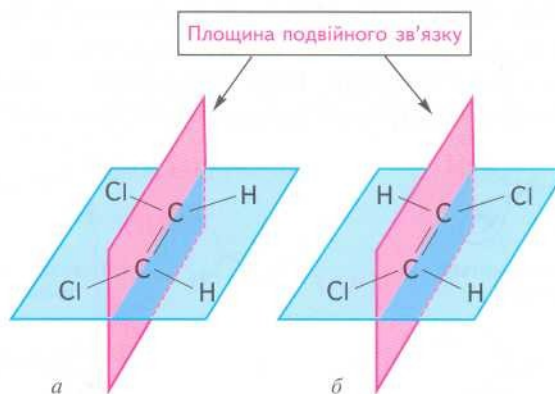


Рис. 5.9. Геометричні ізомери 1,2-дихлоретену:  
*a* — цис-ізомер; *б* — транс-ізомер

Коли атоми Карбону, що утворюють подвійний зв'язок, мають усі різні замісники, як, наприклад, у 1-бром-1-хлоропропені, застосування *цис-транс-системи* стає неможливим. У таких випадках використовують ***E,Z-систему позначень***:



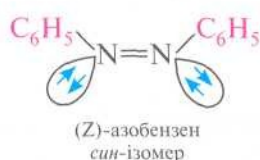
*E,Z*-система більш універсальна і придатна до геометричних ізомерів з будь-яким набором замісників. *E,Z*-система позначень конфігурації базується на визначенні за Каном—Інгольдом—Прелогом (див. с. 76, 77) старшинства замісників у кожного з атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком. Якщо при цьому старші замісники з кожної пари розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку, конфігурацію позначають буквою *Z* (від нім. *Zusammen* — разом), якщо по різні боки — буквою *E* (від нім. *Entgegen* — навпроти). Так, у наведених ізомерах 1-бром-1-хлоропропену старшим замісником в одного з атомів Карбону є атом Брому, у другого — група —CH<sub>3</sub>. Отже, ізомеру, в якому ці замісники розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку, відповідає *Z*-конфігурація, а ізомеру, де вони розташовані з обох боків, — *E*-конфігурація.

Слід зазначити, що між *цис-*, *транс-* і *E,Z*-системою позначень не існує будь-якого взаємозв'язку. В одному випадку *цис*-ізомер може бути *E*-ізомером, а в іншому — *Z*-ізомером:



Геометричні ізомери з подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком мають високу стійкість, причому *транс*-ізомери більш стійкі, ніж *цис*-ізомери. Перетворення одного ізомеру в інший відбувається в досить жорстких умовах (висока температура, опромінення ультрафіолетовим світлом) і вимагає розриву  $\sigma$ -зв'язку.

У вигляді геометричних ізомерів можуть існувати також сполуки, молекули яких містять подвійний зв'язок  $>C=N-$  з різними замісниками при атомі Карбону і подвійний зв'язок  $-N=N-$ . У цих випадках атоми при подвійному зв'язку мають три або два замісники. Роль «відсутнього» замісника в таких ізомерах виконує неподілена електронна пара атома Нітрогену ( $\uparrow\downarrow$ ):

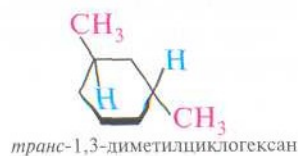
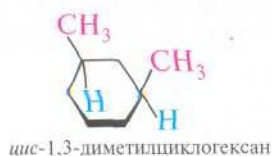


Конфігурацію подібних ізомерів спочатку позначали префіксами *син*- і *анти*- (за аналогією з *цис*- і *транс*-). Нині використовують *E,Z*-номенклатуру.

Сtereoізомери з подвійним зв'язком  $>C=N-$  і  $-N=N-$  мають значно меншу стабільність, ніж ізомери з подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком.

Оскільки геометричні ізомери з подвійним зв'язком мають однакову конфігурацію при одному з атомів, які утворюють подвійний зв'язок, і різну при іншому, вони один відносно одного є діастереомерами. Такі діастереомери містять  $\pi$ -зв'язок, тому їх називають  $\pi$ -діастереомерами. Молекули  $\pi$ -діастереомерів акіральні, тому не мають оптичної активності.

**Геометрична ізомерія циклічних сполук.** Подібно до подвійного зв'язку наявність циклу в молекулі перешкоджає вільному обертанню навколо  $\sigma$ -зв'язків, які утворюють його, і тим самим створює можливість для існування геометричної ізомерії. Така ізомерія можлива за наявності в циклі двох атомів Карбону, кожний з яких має два різних замісники. У цьому разі два замісники при різних атомах Карбону можуть бути розташовані з одного боку від площини циклу<sup>1</sup> — *цис*-ізомер або по різні боки — *транс*-ізомер:



<sup>1</sup> При розгляді питань ізомерії будову циклів прийнято вважати площинною, хоча насправді вона притаманна лише тричленним циклам.

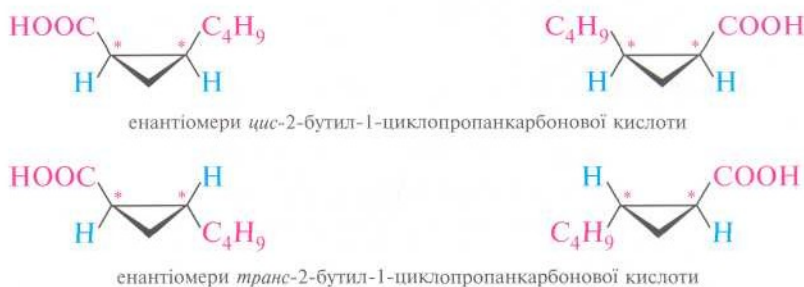
Для позначення конфігурації геометричних ізомерів циклічних сполук *E,Z*-систему не застосовують.

На відміну від сполук з подвійними зв'язками в циклічних сполуках геометрична ізомерія нерозривно зв'язана з оптичною, оскільки заміщені атоми Карбону в циклі асиметричні.

Якщо в циклі при різних атомах Карбону є однакові пари замісників, тобто асиметричні атоми Карбону рівноцінні, то, подібно до винної кислоти (див. с. 73), кількість оптичних ізомерів зменшується від чотирьох до трьох. *Цис*-ізомер у цьому випадку має площину симетрії, а тому сумісний зі своїм дзеркальним відображенням і не має оптичної активності (мезоформа). *Транс*-ізомер не має площини симетрії та існує у вигляді двох енантіомерів:



Якщо заміщені атоми Карбону в циклі не рівноцінні, як, наприклад, у 2-бутил-1-циклопропанкарбонової кислоти, то кількість стереоізомерів відповідає формулі  $N = 2^n$  і дорівнює чотирьом. У цьому разі і *цис*- і *транс*-ізомер існують у вигляді двох енантіомерів:

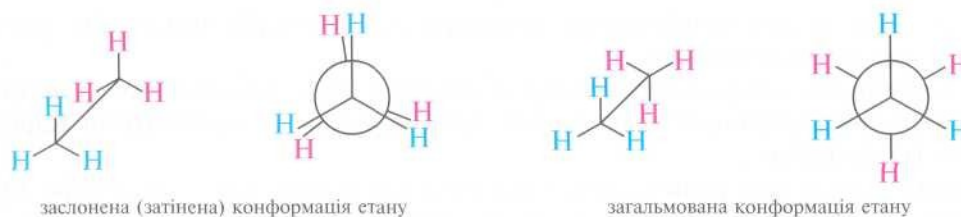


Геометричні ізомери мають різні фізичні властивості (температуру плавлення та кипіння, розчинність і т. д.), спектральні характеристики та хімічні властивості. Такі відмінності у властивостях дозволяють досить легко встановити їх конфігурацію за допомогою фізичних і хімічних методів.

#### 5.2.4. КОНФОРМАЦІЙНА (ПОВОРОТНА) ІЗОМЕРІЯ

Конформаційна ізомерія обумовлена обертанням окремих фрагментів молекули навколо одинарних зв'язків. У результаті обертання молекула може набувати різних просторових форм, названих *конформаціями*. Молекула етану внаслідок обертання навколо вуглець-вуглецевого зв'язку може мати величезну кількість конформацій, кожна з якої характеризується певним значенням потенційної енергії. Дві крайні *конформації* називають *заслоненою (затіненою)* і *загальмованою*.

Для зображення конформацій на площині використовують перспективні формули і проєкційні формули Ньюмена:



У заслоненій конформації етану атоми Гідрогену метильних груп, якщо дивитися вздовж вуглець-вуглецевого зв'язку, розташовані один за одним. У загальмованій — атоми Гідрогену однієї метильної групи максимально віддалені від атомів Гідрогену іншої. Між заслоненою і загальмованою конформаціями молекула в процесі обертання набуває величезної кількості *скошених конформацій*. Поворот фрагментів молекули навколо одинарного зв'язку характеризується торсійним (двогранним) кутом  $\varphi$  (рис. 5.10).

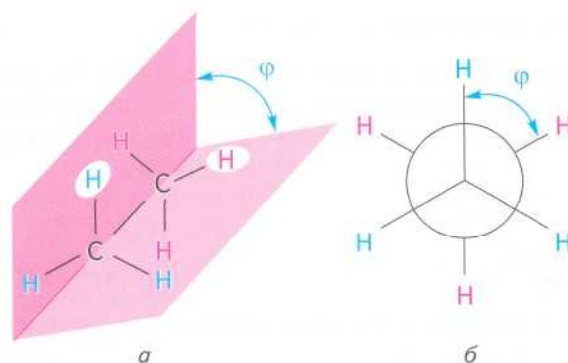


Рис. 5.10. Торсійний (двогранний) кут  $\varphi$ :  
 а — перспективна проекція; б — ньюменівська проекція

Змінювання потенційної енергії  $E$  молекули етану залежно від торсійного (поворотного) кута  $\varphi$  показано на рис. 5.11.

Максимальну потенційну енергію має заслонена конформація. При переході від заслоненої конформації до загальмованої енергія поступово зменшується і стає мінімальною в загальмованій конформації. Оскільки ця конформація для молекули енергетично найбільш вигідна, більше часу молекула перебуває в загальмованій конформації. При подальшому обертанні енергія знову збільшується і досягає максимуму в наступній заслоненій конформації. У кінцевому підсумку за оберт на  $360^\circ$  молекула тричі набуває заслоненої і тричі загальмованої конформацій.

Енергетична нерівноцінність різних конформацій пояснюється існуванням у молекулі так званого *торсійного напруження (напруження Пітцера)*, зумовленого *взаємодією (відштовхуванням) електронних хмар супротивних зв'язків*. У заслоненій конформації супротивні зв'язки максимально наближені, тому взаємодія між ними найбільша. У міру віддалення супротивних зв'язків один від одного торсійне напруження зменшується і стає мінімальним у загальмованій конформації. Різницю енергій заслоненої і загальмованої конформацій називають *енергетичним бар'єром обертання*. Для етану енергетичний бар'єр невеликий, він становить близько

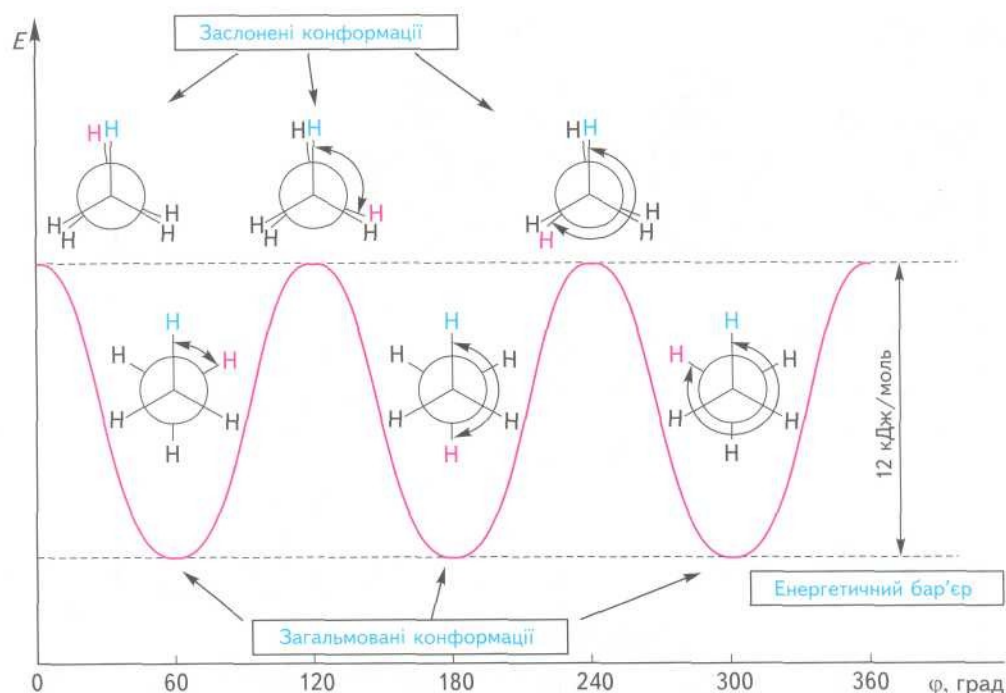
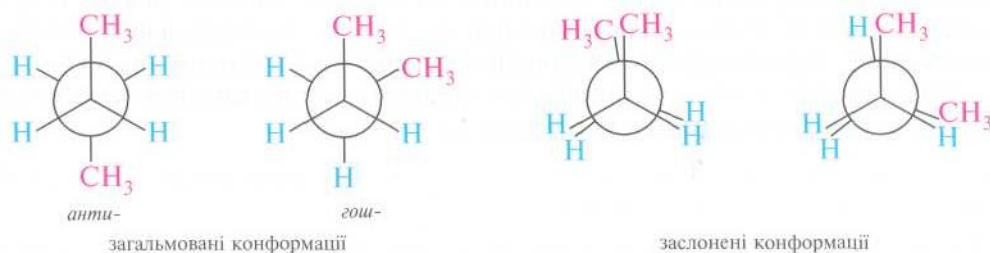


Рис. 5.11. Діаграма потенціальної енергії конформацій етану

12 кДж/моль і легко долається молекулою при звичайних температурах за рахунок енергії теплового руху.

За наявності в атомів, зв'язаних одинарним зв'язком, об'ємних замісників (як у молекулі бутану) поруч з торсійним напруженням виникає *напруження Ван-дер-Ваальса*. Це напруження зумовлене взаємним відштовхуванням замісників при зближенні на відстань, приблизно рівну сумі їх вандерваальсових радіусів.

При обертанні навколо зв'язку С-2—С-3 можливі чотири крайні конформації, з яких дві загальмовані і дві заслонені:



*Загальмовану конформацію, в якій об'ємні замісники максимально віддалені один від одного (торсійний кут дорівнює 180°), називають **анти-конформацією**. Загальмовану конформацію з торсійним кутом між об'ємними групами, рівним 60°, називають **гош-конформацією**.*

Згідно з діаграмою (рис. 5.12) максимальну потенційну енергію має заслонена конформація (А), в якій метильні групи розташовані одна напроти одної. Для цієї конформації в потенційну енергію робить свій внесок, крім торсійного напружен-

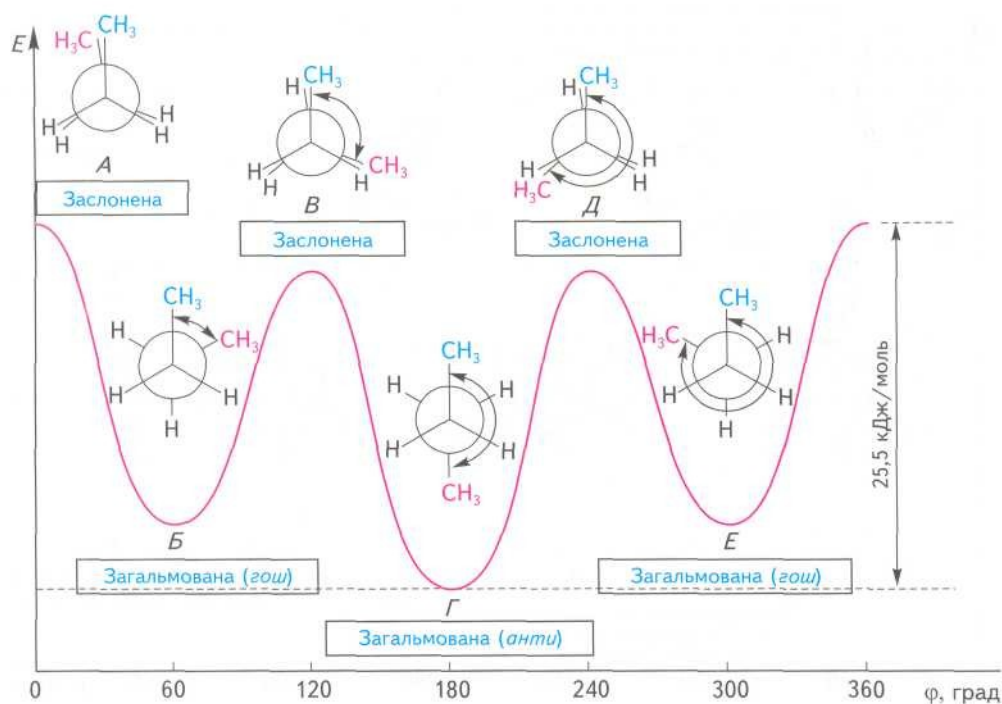


Рис. 5.12. Діаграма потенціальної енергії конформацій бутану

ня, також і напруження Ван-дер-Ваальса, зумовлене взаємодією не зв'язаних одна з одною метильних груп.

Через це конформація має більшу енергію, ніж заслонені конформації *B* і *D*, які містять у заслоненому положенні метильну групу і атом Гідрогену. Загальмовані конформації бутану також енергетично неоднакові. Загальмовані *гош*-конформації *B* і *E* за рахунок метил-метильної взаємодії мають трохи більшу потенційну енергію, ніж *анти*-конформація *G*, де взаємодія між об'ємними групами взагалі відсутня. Тому найбільш вигідна для молекули бутану *анти*-конформація.

Хоча обертання навколо центрального вуглець-вуглецевого зв'язку в бутані пов'язане з подоланням енергетичного бар'єра в 25,5 кДж/моль, але він не такий великий, щоб перешкодити взаємоперетворенню конформації при кімнатній температурі. Однак у кожний момент часу більша частина молекул презентована найбільш енергетично вигідною конформацією.

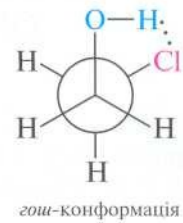
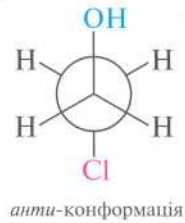
**Конформації з найменшим запасом енергії називають конформерами або конформаційними (поворотними) ізомерами.**

Так, бутан при 25°C існує приблизно на 70% у формі *анти*-конформера і на 30% — *гош*-конформера. Зі зниженням температури зменшується енергія теплового руху і, отже, підвищується вміст більш стійкого конформера, а з підвищенням температури, навпаки, збільшується відсоток енергетично менш вигідних конформерів. Конформери визначають властивості сполуки.

На відміну від конфігураційних ізомерів, конформери перетворюються один в одного без розриву хімічних зв'язків і не піддаються розділенню. Вони виявляються тільки фізико-хімічними методами.



Слід зазначити, що далеко не завжди загальмована *анти*-конформація має найбільшу стійкість. Для ряду органічних сполук енергетично вигіднішими виявляються загальмовані *гош*-конформації. Так, у молекулі етиленхлорогідрину  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  через утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між гідроксильною групою та атомом Хлору більш стабільна загальмована *гош*-конформація:



## Глава 6

# КИСЛОТНІСТЬ І ОСНОВНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Для оцінки кислотності та основності органічних сполук у сучасній органічній хімії використовують дві теорії — протонну (протолітичну) теорію Бренстеда і електронну теорію Льюїса.

### 6.1. КИСЛОТНІСТЬ І ОСНОВНІСТЬ ЗА ТЕОРІЄЮ БРЕНСТЕДА

Відповідно до теорії Бренстеда *кислотою називають будь-яку речовину, здатну віддавати протон (донор протона), а основою — речовину, здатну приспівувати протон (акцептор протона).*

Звідси теорія отримала назву «протонна», або «протолітична». Для взаємодії з протоном основа повинна мати неподілену пару електронів або  $\pi$ -молекулярну орбіталь.

Кислотність і основність — це відносні властивості речовини. Кислотний характер може виявлятися лише в присутності основи, і, навпаки, основний — тільки в присутності кислоти. У цілому кислотно-основний процес полягає в перенесенні протона від кислоти до основи і може бути зображений такою схемою:



Кислота A—H, віддавши протон, перетворюється в основу A<sup>-</sup>, яку називають *спряженою основою* цієї кислоти. Основа  $\ddot{\text{B}}$ , приєднавши протон, переходить у *спряжену кислоту* B<sup>+</sup>—H.

Кислота A—H і основа A<sup>-</sup>, а також основа  $\ddot{\text{B}}$  і кислота B<sup>+</sup>—H є *спряженими кислотно-основними парами*.

Багато органічних сполук можуть одночасно мати властивості і основи, і кислоти. Такі речовини називають *амфотерними*.

Мірою сили кислоти A—H є константа кислотності  $K_a$  (а від англ. *acid* — кислота), яку звичайно визначають відносно стандартної основи — води:



У достатньо розведеному розчині  $K_a$  розраховують за формулою

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A—H}]}$$

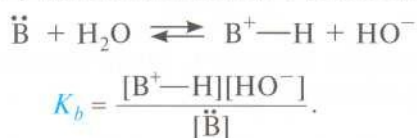
Чим більше значення  $K_a$ , тим сильніша кислота. Як правило, за значенням константи кислотності дуже малі. Наприклад, для оцтової кислоти  $K_a$  при 25°C до-

рівнює  $1,76 \cdot 10^{-5}$ . Оперувати такими малими числами незручно, тому на практиці частіше користуються величинами  $pK_a$ .

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Так,  $pK_a$  оцтової кислоти дорівнює 4,75. Чим менше значення  $pK_a$ , тим сильніша кислота.

Подібно до кислот силу основ кількісно виражають константою основності  $K_b$  (від англ. *base* — основа). Константа основності основи  $\ddot{B}$  у воді визначається з рівноваги:



Чим більше  $K_b$ , тим сильніша основа. Як і у випадку з кислотами, для зручності силу основ виражають звичайно величиною  $pK_b$ :

$$pK_b = -\lg K_b.$$

Чим менше  $pK_b$ , тим сильніша відповідна основа. Однак найчастіше силу основ оцінюють константою кислотності спряженої основи  $\ddot{B}$  кислоти  $B^+ - H$ , що позначається як  $pK_{BH}$ . Чим більше значення  $pK_{BH}$ , тим сильніша основа.



Йоханнес Ніколаус БРЕНСТЕД  
(1879—1947)

Датський фізико-хімік. Основні наукові праці присвячені хімічній кінетиці, каталізу і термодинаміці розчинів. Сформулював (1929) основні положення теорії кислот і основ. Розвинув (1929) теорію кислотно-основного каталізу.

### 6.1.1. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Органічні кислоти класифікують залежно від природи *кислотного центру* (атома елемента, з яким зв'язаний атом Гідрогену, що обумовлює кислотні властивості):

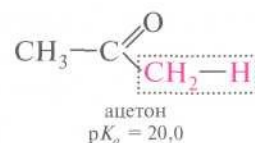
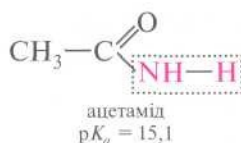
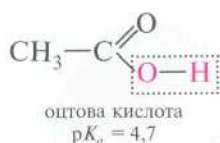
- **ОН-Кислоти:** карбонові кислоти, спирти, феноли, вода тощо.
- **SH-Кислоти:** тіоли, тіолові кислоти тощо.
- **NH-Кислоти:** аміни, амідні кислот, іміди тощо.
- **СН-Кислоти:** сполуки, що містять сильно полярні С—Н-зв'язки.

Відомі також **SiH-, PH-, AsH-кислоти.**

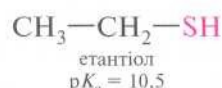
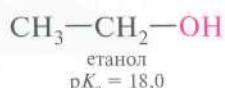
*Сила кислот визначається стійкістю спряжених основ (аніонів), які утворюються після відщеплення протона. Чим стійкіша спряжена основа, тим сильніша кислота. Стійкість же аніона обумовлена ступенем делокалізації негативного заряду і залежить від низки чинників:*

- *природи кислотного центру;*
- *характеру замісника, зв'язаного з кислотним центром;*
- *природи розчинника.*

При рівних інших чинниках стійкість аніонів, а отже, і *кислотність зростають зі збільшенням електронегативності і поляризованості атомів кислотного центру.* Оскільки в межах періоду періодичної системи електронегативність атомів зростає зліва направо (поляризованість не змінюється), то ОН-кислоти сильніші за відповідні NH-кислоти, а ті, у свою чергу, сильніші за СН-кислоти.



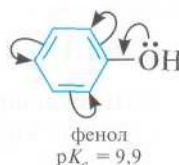
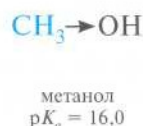
У межах групи періодичної системи електронегативність атомів зменшується зверху вниз, але збільшується їхній об'єм, а отже, зростає поляризованість, тобто можливість делокалізації зовнішньої електронної хмари. Це сприяє підвищенню стабільності аніона і приводить до зростання кислотності. Тому SH-кислоти мають більшу кислотність, ніж OH-кислоти:



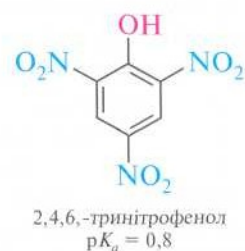
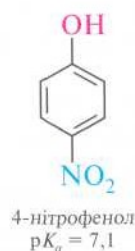
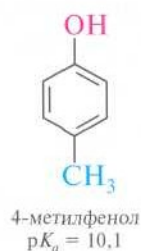
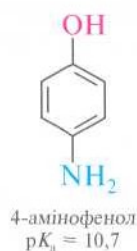
Органічні кислоти з однаковими радикалами залежно від природи кислотного центру можна розташувати за зростанням кислотності:



У межах окремого типу кислот кислотність залежить від будови радикала, зв'язаного з кислотним центром. Алкільні радикали завдяки +I-ефектові збільшують електронну густину в кислотному центрі і тим самим дестабілізують аніон, що приводить до зменшення кислотності. Ароматичні радикали, навпаки, підвищують стійкість аніона за рахунок делокалізації негативного заряду і сприяють збільшенню кислотних властивостей.



Замісники, введені в аліфатичні та ароматичні радикали, впливають на кислотність унаслідок виявлення ними електронних індуктивного і мезомерного ефектів. Електронодонорні замісники (+I; +M-ефект) знижують кислотність, а електроноакцепторні (-I; -M-ефект) — збільшують її. Так, уведення в молекулу фенолу електроноакцепторних груп приводить до підвищення кислотності, уведення ж електронодонорних груп — знижує її.



*Кислотні властивості фенолів*



В аліфатичному ряду найсильніше впливають на кислотність замісники, розташовані до кислотного центру ближче.



Поряд із природою кислотного центру і будовою радикала значно впливає на виявлення кислотних властивостей розчинник. Вплив розчинника визначають його діелектричною проникністю і здатністю сольватувати розчинені частинки. Чим вище діелектрична проникність розчинника і сольватаційний ефект, тим стабільніші іони в розчині. За рівних інших умов сольватація аніона перебігає тим сильніше, чим менший його розмір і менше делокалізований у ньому заряд. Таким чином, вплив сольватаційного ефекту розчинника і вплив замісників на кислотність протилежні один одному. Найбільш ефективний розчинник вода, яка має високу діелектричну проникність ( $\epsilon = 80$  при  $20^\circ\text{C}$ ) і здатність до сольватації розчинених частинок.

### 6.1.2. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ

Як уже зазначалося, за протонною теорією в ролі основи може виступати будь-яка речовина, здатна приєднати протон. Для утворення хімічного зв'язку з протоном основа повинна мати неподілену пару електронів або  $\pi$ -молекулярну орбіталь.

Залежно від природи основного центру (атом з неподіленою парою електронів або електрони  $\pi$ -зв'язку) органічні основи поділяють на  $n$ -основи і  $\pi$ -основи.

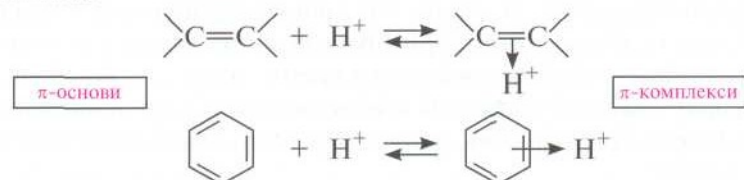
У  $n$ -основах центром основності є атом з неподіленою парою електронів. За природою центру основності  $n$ -основи класифікують на такі типи:

- **амінієві** (центр основності  $-\ddot{\text{N}}\langle, =\ddot{\text{N}}-, \equiv\ddot{\text{N}}:$ ): аміни, азометини ( $\text{R}-\text{CH}=\ddot{\text{N}}-\text{R}$ ), нітрили ( $\text{R}-\text{C}\equiv\ddot{\text{N}}$ ), нітрогеновімісні гетероцикли;
- **оксонієві** (центр основності  $-\ddot{\text{O}}-, =\ddot{\text{O}}:$ ): спирти, етери, альдегіди, кетони, естери, амідні кислот тощо;
- **сульфонієві** (центр основності  $-\ddot{\text{S}}-$ ): тіоспірти ( $\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$ ), тіоетери ( $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ ).

При взаємодії будь-якої з  $n$ -основ із протоном як спряжена кислота утворюється відповідний катіон:



У  $\pi$ -основах центром основності є електрони  $\pi$ -зв'язку. До цієї групи основ належать алкени, алкадієни, арени. Вони дуже слабкі основи порівняно з  $n$ -основами. У процесі взаємодії протона з  $\pi$ -основою відбувається часткове перекривання  $s$ -орбіталі протона зі зв'язуючою  $\pi$ -МО основи, унаслідок чого утворюється так званий  $\pi$ -комплекс:



За аналогією з кислотами сила основ залежить від низки чинників:

- *природи оснóвного центру;*
- *характеру замісника, зв'язаного з оснóвним центром;*
- *природи розчинника.*

За рівних інших факторів зі збільшенням електронегативності атома оснóвного центру, у межах одного і того ж періоду, неподілена пара електронів утримується міцніше, а отже, основність сполуки зменшується. Тому оксонієві основи слабкіші від амонієвих.

У межах групи періодичної системи зі збільшенням поляризованості атома оснóвного центру посилюється делокалізація неподіленої електронної пари і відповідно зменшується основність сполуки. Тому сульфонієві основи слабкіші від оксонієвих. Ще більш слабкі оснóвні властивості мають  $\pi$ -основи, в яких електронна пара, що приєднує протон, не є вільною.

Таким чином, органічні основи залежно від природи оснóвного центру можна розташувати за зростанням основності:



На основність органічних сполук значно впливає природа замісника, зв'язаного з оснóвним центром. Електронодонорні замісники підвищують електронну густину в оснóвному центрі і ведуть до збільшення основності; електроноакцепторні, навпаки, зменшують електронну густину, а отже, зменшують основність. Наприклад, завдяки електронодонорному впливу алкільних груп основність аліфатичних амінів значно вища, ніж ароматичних, де внаслідок кон'югації неподіленої пари атома Нітрогену з  $\pi$ -електронною системою бензенового кільця останнє виявляє електроноакцепторний характер:



Вплив розчинника на основність визначається головним чином ефектом сольватації. Як і у випадку з кислотами, сольватаційний ефект розчинника та електронні ефекти замісників справляють на основність протилежну дію.

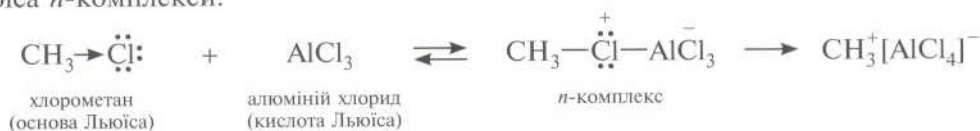
## 6.2. КИСЛОТИ ТА ОСНОВИ ЛЬЮІСА

Американський учений Г. Н. Льюїс 1923 року запропонував *електронну теорію кислот і основ*, яка не суперечить теорії Бренстеда, але більш узагальнена. За цією теорією Льюїса **основа** — будь-яка частинка (атом, молекула або аніон), здатна віддавати електронну пару для утворення ковалентного зв'язку, а **кислота** — будь-яка частинка (атом, молекула, катіон), здатна приймати пару електронів з утворенням ковалентного зв'язку.

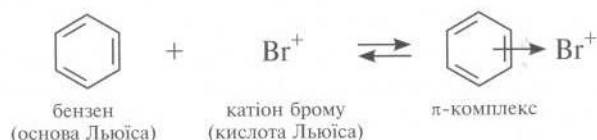
Основа, за теорією Льюїса, є донором, а кислота — акцептором пари електронів. З наведеного визначення випливає, що основи Льюїса тотожні з основами Бренстеда. Однак кислоти Льюїса охоплюють більш широке коло органічних сполук. Кислотою Льюїса вважається будь-яка частинка, яка має вакантну орбіталь.

Якщо в теорії Бренстеда кислота — це донор протона, то за теорією Льюїса сам протон є кислотою, оскільки має вакантну орбіталь. Тобто у світлі електронної теорії кислота Бренстеда є сполукою, яка утворює кислоту Льюїса. Тому за теорією Льюїса до кислот належать не тільки сполуки, які відщеплюють протон (протонні кислоти), але й інші речовини, що мають вакантну орбіталь і здатні приймати пару електронів (апротонні кислоти). Кислотами Льюїса є такі сполуки, як  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  тощо.

Кислотно-основний процес, за Льюїсом, полягає в утворенні ковалентного зв'язку між основою і кислотою за рахунок електронної пари основи і вакантної орбіталі кислоти. Так, основи Льюїса, які мають неподілені пари електронів, утворюють з кислотами Льюїса  $n$ -комплекси:



Основи Льюїса, що містять у своїй структурі  $\pi$ -зв'язок, утворюють з кислотами Льюїса  $\pi$ -комплекси:



Легкість перебігу кислотно-основної реакції визначається силою кислоти та основи, а також жорсткістю або м'якістю кислоти та основи. Уявлення про жорсткі і м'які кислоти та основи (ЖМКО), запроваджене Р. Пірсоном, по суті є подальшим розвитком теорії Льюїса. За концепцією Пірсона кислоти та основи Льюїса поділяються на жорсткі і м'які.

До жорстких кислот належать кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають малий об'єм і несуть високий позитивний заряд, а отже, мають високу електро-негативність і низьку поляризованість ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ ). Нижня вільна молекулярна орбіталь (НВМО) у жорстких кислотах має низьку енергію.



Гільберт Ньютон ЛЬЮІС  
(1875—1946)

Американський фізико-хімік. Основні роботи присвячені хімічній термодинаміці та теорії будови речовини. Визначив вільну енергію багатьох сполук. Увів поняття «термодинамічна активність». Уточнив формулювання діючих мас. Розвинув (1916) теорію ковалентного хімічного зв'язку: концепцію спільної електронної пари. Запропонував (1926) нову теорію кислот і основ. Увів (1929) термін «фотон».

До м'яких кислот належать кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають великий об'єм і несуть низький позитивний заряд, а тому мають низьку електро-негативність і високу поляризованість ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  тощо). НВМО в м'яких кислотах має високу енергію.

До жорстких основ належать основи Льюїса, в яких атоми-донори мають високу електро-негативність та низьку поляризованість ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ ,  $\text{R}-\text{O}^-$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R}-\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2^-$  і под.). Верхня зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) у твердих основах має низьку енергію.

До м'яких основ належать основи Льюїса, в яких атоми-донори мають низьку електро-негативність та високу поляризованість ( $\text{RSH}$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{R}-\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$  тощо), ВЗМО в м'яких основах має високу енергію.

Виходячи з загального положення про те, що більш ефективно відбувається взаємодія між орбіталями з близькими енергіями, жорсткі кислоти переважно реагують із жорсткими основами, а м'які кислоти — з м'якими основами (*принцип ЖМКО*).

Слід зазначити, що поняття «жорсткі» і «м'які» кислоти та основи не зв'язані з поняттями «сильні» і «слабкі» кислоти та основи. Так, м'яка основа  $\text{H}^-$  і жорстка  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$  є сильними основами, а м'яка основа  $\text{HS}^-$  і жорстка  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  — слабкими.



## Глава 7

# МЕТОДИ ВСТАНОВЛЕННЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Перш ніж розпочати вивчення будови органічної сполуки, хімік має виділити з реакційної суміші або природних джерел індивідуальну речовину в чистому вигляді і провести оцінку її чистоти.

Для виділення та очищення органічних сполук зазвичай використовують перекристалізацію, перегонку, екстракцію, хроматографію та інші методи. Для оцінки чистоти визначають фізичні константи (температуру плавлення або кипіння), хроматографічні характеристики, показник заломлення тощо. Докладний опис методів виділення, очищення і доведення індивідуальності органічних сполук наведено в практичних посібниках з органічної хімії.

Після одержання речовини в хімічно чистому стані встановлюють її будову (структуру), тобто визначають природу і кількість атомів, що входять до складу молекули, послідовність їх зв'язування, розташування в просторі і тип хімічного зв'язку між ними.

Існує два основних підходи до встановлення будови органічних сполук. Якщо досліджувана речовина була раніше вивчена, для доведення її структури визначають фізичні константи і спектральні характеристики, які порівнюють з літературними даними. Якщо ж органічна сполука отримана вперше, її спочатку піддають якісному і кількісному елементному аналізу, тобто встановлюють, які елементи та в якій кількості входять до складу (див. практичні посібники з органічної хімії). Потім визначають молекулярну масу речовини. З цією метою застосовують криоскопічний (за зниженням температури замерзання) і ебуліоскопічний (за підвищенням температури кипіння) методи, які розглядаються в курсі фізичної хімії. Нині для визначення молекулярної маси широко застосовують метод мас-спектрометрії.

На підставі молекулярної маси і даних елементного аналізу встановлюють молекулярну формулу (брутто-формулу) речовини. Нарешті, визначають структуру вуглецевого скелета, природу і положення функціональних груп, установлюють певні фрагменти молекули і розташування атомів у просторі. Для цього застосовують хімічні і фізичні (інструментальні) методи. На базі отриманих даних виводять структурну або стереохімічну формулу.

### 7.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

Застосування хімічних методів для встановлення будови органічних сполук ґрунтується на використанні якісних реакцій, що дозволяють визначити структуру вуглецевого скелета молекули, знайти функціональні групи, кратні зв'язки і т. д. Наприклад, наявність у сполуці альдегідної групи виявляють реакцією «срібного дзеркала», подвійний зв'язок визначають за знебарвленням бромної води. Іноді для ідентифікації проводять деструкцію (розщеплення) вуглецевого скелета молекули

або одержують різні похідні, які визначають шляхом порівняння з відомими речовинами. Усі ці реакції розглядаються в розділах, в яких характеризують реакційну здатність відповідних класів.

## 7.2. ФІЗИЧНІ (ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ) МЕТОДИ

Останнім часом поряд з хімічними методами для дослідження будови органічних сполук широко застосовують фізичні (інструментальні) методи. У ряді випадків інструментальні методи відіграють вирішальну роль при доведенні структури речовини. Завдяки фізичним методам найчастіше одержують таку інформацію про будову, яку не дають хімічні методи. Лише за допомогою фізичних методів можна визначити відстані і кути між атомами в молекулі, їх взаємне розташування в просторі, внутрішньомолекулярні і міжмолекулярні взаємодії. Перевага інструментальних методів перед хімічними полягає також у тому, що в процесі аналізу досліджувана речовина, як правило, піддається слабким діям, не змінюється і не витрачається, що дозволяє використовувати їх для вивчення будови нестійких і малостійких речовин, виконувати структурні завдання при наявності невеликої кількості речовини. З одним і тим же зразком можна провести серію різних вимірювань.

До найважливіших фізичних методів дослідження будови належать *спектральні* (інфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР), ультрафіолетова (УФ-) спектроскопія, спектроскопія у видимій смузі спектра, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), мас-спектрометрія) та *дифракційні методи* (рентгенографія, електроннографія, нейтроннографія). Кожний окремий метод має обмежені можливості і не може однозначно виконати структурного завдання. Тому частіше для вивчення структури застосовують комплекс фізичних методів. Найкращі результати при такому підході дає сумісне використання ядерного магнітного резонансу, інфрачервоної, ультрафіолетової спектроскопії і мас-спектрометрії.

В основу спектральних методів покладена властивість органічних молекул поглинати електромагнітне випромінювання в певному діапазоні електромагнітного спектра. Електромагнітне випромінювання можна охарактеризувати кількома взаємозалежними параметрами: енергією  $E$ , довжиною хвилі  $\lambda$ , частотою  $\nu$  або хвильовим числом  $\tilde{\nu}$ :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}; \quad \lambda = \frac{hc}{E}; \quad \nu = \frac{c}{\lambda}; \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda},$$

де  $c$  — швидкість світла;  
 $h$  — стала Планка.

Між енергією і частотою, або хвильовим числом, існує пряма залежність, а між енергією і довжиною хвилі — обернена, тобто чим вища енергія випромінювання, тим менша довжина його хвилі, більша частота і хвильове число.

Енергія випромінювання звичайно виражається в електрон-вольтах (eВ), частота — у герцах (Гц) або мегагерцах (МГц)<sup>1</sup>, довжина хвилі — у нанометрах (нм), хвильове число — в обернених сантиметрах (см<sup>-1</sup>).

Залежно від довжини хвилі електромагнітне випромінювання поділяється на кілька ділянок спектра: рентгенівську, ультрафіолетову (УФ), видиму, інфрачервону (ІЧ), мікрохвильову і радіочастотну (табл. 7.1).

<sup>1</sup> 1 МГц = 10<sup>6</sup> Гц.

Таблиця 7.1

Ділянки електромагнітного спектра

Назва ділянки	Діапазони довжин хвиль	
Рентгенівська	$10^{-3}$ —10 нм	
Ультрафіолетова (УФ):		
дальня	10—200 нм	
ближня	200—400 нм	
Видима	400—800 нм	
Інфрачервона (ІЧ):		
ближня	0,8—2,5 мкм	
середня	2,5—50 мкм	
дальня	50—1000 мкм	
Мікрохвильова	0,1—100 см	
Радіочастотна	1—1000 м	

Поглинання молекулою електромагнітного випромінювання відбувається квантами ( $h\nu$ ). При цьому молекула переходить з основного енергетичного стану в збуджений. Слід зазначити, що органічні молекули взаємодіють з випромінюванням вибірково. Молекула поглинає лише ті кванти електромагнітного випромінювання, енергія яких відповідає різниці енергій ( $\Delta E$ ) двох квантових станів молекули — основного ( $E_1$ ) і збудженого ( $E_2$ ):  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .

Поглинена енергія в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра використовується молекулою на збудження електронів.

*Спектроскопію, яка вивчає електронні переходи в молекулах, називають **електронною спектроскопією**.*

*Енергія інфрачервоного випромінювання витрачається речовиною на збудження коливань атомних груп у молекулі і є предметом вивчення **інфрачервоної спектроскопії**.*

*Радіочастотне випромінювання викликає зміну спінового стану атомних ядер, яка вимірюється **спектроскопією ядерного магнітного резонансу**.*

У реальних умовах поглинання речовиною енергії випромінювання відбувається не строго при певній довжині хвилі, яка відповідає енергії переходу молекули в збуджений стан, а в деякому інтервалі довжин хвиль — у вигляді так званої **спектральної смуги** (рис. 7.1).



Рис. 7.1. Основні характеристики спектральної смуги:

$\lambda_{\max}$  — положення максимуму;  $\varepsilon_{\max}$  — інтенсивність поглинання в максимумі;  $\Delta\lambda/2$  — напівширина

Для характеристики спектральних смуг використовують три основних параметри: положення максимуму ( $\lambda_{\max}$  або  $\tilde{\nu}_{\min}$ ), інтенсивність поглинання в максимумі ( $\epsilon_{\max}$ ) і напівширину ( $\Delta\lambda/2$ ) — ширину смуги поглинання при  $\epsilon_{\max}/2$ .

Слід зазначити, що переходів у молекулі, а отже, і смуг поглинання може бути велика кількість. У сукупності спектральні смуги утворюють спектр поглинання сполуки. Кожній речовині відповідає характерний лише для неї спектр, який дозволяє розрізнити сполуки між собою.

### 7.2.1. ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

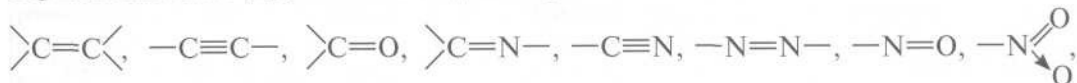
Електронна спектроскопія вивчає спектри поглинання в ультрафіолетовому (*ультрафіолетова спектроскопія*) і видимому (*спектроскопія у видимій ділянці*) діапазонах електромагнітного випромінювання. Спектри поглинання в ультрафіолетовій і видимій ділянках обумовлені електронними переходами в молекулах, тому їх ще називають *електронними спектрами*. При поглинанні молекулою енергії, яка відповідає енергетичній різниці двох її електронних станів, електрони, що утворюють  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язки, а також неподілені електрони ( $n$ -електрони) збуджуються і переходять на більш високі енергетичні рівні. За теорією молекулярних орбіталей електронні переходи розглядають як переміщення електронів зі зв'язуючих  $\sigma$ - і  $\pi$ - та антизв'язуючих  $n$ -МО на антизв'язуючі  $\sigma^*$ - і  $\pi^*$ -МО. При цьому можливі чотири типи електронних переходів:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ .

Переходи  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  спостерігаються в органічних сполуках, які містять лише  $\sigma$ -електрони ( $\sigma$ -зв'язки), наприклад в алканах і циклоалканах. Якщо до складу органічної сполуки входять гетероатоми з неподіленими парами електронів ( $-\ddot{N}-$ ,  $-\ddot{O}-$ ,  $-\ddot{S}-$  тощо), поглинання електромагнітного випромінювання може бути зумовлене як  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , так і  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами. У молекулах з кратними зв'язками поряд з  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - і  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами спостерігаються  $n \rightarrow \pi^*$ - і  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи. Як видно з рис. 7.2, переходи  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  і  $n \rightarrow \sigma^*$  потребують більшої енергії. Вони відбуваються при поглинанні випромінювання в дальній ультрафіолетовій ділянці. Переходи ж  $n$ - і  $\pi$ -електронів на антизв'язуючі  $\pi^*$ -МО низькоенергетичні і виявляються, як правило, у вигляді поглинання в ближній ультрафіолетовій (200—400 нм) та видимій (400—800 нм) ділянках.

Поряд з енергією поглинання електронні спектри характеризуються *інтенсивністю поглинання  $\epsilon$* . Інтенсивність поглинання визначає імовірність електронного переходу кожного типу, тобто переходи, які відбуваються з більшою імовірністю, мають більшу інтенсивність поглинання і навпаки. З більшою імовірністю відбуваються електронні переходи між МО одного типу симетрії ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  і  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Такі переходи дозволені за симетрією і мають більшу інтенсивність. Переходи типу  $n \rightarrow \sigma^*$  і  $n \rightarrow \pi^*$  заборонені за симетрією і відбуваються з малою імовірністю, а отже, мають малу інтенсивність поглинання.

Оскільки сучасні спектрофотометри не дають можливості вимірювати поглинання в дальній ультрафіолетовій ділянці спектра через низку причин (обмежена прозорість матеріалу кювет і оптичних деталей спектрофотометра, поглинання випромінювання повітрям), метод електронної спектроскопії застосовують здебільшого для аналізу органічних сполук, що містять кратні зв'язки. Атомне угруповання, яке містить один або кілька кратних зв'язків, називають *хромофором*. Наявність у структурі речовини хромофора обумовлює вибіркове поглинання

випромінювання в ближній ультрафіолетовій та видимій ділянках, що зв'язано з  $\pi \rightarrow \pi^*$ - або  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Розрізняють *хромофори ізольовані* і *кон'юговані*. До перших належать угруповання з одним кратним зв'язком



до других — системи з кон'югованими кратними зв'язками:

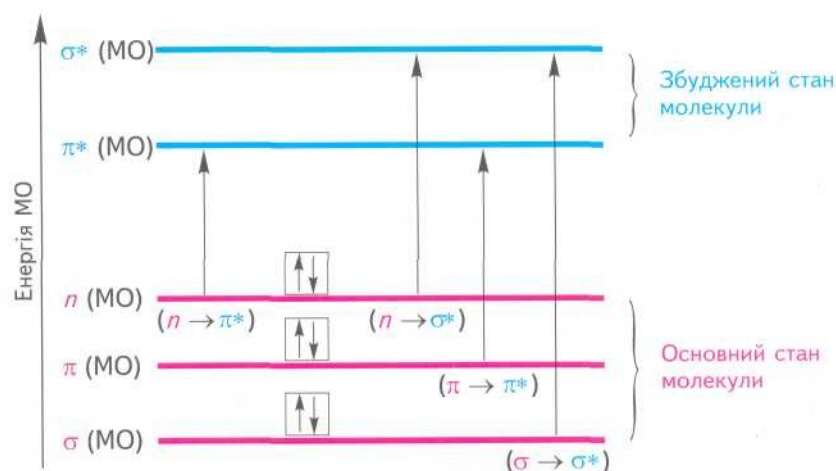
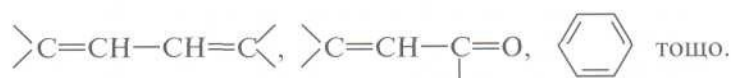


Рис. 7.2. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей і типи електронних переходів у молекулах





Як видно з табл. 7.2, у молекулах з кон'югованими хромофорами поглинання відбувається в більш довгохвильовій ділянці спектра і з більшою інтенсивністю, ніж в аналогічних системах з ізольованими хромофорами. Максимум поглинання хромофора в певних межах може змінюватися залежно від його оточення, тобто від будови молекули. До збільшення довжини хвилі і підвищення інтенсивності поглинання приводить включення в систему хромофора так званих *ауксохромів* — груп, які містять гетероатом з неподіленими парами електронів, наприклад  $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{H}$  (див. табл. 7.2).

Особливу структуру електронних спектрів мають ароматичні сполуки, де кон'югована система замкнена в цикл. Так, бензен має три смуги поглинання, зумовлені  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, найбільш довгохвильова з яких має  $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 220$ ). Уведення в бензенове кільце різних замісників приводить до згладжування тонкої структури і невеликого зсуву смуги поглинання в довгохвильову область.

У цілому для характеристики спектральних змін хромофора, викликаних модифікацією структури або заміною розчинника, використовують спеціальну термінологію: зсув смуги поглинання вбік великих довжин хвиль називають *батохромним зміщенням*; зсув смуги поглинання вбік менших довжин хвиль — *гіпсхромним зміщенням*; збільшення інтенсивності поглинання — *гіперхромним ефектом*; зменшення інтенсивності поглинання — *гіпохромним ефектом*.

Таблиця 7.2

Параметри електронних спектрів деяких органічних сполук

Сполука*	Хромофор	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	Тип переходу
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{>C}=\text{C}<$	162	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{>C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}<$	217	20 900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{>C}=\text{C}<$	231	4200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	186	450	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$\text{>C}=\text{O}$	160 293	20 000 12	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	230 327	12 600 40	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{>C}=\text{O}$	187 271	1000 16	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
		183 203 255	46 000 7400 220	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
		234 286	8300 1500	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$

\* Пунктирною лінією відмічено аукохроми.

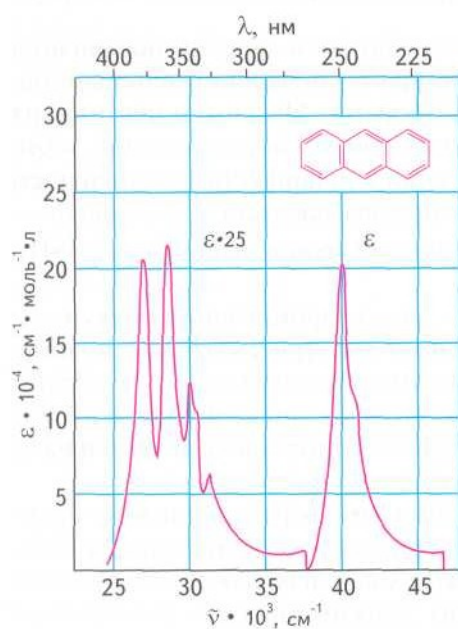


Рис. 7.3. Електронний спектр поглинання антрацену

Електронні спектри переважно вимірюють у розведених розчинах, застосовуючи розчинники, які не поглинають вище 200 нм. Цим умовам відповідають насичені вуглеводні, вода, спирти, етери тощо. При дослідженні електронних спектрів вимірюють оптичну густину розчину:

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

де  $I_0$  — інтенсивність світлового потоку, що падає на речовину;

$I$  — інтенсивність потоку, що пройшов через речовину.

За законом Бугера—Ламберта—Бера

$$D = \epsilon cl,$$

де  $c$  — концентрація речовини в розчині, моль/л;

$l$  — товщина шару розчину, см;

$\epsilon$  — коефіцієнт пропорційності, так званий «молярний коефіцієнт поглинання».

Молярний коефіцієнт поглинання  $\epsilon$  служить мірою поглинальної здатності молекули і є величиною, характеристичною для кожної речовини.

Електронний спектр поглинання, отриманий автоматично або записаний за точками, має вигляд графіка, де по осі абсцис відкладається енергія випромінювання (зазвичай довжина хвилі або хвильове число), а по осі ординат — молярний коефіцієнт поглинання  $\epsilon$  (рис. 7.3).

Електронна спектроскопія застосовується для ідентифікації сполук, дослідження будови і кількісного аналізу.

### 7.2.2. ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) ґрунтується на властивості органічних речовин поглинати випромінювання інфрачервоного діапазону електромагнітного спектра. При взаємодії органічних молекул з інфрачервоним випромінюванням ( $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ ) відбувається збудження їх коливальних рухів і перехід на більш високий коливальний рівень.

Розрізняють два основних типи коливань у молекулах — валентні і деформаційні (рис. 7.4).

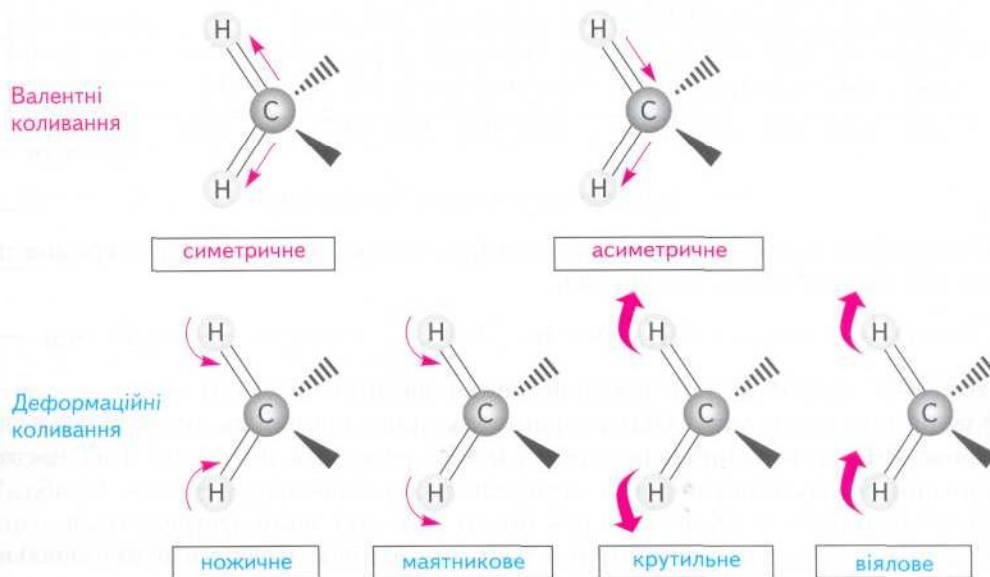



Рис. 7.4. Типи коливань групи

(символ  означає коливання в напрямку, перпендикулярному до площини рисунка)

Коливання, що відбуваються вздовж осі зв'язку атомів (розтягування — скорочення зв'язку), називають *валентними* (позначаються  $\nu$ ). Коливання, зумовлені зміною валентних кутів (атоми відхиляються від осі зв'язку), називають *деформаційними* (позначаються  $\delta$ ). У свою чергу, валентні коливання поділяються на *симетричні* ( $\nu_s$ ) і *асиметричні* ( $\nu_{as}$ ). У симетричних валентних коливаннях усі зв'язки розтягуються і скорочуються одночасно, в асиметричних — розтягання і скорочення зв'язків відбувається по чергово (див. рис. 7.4). Серед *деформаційних коливань* розрізняють *ножичні*, *маятникові*, *крутильні* і *віялові*.

Принцип ІЧ-спектроскопії полягає в тому, що при опроміненні речовини інфрачервоним випромінюванням з безперервно перемінною частотою певні ділянки спектра випромінювання поглинаються молекулою, викликаючи збільшення амплітуди коливань відповідних зв'язків. У результаті промінь, який проходить крізь речовину, слабшає в ділянках поглинання, при реєстрації його інтенсивності після проходження зразка записується ІЧ-спектр. ІЧ-спектр звичайно зображають у вигляді залежності пропускання  $T$ , вираженого у відсотках ( $T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$ ), від хвильового числа в обернених сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ) або довжини хвилі в мікрометрах (мкм) (рис. 7.5).

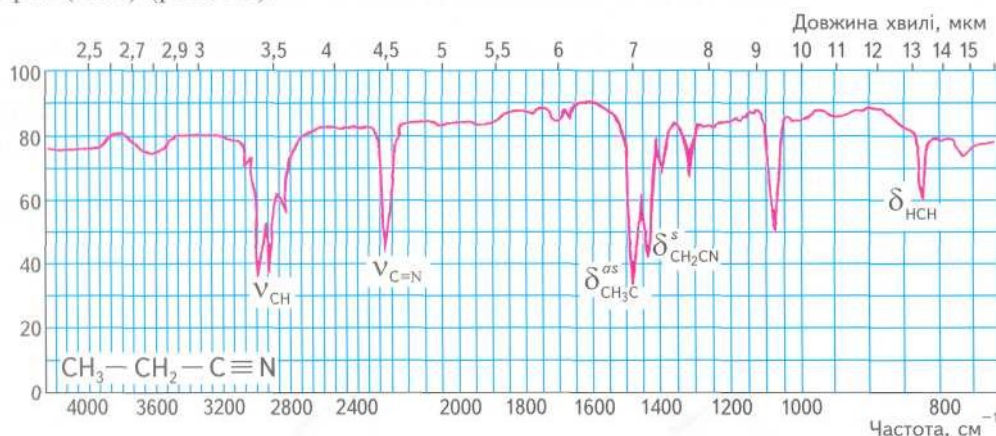
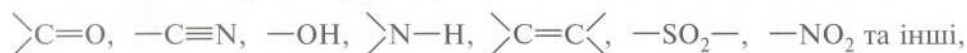


Рис. 7.5. Інфрачервоний спектр пропіонітрилу

Важливо відзначити, що в багатоатомних молекулах коливання окремих пар атомів або атомних груп, наприклад,



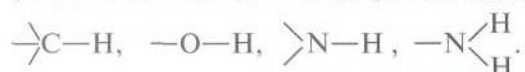
відбуваються практично незалежно від іншої частини молекули.

Кожна така група має власну, характерну лише для неї частоту коливань, яка незначно змінюється при переході від однієї речовини до іншої. Такі частоти і відповідні їм смуги поглинання отримали назву «характеристичні». У табл. 7.3 наведені характеристичні частоти для низки груп, які часто зустрічаються.

Пошук в спектрі характеристичних частот — головне завдання функціонально-структурного аналізу речовини за її спектром.

ІЧ-спектри органічних сполук можна вимірювати в газоподібному стані (для летких речовин), у рідкому (для рідин), у твердій фазі (для кристалічних) і в розчині. Як розчинники частіше використовують карбон тетрахлорид, хлороформ, сірковуглець, тетрахлоретилен тощо. Вода як розчинник у ІЧ-спектроскопії не використовується, оскільки кювети ІЧ-спектрометрів виготовляються з розчинних солей (KBr, NaCl, LiF).

Інтерпретацію ІЧ-спектрів починають, як правило, з високочастотної ділянки ( $3700\text{—}2900 \text{ см}^{-1}$ ), в якій розташовуються смуги валентних коливань зв'язків





Характеристичні частоти поглинання груп атомів в інфрачервоній ділянці

Угрупування атомів	Сполука	Інтервал частот, $\text{см}^{-1}$	Інтенсивність смуги
$\text{>C-H}$	Алкани	2960–2850	Сильна
$=\text{C-H}$	Алкени, ацени	3100–3010	Середня
$\equiv\text{C-H}$	Алкіни	3300	Сильна
$\text{>C-C}<$	Алкани	1500–600	Слабка
$\text{>C=C}<$	Алкени	1680–1620	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Алкіни	2260–2100	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Нітрили	2300–2200	Змінна
$\text{>C-O}-$	Спирти	1300–1000	Сильна
$\text{>C=O}$	Альдегіди	1740–1720	Сильна
$\text{>C=O}$	Кетони	1725–1705	Сильна
$\text{>C=O}$	Кислоти	1750–1700	Сильна
$-\text{O-H}$ (неасоційоване)	Спирти, феноли	3650–3590	Змінна
$-\text{O-H}$ (асоційоване)	Спирти, феноли	3400–3200	Сильна, широка
$-\text{O-H}$ (асоційоване)	Кислоти	3000–2500	Змінна, широка
$-\text{N}<\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	Аміни первинні	3500–3300 (дві смуги)	Середня
$\text{>N-H}$	Аміни вторинні	3500–3300 (одна смуга)	Середня

Ці смуги зазвичай інтенсивні, причому положення і контур смуг груп NH і OH залежать від їхньої участі в утворенні водневих зв'язків. Виникнення водневих зв'язків приводить до зміщення максимумів поглинання в низькочастотну ділянку (вправо) і до збільшення ширини смуг.

Потім проводять віднесення смуг поглинання в ділянці  $2500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ , що називають *ділянкою потрійних зв'язків*. Саме в ній виявляються смуги поглинання зв'язків  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  і  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Важливе значення при аналізі ІЧ-спектрів має ділянка  $1900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , названа *ділянкою подвійних зв'язків*. У ній спостерігаються смуги поглинання дуже важливих функціональних груп і структурних фрагментів:  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{>C=C}<$  алкенов,  $\text{C}\cdots\text{C}$  ароматичних сполук тощо. Тут поглинають карбонільні сполуки, карбонові кислоти та їхні похідні, нітросполуки, гетероцикли і т. ін. Ділянка менше  $1300\text{ см}^{-1}$  містить велику кількість смуг, багато з яких важко віднести до певного типу коливань, оскільки вони зумовлені коливаннями вуглецевого скелета всієї молекули. Характер спектра в цій ділянці істотно змінюється навіть при незначних змінах у структурі сполуки. Ця ділянка

строго індивідуальна для кожної органічної речовини, тому її називають *ділянкою відбитків пальців*.

Метод ІЧ-спектроскопії широко застосовується для встановлення будови та ідентифікації органічних сполук, доведення ідентичності речовин, вивчення внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій, здійснення контролю за ходом реакції.

### 7.2.3. СПЕКТРОСКОПІЯ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

*Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ґрунтується на властивості ядер деяких атомів, при перебуванні їх у зовнішньому магнітному полі, поглинати випромінювання в діапазоні радіочастот.*

Важливо відзначити, що поглинання енергії радіочастотного випромінювання характерне тільки для ядер, які мають *магнітний момент*. До них належать ядра з непарною сумою протонів і нейтронів, тобто такі, які мають спінове квантове число, не рівне нулю, —  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  тощо. Такі ядра поводять себе в зовнішньому магнітному полі як магніти.

Нині в органічній хімії широко застосовується спектроскопія ЯМР на протонах ( $^1\text{H}$ ), названа *протонним магнітним резонансом (ПМР)*.

Суть спектроскопії ПМР полягає в тому, що при вміщенні органічної речовини в магнітне поле ядра атомів Гідрогену (протони), які мають магнітний момент, орієнтуються віссю обертання вздовж напрямку силових ліній магнітного поля. При цьому можливі дві орієнтації магнітного моменту протонів відносно напрямку зовнішнього магнітного поля — за напрямом поля (паралельна орієнтація, спін =  $+1/2$ ) і супроти напрямку поля (антипаралельна орієнтація, спін =  $-1/2$ ). Першій орієнтації відповідає стан з більш низькою енергією, ніж останній (рис. 7.6).

Отже, більша частина протонів звичайно займає нижчий енергетичний стан. Їх перехід на вищий енергетичний рівень відбувається при поглинанні речовиною радіочастотного випромінювання з енергією, рівною енергетичній різниці ( $\Delta E$ ) рівнів, і супроводжується переорієнтацією спіну (спін  $+1/2$  змінюється на  $-1/2$ ). Поглинена енергія фіксується на спектрограмі у вигляді піка (сигналу).

Електронна оболонка, яка оточує протон, частково заслоняє (екранує) його від дії зовнішнього магнітного поля. Тому протони, що мають різне електронне оточення, здійснюють енергетичні переходи і поглинають випромінювання при різних частотах. Якщо, наприклад, у молекулі метану  $\text{CH}_4$  всі атоми Гідрогену мають однакове електронне оточення і геометричне положення, то і поглинати (резонувати) вони будуть при одній частоті. У той же час у молекулі етилового спирту

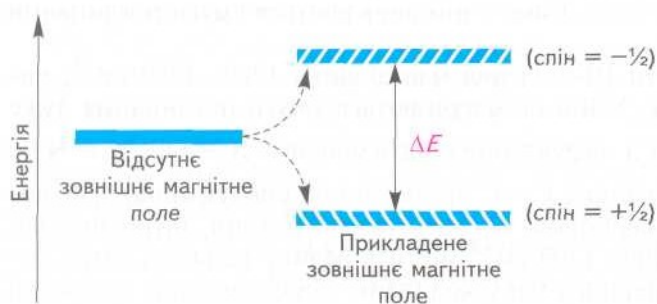


Рис. 7.6. Схема розщеплення енергетичних рівнів протона в зовнішньому магнітному полі

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$  можна виділити три групи протонів: протони метильної групи  $\text{—CH}_3$ , метиленової  $\text{—CH}_2\text{—}$  і протон гідроксилу  $\text{—OH}$ , які мають різне електронне оточення. Отже, і резонувати вони будуть при різних частотах.

Кількісною характеристикою ступеня екранування ядер є *хімічний зсув  $\delta$* , який характеризує відстань між

сигналом ядер певного типу і сигналом ядер еталонної речовини. Як еталон для виміру хімічних зсувів протонів зазвичай використовують тетраметилсилан [ТМС,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ]. У молекулі ТМС міститься 12 еквівалентних сильно екранованих протонів, тому в спектрі ПМР спостерігається один інтенсивний сигнал, який легко розпізнається в сильному полі (у правій частині спектра). Для протонів ТМС хімічний зсув прийнятий рівним нулю. Хімічний зсув виражається у відносних одиницях — мільйонних частках ( $\text{млн}^{-1}$ ) і розраховується за формулою

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ТМС}}}{\nu_0} \cdot 10^6,$$

де  $\nu$  — резонансна частота протона;

$\nu_{\text{ТМС}}$  — резонансна частота протонів ТМС;

$\nu_0$  — робоча частота генератора.

Хімічні зсуви сигналів протонів більшості органічних сполук знаходяться в інтервалі 0—10  $\text{млн}^{-1}$ . У табл. 7.4 наведені значення хімічних зсувів окремих протонів у різних класах органічних сполук.

Таблиця 7.4

Інтервали хімічних зсувів протонів різного типу

Сполука	Тип протона	$\delta$ , $\text{млн}^{-1}$
Алкани*	$\text{H}_2\text{C}-\text{H}$	0,8—1,0
	$\text{HC}-\text{H}$	1,0—1,4
	$\text{>C}-\text{H}$	1,3—1,6
Циклоалкани*	$\text{HC}-\text{H}$	1,4—1,8
Етиленові вуглеводні	$=\text{HC}-\text{H}$	4,3—5,4
	$=\text{RC}-\text{H}$	5,1—6,0
Ацетиленові вуглеводні	$\equiv\text{C}-\text{H}$	2,3—3,1
Похідні бензену	$-\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	6,5—8,2
Гетероароматичні сполуки	$\text{>C}-\text{H}$	6,0—9,2
Альдегіди	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	9,0—10,0
Спирти**	$-\text{C}-\text{O}-\text{H}$	1,0—4,5
Феноли**	$-\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{H}$	4,5—9,0
Кислоти**	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	10—13
Аміни аліфатичні	$\text{>N}-\text{H}$	0,5—2,0
Аміни ароматичні	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}-\text{H}$	3,0—4,0

\* Належать також їхні похідні, які вміщують функціональні групи далі, ніж через три С—С-зв'язки від цих протонів.

\*\* Хімічний зсув сильно залежить від природи розчинника і концентрації речовини.

На значення хімічних зсувів суттєво впливають сусідні атоми і групи. Електронодонорні замісники збільшують електронну густину навколо протона і зміщують сигнал у сильне поле. Електроноакцепторні, навпаки, дезекранують протон і зсувають сигнал у слабе поле. Однак для деяких сполук спостерігаються істотні відхилення від цієї залежності внаслідок значного впливу кільцевих струмів, які виникають у ненасичених угрупованнях, особливо в ароматичних системах і сполуках з потрійним зв'язком. Такі струми можуть як дезекранувати протони (ароматичні сполуки), так і екранувати їх (сполуки з потрійним зв'язком).

Велике значення при вирішенні структурного завдання за допомогою спектрів ПМР має *інтенсивність сигналів*, яка визначається площею під резонансною кривою і є величиною, пропорційною кількості протонів певного типу. У спектрі ПМР інтенсивність записується у вигляді кривої, що робить у ділянці кожного сигналу сходинку, висота якої пропорційна площі відповідного сигналу (рис. 7.7). Відношення висот сходинок на цій кривій показує співвідношення кількості протонів різних типів.

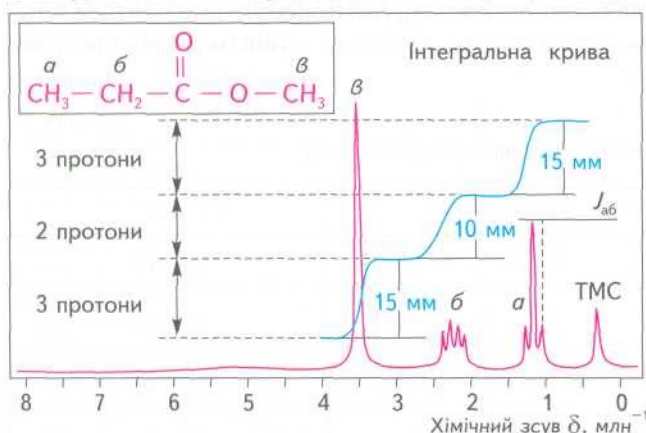


Рис. 7.7. ПМР-спектр метилпропіонату ( $J_{\alpha\beta}$  — константа спин-спінової взаємодії)

спектра ПМР. Протони одного типу, достатньо віддалені від інших протонів у молекулі, дають резонансний сигнал у вигляді вузького піка з одним максимумом (*синглетний сигнал*). Якщо протони різних типів (які мають різне електронне оточення або геометричне положення) розділені двома або трьома ковалентними

зв'язками  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$ , то резонансний сигнал виявляється на спектрі

не у вигляді синглету, а розщеплюється на ряд ліній різної інтенсивності, розташованих на рівній відстані одна від одної. Такий сигнал називають *мультиплетом*, а явище — *спін-спіноюю взаємодією*. Спін-спінова взаємодія зумовлена взаємним впливом магнітних полів сусідніх протонів і спостерігається тільки в тому разі, коли протони не еквівалентні і відстань між ними не перевищує двох-трьох ковалентних зв'язків. Відстань між найближчими лініями мультиплету вимірюється в герцах і має назву «константа спин-спінової взаємодії» ( $J$ ).

*Мультиплетність* ( $M$ ), тобто ступінь розщеплення сигналу, залежить від кількості сусідніх протонів і визначається за формулою  $M = n + 1$ , де  $n$  — кількість сусідніх протонів. У наведеному на рис. 7.7 спектрі ПМР метилпропіонату протони групи  $-\text{OCH}_3$  не вступають у спін-спінову взаємодію і виявляються у вигляді

висот сходинок на цій кривій показує співвідношення кількості протонів різних типів.

Таким чином, кількість сигналів у спектрі ПМР показує, скільки груп еквівалентних протонів міститься в зразку; хімічний зсув указує на належність протонів до певного угруповання, а інтенсивність сигналу визначає кількість протонів у кожному угрупованні.

Цінну інформацію про будову органічної сполуки дає форма (структура) сигналів

синглету (*в*), три еквівалентних протони групи  $\text{—CH}_3$  мають два сусідніх протони і внаслідок спин-спінової взаємодії ( $n + 1 = 3$ ) дають сигнал у вигляді триплету (*а*). Протони метиленової групи  $\text{—CH}_2\text{—}$ , взаємодіючи з трьома протонами групи  $\text{—CH}_3$  ( $n + 1 = 4$ ), виявляються в спектрі у вигляді квартету (*б*).

У більш складних випадках, коли розщеплення сигналу викликане спин-спіновою взаємодією з двома або більше групами нееквівалентних протонів, мультиплетність сигналу визначається добутком мультиплетностей, зумовлених кожною з цих груп окремо.

Мультиплетність і константа спин-спінової взаємодії мають важливе значення для структурного аналізу. Мультиплетність указує на кількість протонів поблизу від даного. Константа спин-спінової взаємодії залежить від природи хімічного зв'язку і просторового розташування взаємодіючих протонів, що дозволяє застосовувати спектроскопію ПМР для вивчення стереохімічних особливостей молекул.

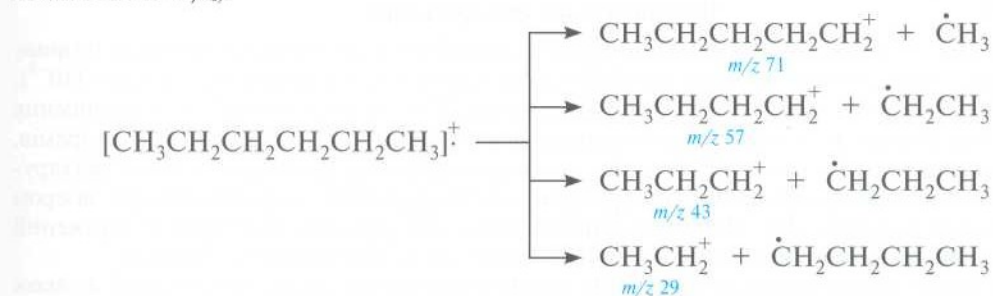
#### 7.2.4. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

Мас-спектрометрія належить до деструктивних<sup>1</sup> методів аналізу. Вона ґрунтується на іонізації молекул досліджуваної речовини і реєстрації спектра мас утворених іонів. Існує кілька методів іонізації, але найбільш розповсюджений нині так званий *метод електронного удару*, коли речовина в газовій фазі піддається бомбардуванню пучком прискорених електронів. У цих умовах спочатку з нейтральної молекули (*М*) вибивається один електрон і утворюється позитивно заряджений іон — *молекулярний іон* (катіон-радикал  $\text{M}^{\cdot+}$ ), який потім зазнає низки послідовних розпадів з утворенням більш дрібних позитивно заряджених іонів (фрагментарних іонів) і нейтральних частинок:



Після прискорення в сильному електростатичному полі потік позитивно заряджених іонів диференційовано розділяється в змінному магнітному полі залежно від відношення їх маси до заряду ( $m/z$ ) і реєструється у вигляді спектра. З огляду на те що зазвичай заряд іона дорівнює одиниці, то величина  $m/z$  є мірою маси частинок. У мас-спектрі кожний позитивно заряджений іон виявляється у вигляді окремого сигналу (піка), положення якого визначається масою іона (точніше відношенням маси до заряду), а інтенсивність (висота) сигналу пропорційна кількості іонів з цією масою (рис. 7.8).

Нижче наведена фрагментація молекулярного іона гексану (числа під іонами позначають  $m/z$ ):



<sup>1</sup> Деструкція, тобто руйнування.

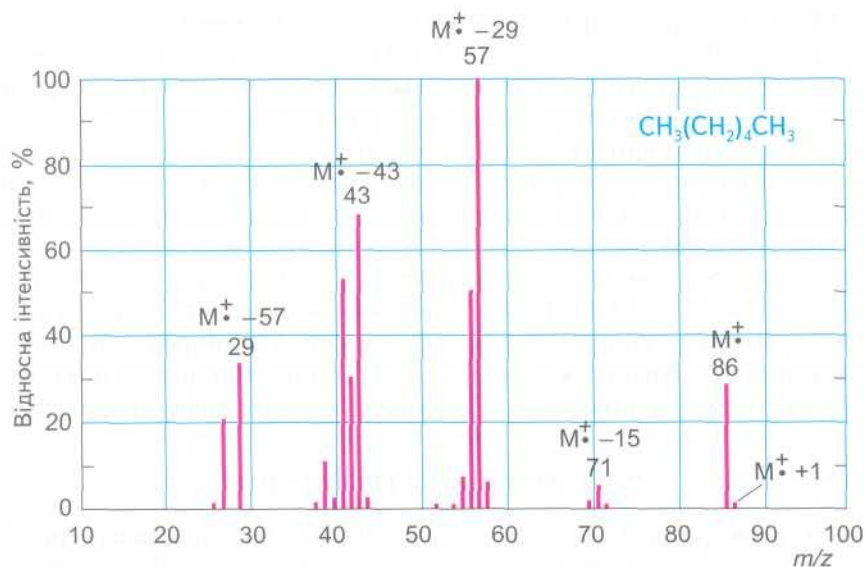


Рис. 7.8. Мас-спектр гексану

При низькій енергії пучка електронів (близько 10 еВ) найбільш інтенсивний пік на спектрі, як правило, відповідає молекулярному іону вихідної молекули. При більш високих енергіях іонізації (зазвичай 70 еВ) інтенсивність піка молекулярного іона спадає за рахунок його подальшого розпаду. Напрям розпаду молекулярного іона і подальші розпади фрагментарних іонів визначаються будовою молекули, тому мас-спектр характерний для кожної сполуки. У цілому розпад іонів підпорядковується звичайним для органічних реакцій закономірностям і визначається місцем локалізації заряду та стабільністю частинок, які утворюються при розпаді. Відношення маси до заряду для молекулярного іона відповідає молекулярній масі досліджуваної речовини.

Мас-спектрометрію застосовують для встановлення структури органічних сполук, їх ідентифікації і визначення молекулярної маси речовин. Висока чутливість методу, а також те, що для одержання результату досить невеликої кількості речовини (аж до  $10^{-12}$  г), дозволяє широко застосовувати мас-спектрометрію в судовій експертизі.



### Фемтосекундна спектроскопія

Останні досягнення спектральної техніки дозволяють реєструвати процеси розриву й утворення ковалентних зв'язків, що відбуваються в режимі реального часу (у *нано-* ( $10^{-9}$ ), *піко-* ( $10^{-12}$ ) і *фемто-* ( $10^{-15}$ ) секундних інтервалах). У реагуючих молекулах переміщення атомів при розриві й утворенні ковалентних зв'язків складають лише кілька ангстремів, а швидкості досягають 1 км/с. Нині лише фемтосекундна спектроскопія дозволяє реєструвати відповідні молекулярні рухи. На молекули, що знаходяться у вакуумній камері, лазером направляють два імпульси. Могутній перший імпульс переводить молекули в збуджений стан, більш слабкий другий імпульс реєструє зміни, що відбуваються в молекулі.

Цей метод застосовують для вивчення реакцій у розчинах, газах, на поверхні, а також у складних природних структурах (білки, нуклеїнові кислоти тощо).

### 7.2.5. ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ

Дифракційні методи дослідження будови базуються на вивченні розподілу інтенсивності розсіяного речовиною випромінювання. Як правило, у цих методах використовують рентгенівські промені (*рентгенографія*), прискорені електрони (*електронографія*) або нейтрони (*нейтронографія*). Унаслідок інтерференції (накладання хвиль) розсіяного випромінювання виходить дифракційна картина — система максимумів і мінімумів інтенсивності, яку фіксують на фотоплівці у вигляді плям з різним ступенем затемнення або реєструють іншим способом. Розташування дифракційних максимумів та їх інтенсивність залежать від будови аналізованої речовини.

**Рентгеноструктурний аналіз.** *Рентгеноструктурний аналіз (рентгенографія) — метод дослідження просторового розташування атомів у молекулі, побудований на вивченні дифракції рентгенівських променів, які мають довжини хвиль, співмірні з міжатомними відстанями.*

За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджують головним чином речовини в кристалічній формі. Рентгенівські промені розсіюються внаслідок взаємодії з електронними оболонками атомів речовини. На підставі дослідження дифракційної картини (рентгенограми) будують карти електронної густини молекули, з'єднуючи точки з однаковою електронною густиною суцільною лінією. За цими даними розраховують міжатомні відстані, валентні кути і будують просторову модель молекули.

**Електронографія.** Метод ґрунтується на явищі дифракції прискорених електронів на ядрах атомів. Аналіз дифракційної картини (електронограми) дозволяє встановити розташування атомів, між'ядерні відстані і валентні кути. Електронографія для великих органічних молекул застосовується рідко через складність розшифровки дифракційної картини.

## Глава 8

# ОСНОВИ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### 8.1. ЕНЕРГЕТИЧНІ УМОВИ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЙ

Можливість перебігу тієї чи іншої реакції визначається не тільки хімічною природою реагуючих молекул, але і низкою інших чинників, серед яких важливе значення мають енергетичні. Оскільки будь-яка система прагне, як відомо, до стану з найменшою можливою потенційною енергією, реакція може здійснюватися лише за умови, якщо вільна енергія вихідних речовин  $G_{\text{вих}}$  більша від вільної енергії кінцевих продуктів  $G_{\text{кін}}$  реакції, тобто коли зміна вільної енергії  $\Delta G$  від'ємна (рис. 8.1).

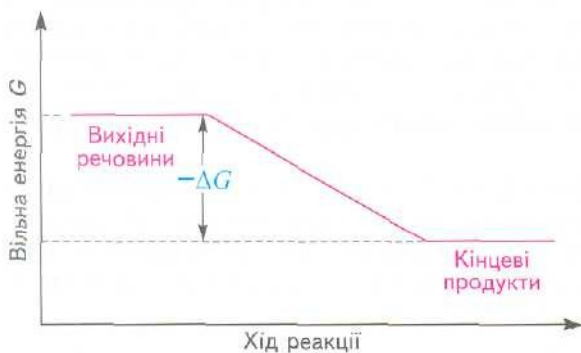


Рис. 8.1. Зміна вільної енергії системи в процесі реакції

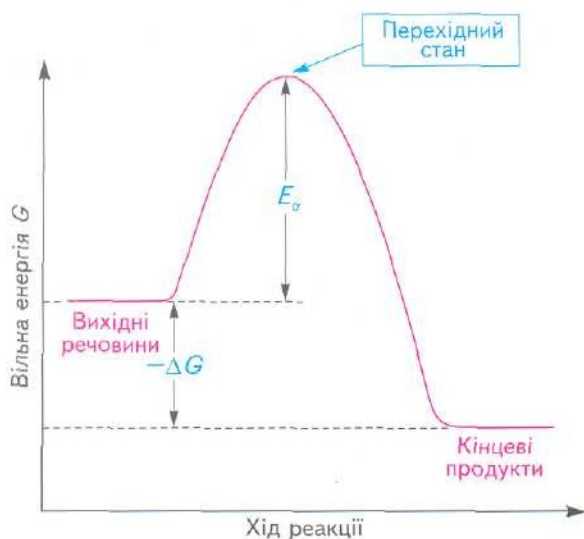


Рис. 8.2. Енергетична діаграма для одностадійної реакції

Однак від'ємна величина  $\Delta G$  необхідна, але недостатня умова для самовільного перебігу реакції. Звичайно на шляху до продуктів реакції молекулам вихідних речовин доводиться долати енергетичний бар'єр, названий *енергією активації*  $E_a$  (рис. 8.2).

Енергія активації необхідна для здійснення активних зіткнень реагуючих молекул, тобто зіткнень, які призводять до хімічної взаємодії. Максимум на енергетичній діаграмі реакції (див. рис. 8.2) відповідає так званому *перехідному стану*, або *активованому комплексу*. Перехідний стан являє собою гранично нестійке сполучення реагуючих молекул, яке утворюється внаслідок перерозподілу електронної густини хімічних зв'язків у молекулах реагентів при їхньому зближенні. У реакції  $A + B-C \longrightarrow A-B + C$  у міру зближення атома  $A$  з молекулою  $B-C$  відбувається ослаблення зв'язку  $B-C$  і одночасно починає формуватися зв'язок між атомами  $A$  і  $B$ . У результаті утворюється активований комплекс  $A---B---C$ , в яко-



му унаслідок перерозподілу електронної густини атом В однаковою мірою зв'язаний з атомами А і С. Активованій комплекс перебуває в стані рівноваги з вихідними реагентами, а потім при подальшому зменшенні відстані між атомами А і В синхронно перебігають процеси утворення зв'язку А—В і розриву зв'язку В—С:



Характер перехідного стану визначає селективність (вибірковість) перебігу реакції в будь-якому одному переважному напрямі з кількох можливих. Чим стабільніший перехідний стан, тим менша енергія активації, а чим менша енергія активації, тим вища швидкість реакції.

Для дво- або багатостадійних реакцій характерне утворення не лише активованих комплексів, але і проміжних сполук (інтермедіатів)<sup>1</sup>. Реакція, яка проходить у дві стадії (рис. 8.3), становить власне кажучи дві окремі реакції.

Двостадійний процес характеризується наявністю двох перехідних станів, яким відповідають енергетичні максимуми  $E_a^1$  і  $E_a^2$ , а також проміжного продукту.

Стадію реакції, перехідний стан якої має найвищу енергію активації, називають *лімітуючою стадією*.

Ця стадія проходить з нижчою швидкістю і визначає швидкість реакції в цілому, тому часто її називають *швидкістьвизначальною стадією*. Западина (провал) на кривій потенційної енергії відповідає проміжному продукту. На відміну від активованого комплексу проміжний продукт є реально існуючою сполукою з досить високою потенційною енергією. Час життя інтермедіату залежить від глибини западини на енергетичній діаграмі. Якщо «провал» між двома перехідними станами виражений досить чітко, проміжний продукт можна реально виділити. Частіше інтермедіат існує короткий час, тому що завдяки високій реакційній здатності при невеликій енергії активації ( $E_a^2$ ) він через перехідний стан 2 перетворюється в кінцевий продукт реакції. В органічних реакціях як інтермедіати найчастіше виступають карбокатиони, карбаніони, вільні радикали і  $\sigma$ -комплекси.

Докладніше енергетичні і кінетичні умови перебігу реакцій розглядаються в курсі фізичної хімії.

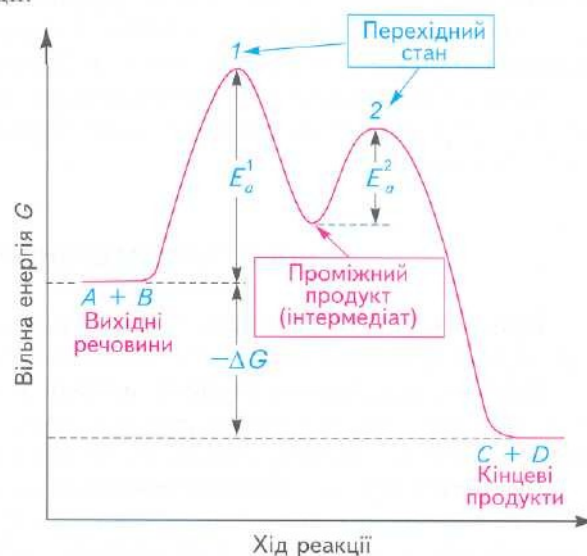


Рис. 8.3. Енергетична діаграма для двостадійної реакції

## 8.2. ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ

Загальні схеми хімічних реакцій, за допомогою яких описують перетворення органічних сполук, не відбивають повною мірою реальні процеси взаємодії. Біль-

<sup>1</sup> Від англ. *intermediate* — проміжний.

шість органічних реакцій проходить, як правило, у кілька елементарних стадій, сукупність яких складає механізм реакції. Інакше кажучи, *механізмом реакції називають загальний шлях, по якому здійснюється перехід від вихідних речовин до кінцевих продуктів реакції*. Установлення механізму реакції — це досить складне завдання, розв'язанням якого займається переважно фізична органічна хімія. Для з'ясування механізму реакції вдаються до хімічних (метод мічених атомів, ізотопний метод, кінетичні і стереохімічні методи) та фізичних методів. Найкращим доказом механізму реакції є виділення з реакційного середовища проміжних продуктів або виявлення їх за допомогою фізичних методів. Механізм реакції має пояснювати всі експериментально отримані дані і включати відомості про те, яким чином, в якій послідовності і які зв'язки розриваються в ході реакції, як утворюються проміжні і кінцеві продукти, з яких елементарних стадій складається реакція, які відносні швидкості кожної стадії і т. д. *Механізм реакції завжди слід розглядати як гіпотезу з достатнім рівнем достовірності. Немає жодного механізму, який був би відомий повністю*. З виявленням нових фактів механізм може уточнюватися і навіть змінюватися.

### 8.3. ТИПИ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ

При розгляді типів механізмів реакцій для зручності умовно прийнято одну з реагуючих речовин називати *субстратом*, а другу — *атакуючим реагентом*.

Залежно від способу розриву зв'язків у атакуючому реагенті і субстраті розрізняють три типи механізмів реакцій: *гомолітичний (вільнорадикальний), гетеролітичний (іонний) і перициклічний (молекулярний)*.

*Гомолітичним, або вільнорадикальним, називають механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах у кожного з фрагментів, що утворюються, залишається по одному електрону*. Такі частинки називають *радикалами*:



Вільнорадикальний механізм позначають символом *R*.

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



Залежно від електронної природи атакуючого реагенту реакції, що відбуваються за іонним механізмом, поділяють на *нуклеофільні* (символ *N*) і *електрофільні* (символ *E*). У нуклеофільних реакціях атакуючим реагентом є нуклеофіл (*Nu*), в електрофільних — електрофіл (*E*).

*Нуклеофільними<sup>1</sup> (такими, що шукають ядра) називають реагенти, які віддають електронну пару при утворенні хімічного зв'язку із субстратом*.

До нуклеофільних реагентів належать аніони і нейтральні молекули, які містять атоми з неподіленими парами електронів або центри з підвищеною електронною густиною.

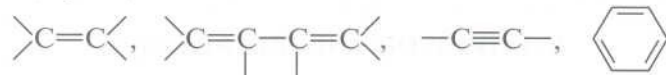
<sup>1</sup> Від лат. *nucleus* — ядро і грец. *філія* (філія) — дружба, любов.

*Типові нуклеофільні реагенти:*

1) іони, які несуть негативний заряд (аніони):  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{CNS}^-$  тощо;

2) нейтральні молекули, які містять одну або кілька неподілених пар електронів:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R}-\text{NH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  тощо;

3) молекули, які мають центри з підвищеною електронною густиною (алкени, алкадієни, алкіни, арени):



Нуклеофіли здатні утворювати ковалентний зв'язок із субстратом, атакуючи в його молекулі центри зі зниженою електронною густиною.

*Електрофільними<sup>1</sup> (такими, що шукають електрони) називають реагенти, що приймають електронну пару від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку.*

До електрофільних реагентів належать катіони і нейтральні молекули, які мають вакантну орбіталь або центри зі зниженою електронною густиною.

*Типові електрофільні реагенти:*

1) іони, які несуть позитивний заряд (катіони): протон ( $\text{H}^+$ ), катіони металів ( $\text{M}^{n+}$ ), арилдіазоній-катіон ( $\text{Ar}-\text{N}_2^+$ ), протонований сульфур(VI) оксид ( $\text{HSO}_3^+$ ), нітроній-катіон ( $\text{NO}_2^+$ ), нітрозил-катіон ( $\text{NO}^+$ ) тощо;

2) нейтральні молекули, які мають вакантну орбіталь:  $\text{SO}_3$ , кислоти Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  тощо);

3) молекули, які мають центри зі зниженою електронною густиною: галогенопохідні вуглеводнів ( $\text{C}^{\delta+}-\text{Hal}$ ), сполуки з карбонільною групою



а також галогени<sup>2</sup>  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ .

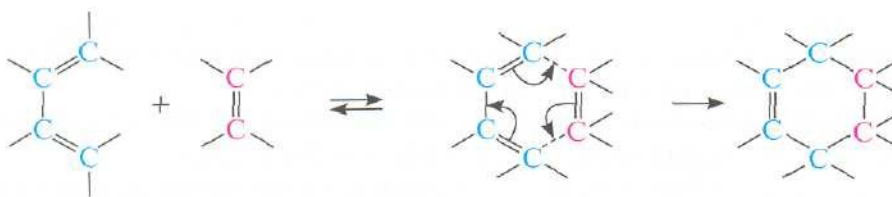
Електрофільні реагенти здатні утворювати ковалентний зв'язок із субстратом, атакуючи в його молекулі центри з підвищеною електронною густиною.

Електрофільні і нуклеофільні реакції, подібно до процесів окиснення і відновлення, нерозривно пов'язані між собою, тобто залежно від того, яка з реагуючих речовин приймається за атакуючий реагент, а яка — за субстрат, ту ж саму реакцію можна назвати як електрофільною, так і нуклеофільною. Однак найчастіше субстратом вважають речовину зі складнішою структурою або речовину, молекули якої надають атом Карбону для утворення нового зв'язку.

Крім гомо- і гетеролітичних, відомі реакції, які перебігають за так званим *періциклічним (молекулярним) механізмом*. Молекулярний механізм характеризується одночасним (узгодженим) розривом і утворенням зв'язків у реагуючих молекулах. Молекулярні реакції проходять без утворення іонів або радикалів. Вони супроводжуються синхронним переміщенням електронів у субстраті і реагенті. Типовим прикладом молекулярної реакції є приєднання дієнів до алкенів:

<sup>1</sup> Від грец. ηλεκτρον — електрон і φίλος — дружба, любов.

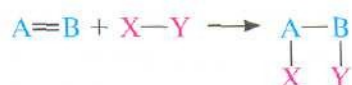
<sup>2</sup> Галогени виявляють електрофільні властивості під дією каталізатора або π-електронів атакованого реагента, які викликають поляризацію зв'язку в молекулі.



#### 8.4. ТИПИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Величезну кількість органічних реакцій можна розділити на кілька основних типів.

1. **Реакції приєднання** (від англ. *addition* — приєднання, позначають символом **A** або **A<sub>d</sub>**):



Вони характерні для сполук, які мають кратні зв'язки між атомами Карбону, Карбону і Оксигену, Карбону і Нітрогену, Нітрогену і Нітрогену, а також для сполук, що містять атоми з неподіленими електронними парами і вакантними орбіталями.

Реакції приєднання можуть відбуватися за такими можливими механізмами:

- електрофільне приєднання ( $A_E$ );
- нуклеофільне приєднання ( $A_N$ );
- радикальне приєднання ( $A_R$ );
- молекулярне (синхронне) приєднання.

2. **Реакції заміщення** (від англ. *substitution* — заміщення, позначають символом **S**):



Вони характерні для всіх класів органічних сполук і можуть відбуватися за такими механізмами:

- електрофільне заміщення ( $S_E$ );
- нуклеофільне заміщення ( $S_N$ );
- радикальне заміщення ( $S_R$ ).

3. **Реакції відщеплення (елімінавання)** (від англ. *elimination* — відщеплення, позначають символом **E**):



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

4. **Перегрупування** (від англ. *rearrangement* — перегрупування, позначають символом **R**):



Перегрупування включають перехід (міграцію) окремих атомів або груп від одного фрагмента молекули до іншого. До них дуже схильні ненасичені сполуки.

5. *Реакції окиснення і відновлення* супроводжуються зміною ступеня окиснення атома Карбону, який є реакційним центром. Процеси окиснення і відновлення нерозривно пов'язані між собою. Однак, класифікуючи органічні реакції, окиснення і відновлення розглядають за відношенням органічної речовини.

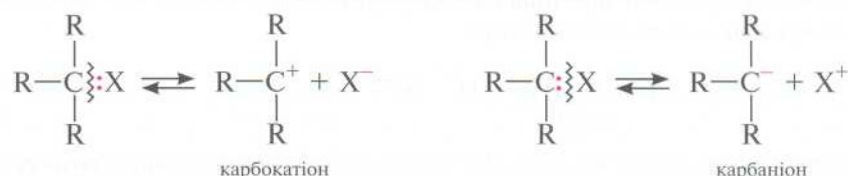
За кількістю молекул, які беруть участь у стадії, що визначає швидкість реакції, розрізняють *мономолекулярні і бімолекулярні реакції*. Їх позначають цифровими індексами «1» і «2» відповідно. У лімітуючій (найповільнішій) стадії мономолекулярної реакції беруть участь молекули одного реагенту, у бімолекулярній — молекули двох реагентів.

### 8.5. ПРОМІЖНІ АКТИВНІ ЧАСТИНКИ

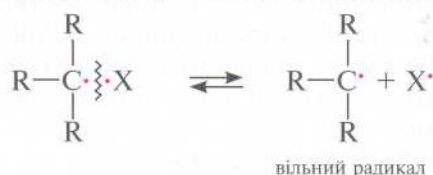
Перетворення вихідних речовин у продукти реакції здебільшого відбувається за складним механізмом, що включає утворення проміжних активних частинок (інтермедіатів). Зазвичай це короткоживучі частинки, які швидко перетворюються в більш стійкі молекули. Однак деякі інтермедіати мають досить високу стабільність і можуть бути виділені з реакційного середовища у вільному стані. Як проміжні активні частинки найчастіше зустрічаються *карбокатиони, карбаніони і вільні радикали*:



Карбокатиони і карбаніони утворюються внаслідок гетеролітичного розриву зв'язку C—X, де X — атом Гідрогену або інший замісник:



Вільні радикали утворюються при гомолітичному розриві зв'язку:



#### 8.5.1. КАРБОКАТІОНИ

*Карбокатионами називають органічні катіони, які містять позитивно заряджений атом Карбону.*

Атом Карбону, що несе позитивний заряд, знаходиться в карбокатионі в  $sp^2$ -гібридизації: три його  $\sigma$ -зв'язки із сусідніми атомами розташовані в од-

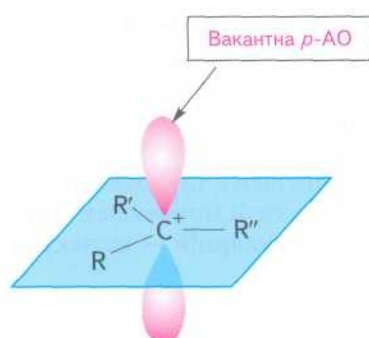
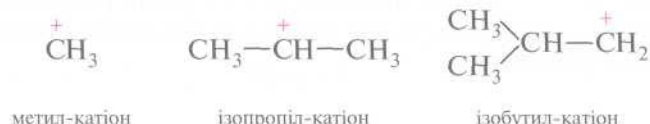


Рис. 8.4. Просторова будова карбокатиона

ній площині; *p*-атомна орбіталь, вісь якої перпендикулярна до площини  $\sigma$ -зв'язків, вакантна (рис. 8.4).

Назви карбокатионів складаються шляхом додавання до найменування відповідного радикала слова «катион»:

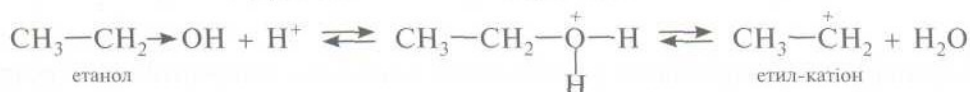
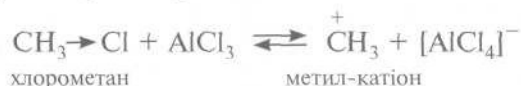


Існує кілька *основних способів утворення карбокатионів*:

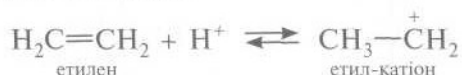
1. *Пряма іонізація сполук у сильнополярних середовищах* характерна для речовин, в яких атом Карбону зв'язаний із замісником сильнополярним ковалентним зв'язком:



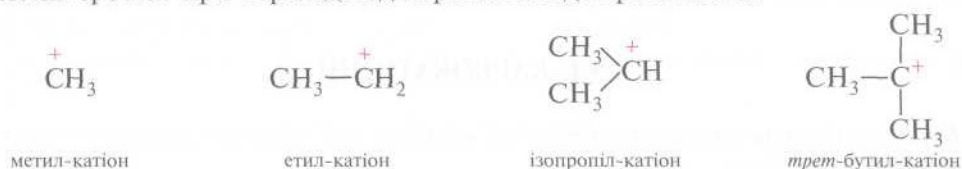
Процес іонізації помітно активізується в присутності каталізатора, зокрема кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  тощо), або протона:



2. *Приєднання протона або іншої електрофільної частинки до одного з атомів, зв'язаних між собою кратним зв'язком*:



*Стійкість карбокатионів визначається можливістю делокалізації (розосередження) заряду в молекулі.* Чим у більшій мірі позитивний заряд розподілений між іншими атомами в молекулі, тим стійкіший катион. *Ступінь розосередження заряду в карбокатионі обумовлена його будовою.* Електронодонорні групи збільшують електронну густину в катіонному центрі, а отже, сприяють розосередженню позитивного заряду в катіоні, надаючи йому тим самим стабілізаційного впливу. За рахунок збільшення *+I*-ефекту і ефекту гіперкон'югації з боку алкільних груп стійкість алкільних карбокатионів зростає при переході від первинного до третинного:



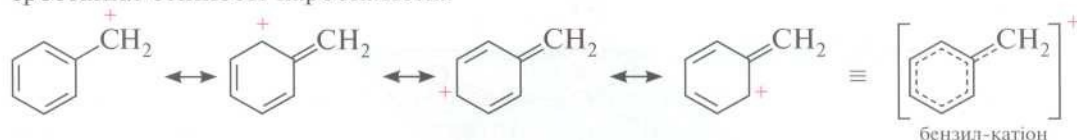
*Стійкість карбокатионів*



Якщо позитивно заряджений атом Карбону зв'язаний з атомом Карбону в  $sp^2$ -гібридації або гетероатомом, що має неподілену пару електронів ( $-\ddot{O}-$ ,  $-\ddot{N}-$ ,  $-\ddot{S}-$  тощо), стійкість карбокатиона значно підвищується внаслідок делокалізації заряду в кон'югованій системі:



Аналогічно відбувається делокалізація заряду в карбокатионах, позитивно заряджений атом Карбону яких знаходиться в кон'югації з  $\pi$ -електронною системою бензенного кільця. Можливість такої делокалізації приводить до сильнішого зростання стійкості карбокатиона:



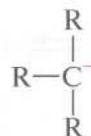
Електроноакцепторні замісники, навпаки, збільшують електронний дефіцит у катіонному центрі, тим самим дестабілізуючи карбокатион. Так, хлорометил-катион  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$  унаслідок  $-I$ -ефекту з боку атома Хлору менш стійкий, ніж метил-катион  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$ .

Поряд зі структурними особливостями великий вплив на стабільність карбокатионів справляють зовнішні чинники, зокрема *сольватація катіонів молекулами розчинника*, тобто утворення навколо кожного катіона оболонки з молекул розчинника. Чим у більшій мірі сольватований катіон, тим вища його стійкість. За інших рівних умов сольватаційний ефект тим вищий, чим менший розмір іона і чим менше делокалізований у ньому заряд. Сольватна оболонка значною мірою екранує заряд катіона і послаблює його взаємодію з іншими іонами, перешкоджаючи в такий спосіб взаємній нейтралізації різноіменно заряджених іонів. Сольватаційна здатність розчинника визначається величиною діелектричної проникності  $\epsilon$ . Найбільшу сольватаційну здатність має вода ( $\epsilon = 80$ ) і сульфатна кислота ( $\epsilon = 84$ ).

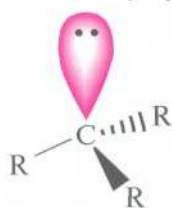
Оскільки карбокатиони найчастіше є короткоживучими проміжними частинками, які при невеликій енергії активації вступають у подальші хімічні перетворення, виявляють їх в основному за допомогою інструментальних методів ЯМР-і УФ-спектроскопії.

### 8.5.2. КАРБАНІОНИ

*Карбаніонами називають органічні аніони, які містять негативно заряджений атом Карбону, тобто тривалентний атом Карбону з неподіленою парою електронів:*

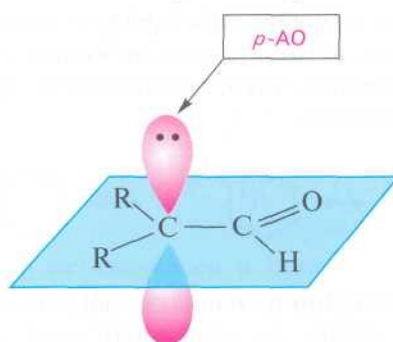


Аніонний центр залежно від структури аніона може мати тетраедричну або площинну будову.

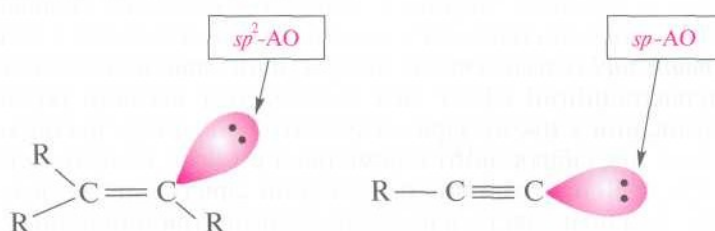


Тетраедрична будова характерна для насичених карбаніонів і карбаніонів, в яких аніонний центр не перебуває в кон'югації з  $\pi$ -елекtrонами кратного зв'язку. У таких карбаніонах негативно заряджений атом Карбону перебуває в  $sp^3$ -гібридизації, а вільна електронна пара займає  $sp^3$ -гібридну орбіталь (див. зліва):

Карбаніони, в яких неподілена пара електронів аніонного центру перебуває в кон'югації з  $\pi$ -елекtrонами кратного зв'язку, мають площинну будову. При цьому негативно заряджений атом Карбону перебуває в  $sp^2$ -гібридизації, а вільна електронна пара займає  $p$ -атомну орбіталь:



Плоску структуру мають також карбаніони, в яких аніонний центр містить подвійний або потрійний зв'язок. У таких карбаніонах вільна електронна пара займає  $sp^2$ - або  $sp$ -гібридну орбіталь відповідно:

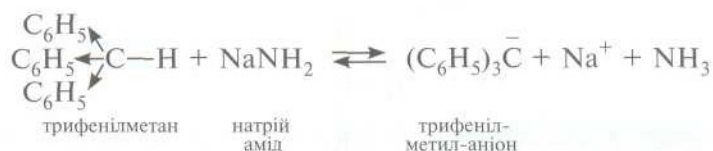


Назви карбаніонів складають шляхом додавання до найменування відповідного радикала слова «аніон»:



Існують кілька *основних способів утворення карбаніонів*:

1) взаємодія сполук з достатньо полярним зв'язком C—H з активними реагентами (лугами, амідами лужних металів тощо):





2) іонізація металорганічних сполук:



Стійкість карбаніонів визначається можливістю делокалізації негативного заряду. Чим у більшій мірі заряд розосереджений між іншими атомами в молекулі, тим більш стійкий карбаніон. Ступінь делокалізації негативного заряду визначається насамперед будовою карбаніона. До структурних чинників, які визначають стійкість, належить стан гібридизації атома Карбону аніонного центру, а також природа і кількість замісників, з якими він зв'язаний. При рівних інших умовах стійкість карбаніонів зростає зі збільшенням *s*-характеру гібридної орбіталі, яку займає неподілена пара електронів аніонного центра:

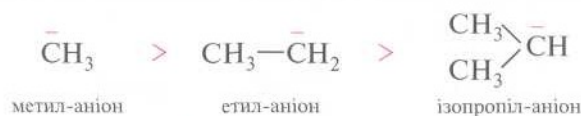


Стійкість карбаніонів



Таким чином, стійкість карбаніонів зростає зі збільшенням електронегативності атома Карбону аніонного центру.

Суттєво впливають на стійкість карбаніонів електронна природа і кількість замісників, з якими зв'язаний аніонний центр. Електронодонорні замісники підвищують електронну густину в аніонному центрі і тим самим дестабілізують карбаніон. Так, стійкість простих алкіланіонів зменшується в ряду

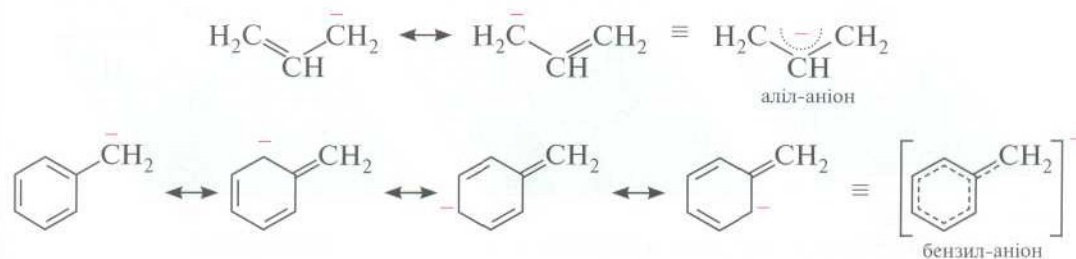


Стійкість алкіланіонів

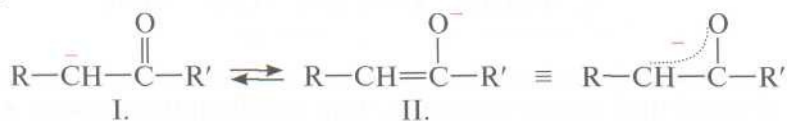


Електроноакцепторні замісники (*-I*-ефект) відтягають електронну густину з аніонного центру (делокалізують негативний заряд) і, отже, підвищують стійкість карбаніона. Наприклад, 2,2,2-трифлуоретил-аніон  $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CF}_3$  унаслідок електроноакцепторного впливу з боку атомів Флуору більш стійкий, ніж етил-аніон  $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ .

Стійкість карбаніонів значно підвищується внаслідок взаємодії неподіленої пари електронів аніонного центру з  $\pi$ -електронами кратних зв'язків або  $\pi$ -електронною системою бензенового кільця (*p*, $\pi$ -кон'югація). У цьому випадку негативний заряд делокалізуються по всій кон'югованій системі:



Ще більш стійкі карбаніони, у яких аніонний центр сполучений із кратним зв'язком  $\text{>C=O}$ :



Оскільки атом Оксигену має більшу електронегативність, ніж атом Карбону, а отже, здатний сильніше утримувати негативний заряд, внесок структури II у резонансний гібрид більший за внесок структури I. Тому карбаніони такого типу називають *енолят-аніонами*.

На стійкість карбаніонів, як і карбокатионів, поряд зі структурними особливостями великий вплив має *сольватаційний ефект розчинника*. Чим у більшій мірі аніон сольватований молекулами розчинника, тим вища його стійкість.

Для виявлення карбаніонів найчастіше застосовують спектроскопію в ультрафіолетовій і видимій ділянках, а також метод ядерного магнітного резонансу.

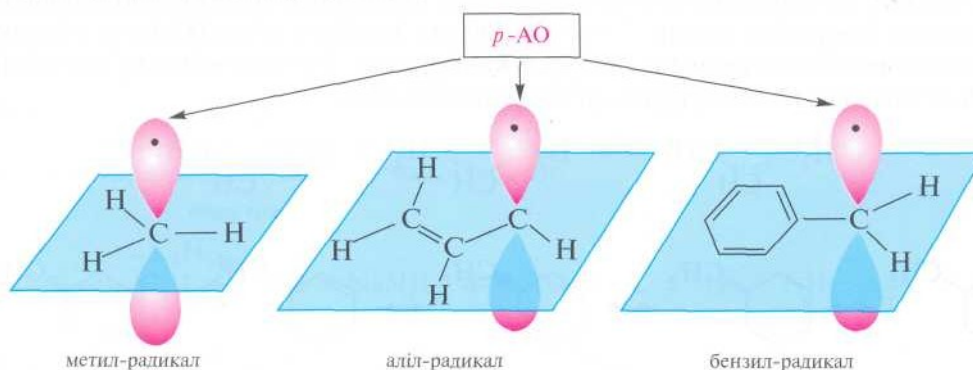
### 8.5.3. ВІЛЬНІ РАДИКАЛИ

*Вільними радикалами називають незаряджені частинки, які містять неспарений електрон (одноелектронну орбіталь).*

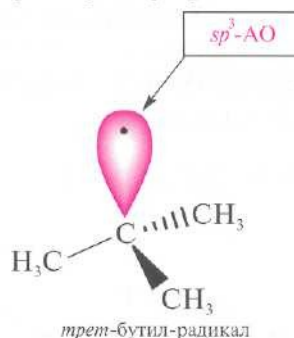
В органічних вільних радикалах неспарений електрон може перебувати при атомі Карбону, а також при атомах Нітрогену, Оксигену та інших елементів:



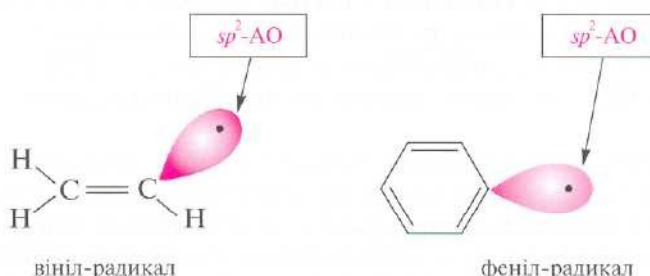
Найчастіше зустрічаються вільні радикали, які несуть неспарений електрон на атомі Карбону. У таких радикалах атом Карбону з неспареним електроном може мати площинну і тетраедричну конфігурацію. Прості алкільні радикали, а також радикали, в яких атом Карбону з неспареним електроном перебуває в кон'югації з  $\pi$ -елекtrонами кратного зв'язку або бензенового кільця, мають площинну будову радикального центру, тобто атом Карбону перебуває в  $sp^2$ -гібридизації; неспарений електрон займає  $p$ -атомну орбіталь:



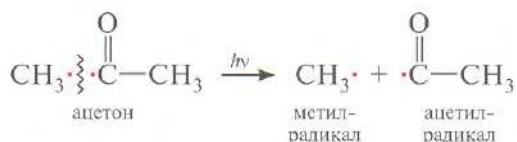
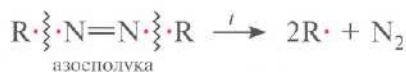
Третинні алкільні радикали мають тетраедричну будову радикального центру; неспарений електрон займає  $sp^3$ -гібридну орбіталь:



Як і у випадку карбаніонів, якщо атом Карбону з неспареним електронем бере участь в утворенні подвійного зв'язку, радикальний центр має площинну будову, а неспарений електрон перебуває на  $sp^2$ -гібридизованій орбіталі:

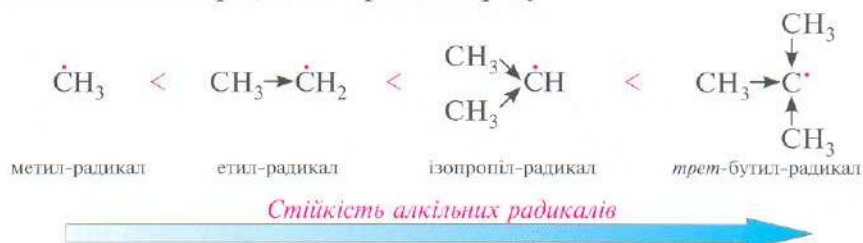


Вільні радикали утворюються внаслідок гомолітичного розриву ковалентного зв'язку в молекулі, який відбувається в основному при термічних і фотохімічних впливах:

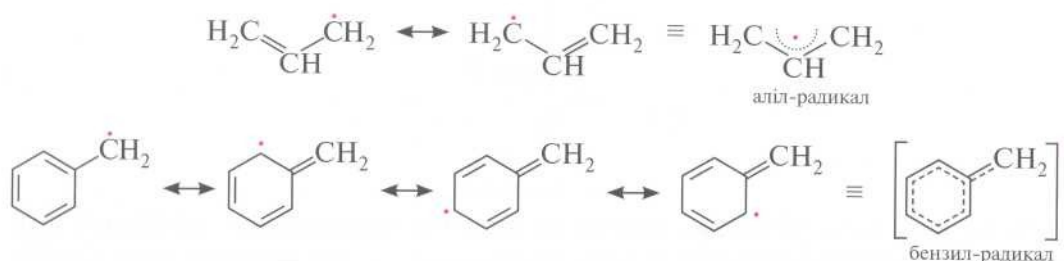


Стійкість вільних радикалів аналогічно карбокатионам і карбаніонам залежить від їх структури та визначається можливістю делокалізації неспареного електрона. Чим більша делокалізація, тим вища стійкість.

Стійкість алкільних радикалів зростає в ряду:



Алкільні групи за рахунок  $+I$ -ефекту збільшують електронну густину в радикальному центрі і тим самим частково заповнюють одноелектронну орбіталь другим електроном, приводячи, по суті, до делокалізації. Вільні радикали, в яких одноелектронна орбіталь перебуває в кон'югації з  $\pi$ -електронною системою кратних зв'язків, більш стійкі, тому що в цьому разі делокалізація неспареного електрона відбувається по всій кон'югованій системі:



Незважаючи на те що бензильні і алільні радикали більш стійкі, ніж прості алкільні, усі вони мають високу реакційну здатність і існують тільки як проміжні частинки. Поряд з цим є і довгоживучі вільні радикали: трифенілметил-радикал  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\cdot}{\text{C}}$  зберігається у вільному стані в розчині при кімнатній температурі тривалий час.

Вільні радикали мають магнітний момент і є парамагнітними частинками завдяки присутньому неспареному електрону. Цю властивість використовують для їх виявлення. Метод, побудований на вимірюванні магнітних властивостей неспарених електронів, отримав назву «електронний парамагнітний резонанс» (ЕПР). Цей метод аналогічний ядерному магнітному резонансу, тільки замість ядерного спіну в ньому фіксують спін електрона.

## Глава 9

# АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ

*Аліфатичними вуглеводнями називають органічні сполуки, молекули яких складаються тільки з атомів Карбону і Гідрогену, що утворюють відкритий (незамкнений) вуглецевий ланцюг.*

За мірою насиченості вуглець-вуглецевих зв'язків їх поділяють на *алкани* (насичені вуглеводні), *алкени* (вуглеводні з подвійним зв'язком), *алкадієни* (з двома подвійними зв'язками), *алкіни* (з потрійним зв'язком).



## АЛКАНИ

*Алканами називають аліфатичні вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону зв'язані простими ковалентними  $\sigma$ -зв'язками.*

Алкани також називають *насиченими вуглеводнями*. Раніше ці сполуки іменувалися *парафінами* (від лат. *parum affinitas* — позбавлені спорідненості), що вказує на їхню порівняно низьку реакційну здатність.

Загальна формула алканів  $C_nH_{2n+2}$ .

Алкани утворюють *гомологічний ряд*, родоначальником якого є метан (табл. 9.1). Кожний гомолог цього ряду відрізняється від наступного на ланку  $CH_2$  (*гомологічна різниця*).

Починаючи з вуглеводню  $C_4H_{10}$ , алкани можуть мати як нерозгалужений, так і розгалужений вуглецевий ланцюг. Алкани з нерозгалуженим ланцюгом атомів Карбону називають *нормальними*, або *n-алканами*.

### 9.1. БУДОВА АЛКАНІВ

Усі атоми Карбону в алканах знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації і мають тетраедричну конфігурацію (див. с. 40, 41). Валентні кути між зв'язками дорівнюють  $109^\circ 28'$  (тетраедричний кут). Якщо атом Карбону зв'язаний з чотирма різними замісниками, то кути трохи відхиляються від тетраедричного. Відстань між атомами Карбону в алканах складає 0,154 нм, а між атомами Карбону і Гідрогену — 0,110 нм (рис. 9.1).

Представники гомологічного ряду алканів

Таблиця 9.1

Структурна формула	Брутто-формула	Кількість атомів Карбону	Назва
$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4$	1	Метан
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6$	2	Етан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8$	3	Пропан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	4	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	5	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	6	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	7	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	8	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	9	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	10	Декан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	11	Ундекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	12	Додекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	13	Тридекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	14	Тетрадекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	15	Пентадекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	20	Ейкозан

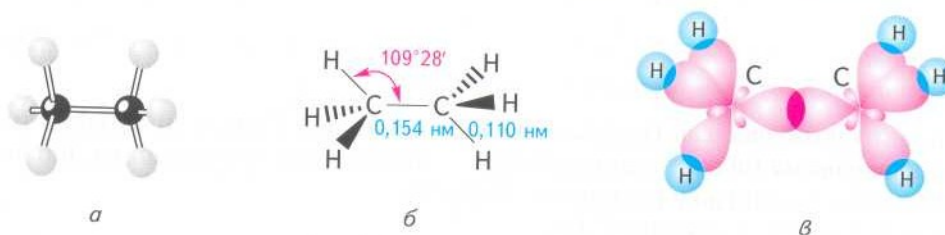


Рис. 9.1. Будова молекули етану:

*a* — кулестрижнева модель; *б* — геометрія молекули; *в* —  $\sigma$ -зв'язки

Навколо вуглець-вуглецевих зв'язків відбувається вільне обертання, у результаті якого молекула може приймати різні просторові форми — конформації (рис. 9.2).

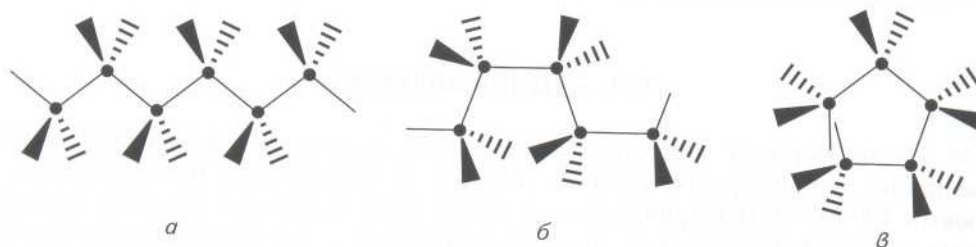


Рис. 9.2. Конформації алканів:

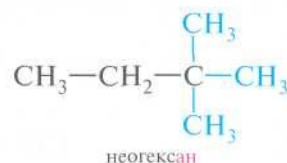
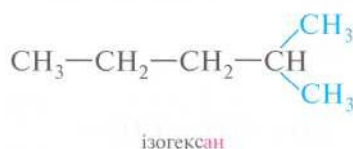
*a* — зигзагоподібна; *б* — нерегулярна; *в* — клішнєподібна

На підставі даних рентгеноструктурного аналізу встановлено, що алкани нормальної (нерозгалуженої) будови в кристалічному стані мають зигзагоподібну конформацію. Така будова для молекули найбільш вигідна, оскільки в цьому разі всі атоми Карбону відносно один одного перебувають у загальмованій антибутановій конформації. При розгалуженій будові вуглецевого ланцюга конформація може змінюватися.

## 9.2. НОМЕНКЛАТУРА

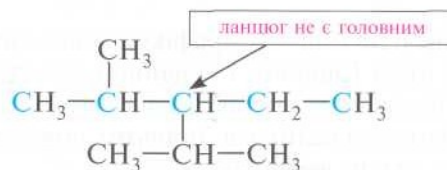
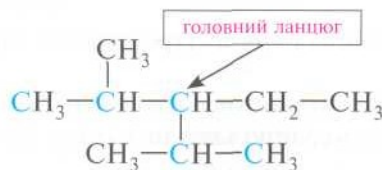
Перші чотири представники гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви — метан, етан, пропан, бутан. Назва наступних вуглеводнів з нормальним вуглецевим ланцюгом утворюється від назви грецького числівника, яка вказує кількість атомів Карбону в молекулі, з додаванням суфікса **-ан**: пентан, гексан тощо (див. табл. 9.1).

У назвах алканів з розгалуженим ланцюгом, в яких дві метильні групи знаходяться на одному кінці вуглецевого ланцюга, що не має інших відгалужень, використовується префікс **ізо-**, якщо ж на кінці вуглецевого ланцюга є три метильні групи, у назву алкана вводиться префікс **нео-**:

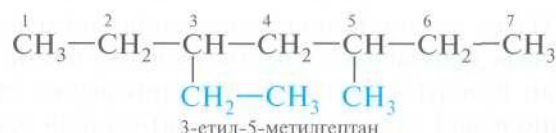
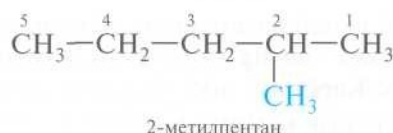


Назви алканів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом складають за **замісничковою номенклатурою IUPAC**:

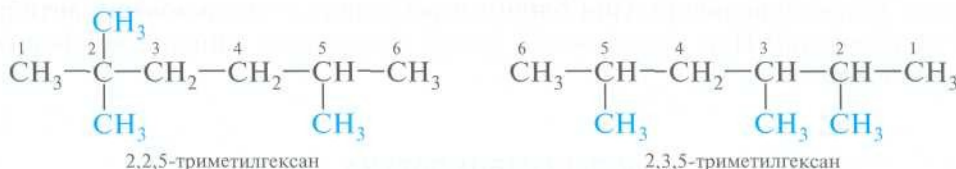
1. За основу приймають назву вуглеводню, якому відповідає найдовший нерозгалужений вуглецевий ланцюг (**головний вуглецевий ланцюг**). Якщо у вуглеводні є кілька ланцюгів однакової довжини, то головним з них вважається той, що має найбільшу кількість розгалужень:



2. Нумерують атоми Карбону головного ланцюга з того кінця, до якого ближче розташований замісник. Якщо в молекулі алкану замісники розміщені на рівній відстані від обох кінців, то нумерацію починають з того кінця, до якого ближче знаходиться замісник з назвою, що стоїть за алфавітним порядком раніше:



Якщо ж на однаковій відстані від обох кінців головного ланцюга розташовані ідентичні замісники, але з одного боку кількість розгалужень більша, ніж з іншого, нумерацію починають з того кінця, де більша кількість замісників:



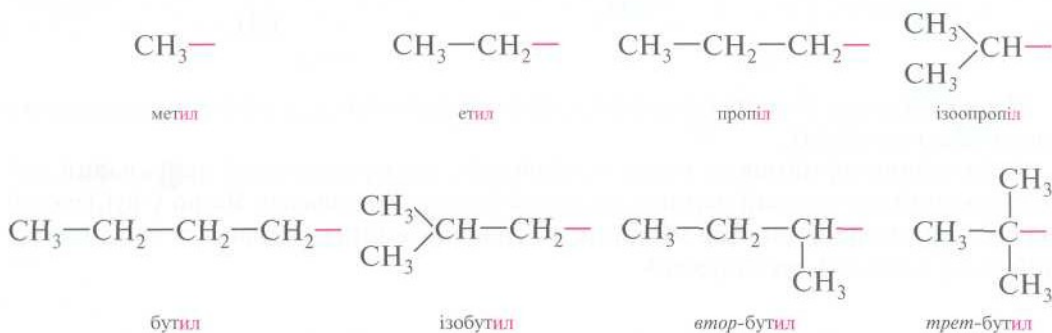
3. Складають назву сполуки в цілому, дотримуючись певних правил:

а) спочатку перелічують за алфавітним порядком назви замісників, указуючи цифровий локант, який відповідає положенню кожного замісника в головному вуглецевому ланцюзі. Якщо вуглеводень містить кілька однакових замісників, то їх кількість позначають множними префіксами *ди-* (*di-*), *три-*, *тетра-* і так далі, а положення кожного з них у головному ланцюзі — зазвичай цифрами;

б) потім називають вуглеводень, якому відповідає головний вуглецевий ланцюг у сполученні, що розглядається.

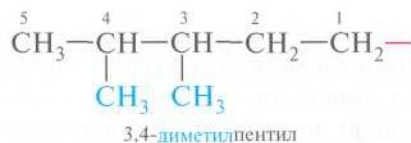
Замісниками при головному вуглецевому ланцюзі в алканах є одновалентні залишки алканів, так звані *алкільні групи*, або *алкільні радикали*; їх позначають Alk або R. Назви алкільних груп утворюють з назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ил (-il)*.

Найчастіше зустрічаються *алкільні радикали*:



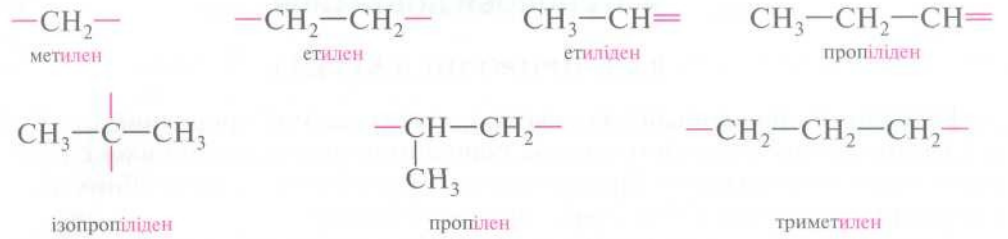
У наведених назвах префікси *втор-* (вторинний) і *трет-* (третинний) характеризують атом Карбону з вільною валентністю.

Для назви складних розгалужених радикалів використовують нумерацію вуглецевого ланцюга радикала, причому починають нумерацію завжди з атома Карбону, який має вільну валентність:

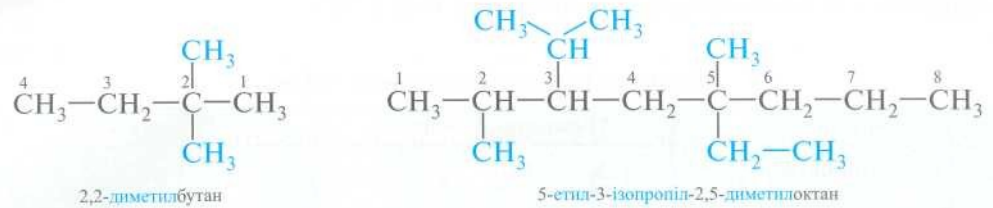


Назви залишків молекул алканів, які мають дві вільні валентності, утворюють від назв відповідних алканів шляхом заміни суфікса *-ан* на *-илен (-ilen)* (якщо вільні валентності знаходяться при різних атомах Карбону) або *-иліден (-iliden)* (якщо вільні валентності знаходяться біля одного і того ж атома Карбону):



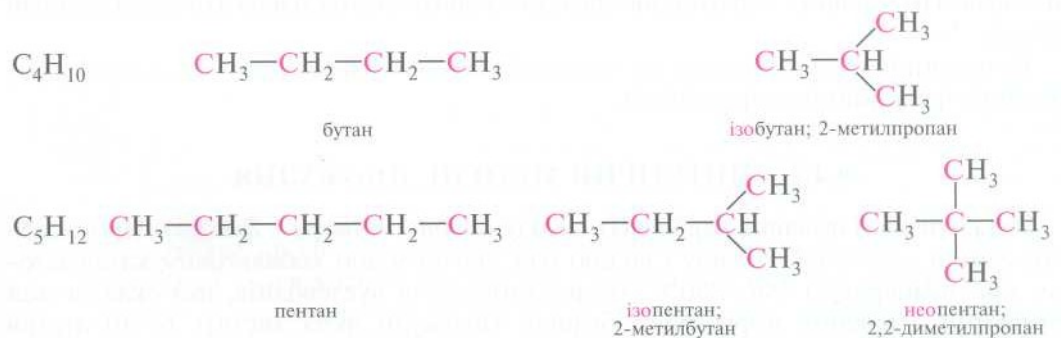


Зважаючи на розглянуті правила складання назв алканів за замісничовою номенклатурою IUPAC, нижченаведені вуглеводні слід називати таким чином:



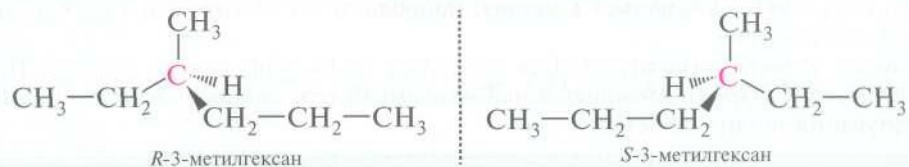
### 9.3. ІЗОМЕРІЯ

Для алканів характерна структурна та оптична ізомерії. *Структурна ізомерія* алканів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (*ізомерія ланцюга*). Вона характерна для бутану і наступних гомологів ряду алканів:



Зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі алкана кількість структурних ізомерів значно зростає. Так, гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  має п'ять ізомерів, гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  — дев'ять, октан  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  — 18, декан  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  — 75, ейкозан  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  — 366 319.

Для алканів, починаючи з вуглеводню складу  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , можлива *оптична ізомерія*. Так, 3-метилгексан  $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  має асиметричний атом Карбону і існує у вигляді двох енантіомерів (дзеркальних ізомерів):



## 9.4. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

### 9.4.1. ПРИРОДНІ ДЖЕРЕЛА

Головними природними джерелами алканів є нафта і природний газ. Нафта — це складна суміш органічних сполук, основними компонентами якої є нерозгалужені і розгалужені алкани. Природний газ складається з газоподібних алканів — переважно метану (до 95%), етану, пропану і бутану.

Для одержання суміші алканів та інших вуглеводнів нафту піддають *фракційній перегонці*. У результаті перегонки виділяють кілька фракцій (петролейний ефір, бензин, гас, дизельне пальне, мазут), кожна з яких становить суміш вуглеводнів, що киплять у певному інтервалі температур (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

Фракції, які одержують перегонкою нафти

Фракція	Температура кипіння, °С	Суміш алканів
Петролейний ефір	20÷60	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub>
Бензин	60÷180	C <sub>6</sub> —C <sub>10</sub>
Гас	180÷230	C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub>
Дизельне пальне	230÷300	C <sub>13</sub> —C <sub>17</sub>
Мазут	вище 300	C <sub>18</sub> і вище

З мазуту перегонкою під вакуумом або з водяною парою добувають *солярове масло* (вуглеводні складу C<sub>18</sub>—C<sub>25</sub>), *мастила* (вуглеводні складу C<sub>28</sub>—C<sub>38</sub>), *вазелін і парафін*. Подальшою перегонкою фракцій нафти можна одержати індивідуальні алкани.

Природний газ розділяють на складові компоненти шляхом зрідження з подальшою фракційною перегонкою.

### 9.4.2. СИНТЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

**Каталітичне гідрування карбон(II) оксиду (синтез Фішера—Тропша).** Пропускаючи суміші карбон(II) оксиду і водню над залізним або кобальтовим каталізатором при температурі 180—300°C, одержують суміш вуглеводнів, яка складається переважно з алканів нормальної будови, молекули яких містять 6—10 атомів Карбону:



#### Природні джерела метану

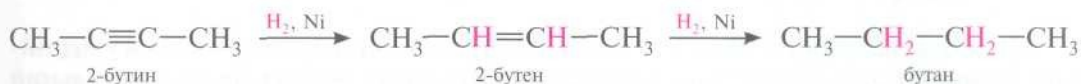
Завдяки бактеріям «метаногенам», що розкладають рослинні і тваринні залишки без доступу кисню, щорічно на нашій планеті виділяється приблизно 2 млрд тонн метану. Так, болотний газ на 99% складається з метану, природний газ містить близько 95%, попутні гази — 75—85% метану.

Величезні кількості метану входять до складу атмосфери важких планет (Нептуна, Урана, Юпітера, Сатурна). Можливо в майбутньому будуть здійснені фантастичні проекти транспортування метану на Землю.



Синтез Фішера—Тропша застосовують у промисловості для одержання синтетичного бензину та окремих вуглеводнів.

**Каталітичне гідрування алкенів і алкінів.** Реакція перебігає за нормальних умов у присутності каталізаторів Pt, Pd або Ni:



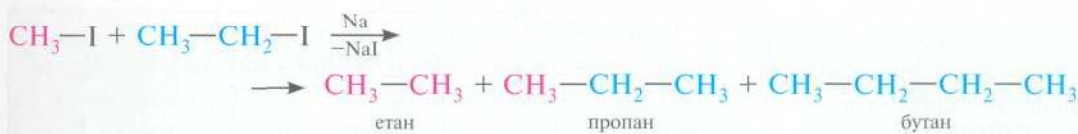
**Взаємодія галогеналканів з металічним натрієм.** Метод відомий як *реакція Вюрца* (1855) полягає в обробці галогеналканів (переважно йодидів і бромідів) надлишком натрію:



Реакція проходить через стадію утворення металорганічних сполук:

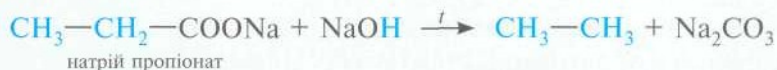


Якщо як вихідні речовини використовують два різних галогеналкани, то в результаті реакції утворюється суміш трьох вуглеводнів:



Замість натрію в цій реакції можуть бути використані й інші метали (Zn, Mg, Li). Найлегше реакція Вюрца проходить з первинними йодалканами, важче з бром- і хлоралканами. Вторинні і третинні галогенопохідні вуглеводнів в умовах реакції Вюрца практично не утворюють алканів. У цьому випадку утворюються переважно алкени. Реакція рідко використовується в синтетичних цілях через наявність побічних процесів (елімінування, перегрупування).

**Сплавлення солей карбонових кислот з лугами.** Як вихідні речовини зазвичай використовують солі карбонових кислот з лужними або лужноземельними металами і натрій або барій гідроксиди з додаванням натронного вапна. При сплавленні утворюється алкан, що має на один атом Карбону менше, ніж у вихідній кислоті:



**Взаємодія металорганічних сполук з водою.** При дії води на металорганічні сполуки Літію, Натрію, Магнію або Цинку розривається зв'язок метал—Карбон з утворенням вуглеводнів:



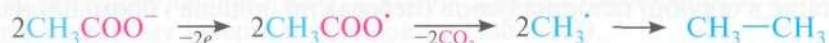
Дією води на алюміній карбід добувають метан:



**Електроліз водних розчинів солей карбонових кислот.** Частіше використовують натрієві і калієві солі карбонових кислот:



На аноді ацетат-іон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  віддає один електрон, перетворюючись у нестійкий вільний радикал, який розпадається на карбон(IV) оксид і вільний метильний радикал. Метильні радикали димеризуються з утворенням етану:



На катоді утворюються водень і гідроксид відповідного лужного металу.

### 9.5. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов чотири перших представники гомологічного ряду алканів — газоподібні речовини; нормальні алкани, які містять від 5 до 17 атомів Карбону, — рідини, наступні гомологи — тверді речовини (табл. 9.3).

Таблиця 9.3

Фізичні характеристики деяких алканів

Формула	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_4$	Метан	-182,6	-161,6
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	Етан	-183,3	-88,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	-187,1	-42,2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Бутан	-138,4	-0,5
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	2-Метилпропан	-159,6	-11,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Пентан	-129,7	36,1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Метилбутан	-159,9	27,8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,2-Диметилпропан	-16,6	9,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Гексан	-94,0	68,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Гептан	-90,5	98,4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Декан	-29,7	174,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	Пентадекан	10	270,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	Ейкозан	36,4	345,1

У гомологічному ряду алканів у міру збільшення молекулярної маси зростають температури плавлення і кипіння. Температури кипіння ізомерів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом більш низькі порівняно з алканами нормальної будови. Газоподібні і тверді алкани не мають запаху, рідкі — мають характерний «бензиновий» запах. Усі алкани легші за воду і практично не розчиняються в ній. Але вони добре розчиняються в неполярних розчинниках — діетиловому етері, те-

трахлорометані, бензені та інших, причому зі збільшенням молекулярної маси розчинність зменшується.

## 9.6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов алкани є малореакційноздатними сполуками. Вони стійкі до дії кислот, лугів і окисників. Інертність алканів використовують на практиці. Концентровану сульфатну кислоту і луги застосовують для очищення нафтопродуктів. Лужні метали, для запобігання контакту з киснем і вологою повітря, зберігають під шаром інертного розчинника (гас). Хімічна інертність алканів зумовлена високою міцністю  $\sigma$ -зв'язків C—C і C—H (див. розд. 3.2.3). Через незначну різницю в електронегативності  $sp^3$ -гібридизованого атома Карбону (2,5) і атома Гідрогену (2,1)  $\sigma$ -зв'язки C—C і C—H в алканах практично не полярні і тому не схильні до гетеролітичного розриву, але здатні розщеплюватися гомолітично з утворенням вільних радикалів. Незважаючи на те що зв'язок C—C слабший, ніж зв'язок C—H, останній розривається з більшою легкістю, тому що більш доступний для атаки реагентом. Хімічні перетворення алканів супроводжуються гомолітичним розщепленням зв'язків C—H з наступним заміщенням атома Гідрогену іншими атомами або групами, тобто для них характерні реакції заміщення, які відбуваються за радикальним механізмом ( $S_R$ ). При високих температурах може спостерігатися гомолітичний розрив зв'язків C—C.



Шарль Адольф ВЮРЦ  
(1817—1884)

Французький хімік. Закінчив медичний факультет Страсбурзького університету (1839). Вивчав хімію в лабораторії Ю. Лібіха в Гісенському університеті (1842). Професор Паризького університету з 1875 року.

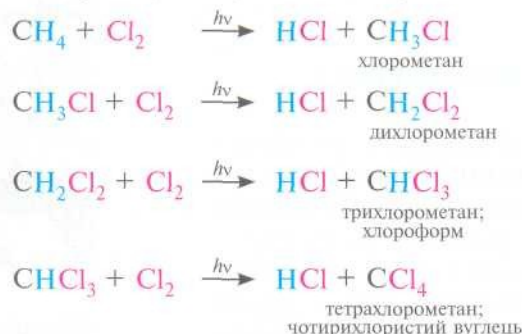
Наукові роботи проводив у галузі органічної і неорганічної хімії. Одержав ціанурову кислоту, ізоціанові естери. Відкрив (1849) алкіламіни, синтезував метиламін і етиламін. Розробив (1855) метод синтезу парафінових вуглеводнів при взаємодії алкілгалогенідів з металічним натрієм (реакція Вюрца). Синтезував етиленгліколь (1856), молочну кислоту (1865), етиленхлоргидрин, етиленоксид (1859), фенол, етаноламіни, холін (1867), нейрин (1869). Одночасно з О. П. Бородінім здійснив альдольну конденсацію (1872). Провів (1872) кротонову конденсацію оцтового альдегіду.

Був прекрасним лектором. На його честь названий мінерал вюрцит.

### 9.6.1. РЕАКЦІЇ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ( $S_R$ )

**Галогенування.** Алкани легко реагують з галогенами (крім йоду), утворюючи суміші моно- і полігалогеналканів. За реакційною здатністю в реакціях з алканами галогени розташовуються в ряд:  $F_2 > Cl_2 > Br_2$ . Пряме флуорування алканів є важко контрольованою екзотермічною реакцією. Енергія, яка виділяється при заміщенні атома Гідрогену на атом Флуору, перевищує енергію дисоціації зв'язку C—C. При флуоруванні алканів поряд із заміщенням атомів Гідрогену Флуором відбувається розрив вуглець-вуглецевих зв'язків, унаслідок чого утворюється складна суміш флуоралканів. Саме тому пряме флуорування алканів має обмежене застосування.

Менш екзотермічна реакція алканів із хлором. Вона перебігає в умовах фотохімічного (при УФ-опроміненні) або термічного (300°C) процесу. При взаємодії метану з хлором атоми Гідрогену поступово заміщуються на атоми Хлору:



Реакція проходить за ланцюговим вільнорадикальним механізмом, який було вивчено радянським ученим Миколою Миколайовичем Семеновим.

У ланцюговому процесі виділяють три стадії: *ініціювання*, *зростання ланцюга*, *обрив ланцюга*.

**Ініціювання.** Під дією енергії квантів світла ( $h\nu$ ) або нагрівання молекула хлору активується і зазнає гомолітичного розриву зв'язку з утворенням двох вільних радикалів:



**Зростання ланцюга.** Вільні радикали хлору атакують зв'язок С—Н у молекулі метану, відриваючи при цьому атом Гідрогену з утворенням хлороводню HCl і вільного метильного радикала  $\text{CH}_3\cdot$ :

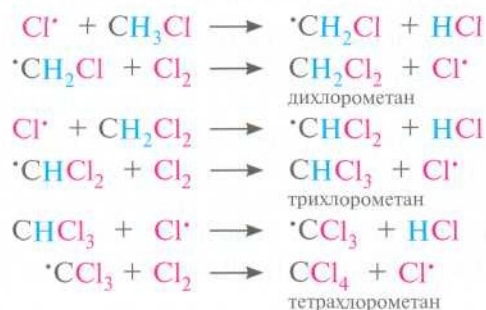


Метильний радикал, у свою чергу, атакує молекулу хлору, відриває атом галогену і утворює хлорометан  $\text{CH}_3\text{Cl}$  та вільний радикал хлору:



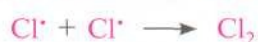
Утворений радикал хлору повторює цикл зазначених перетворень, тобто відбувається ланцюговий процес, в якому атом Хлору, витрачений на попередній стадії зростання ланцюга, сприяє вивільненню нового радикала хлору на наступній стадії.

Таким чином утворюється суміш моно-, ди-, три- і тетрахлоропохідних метану:



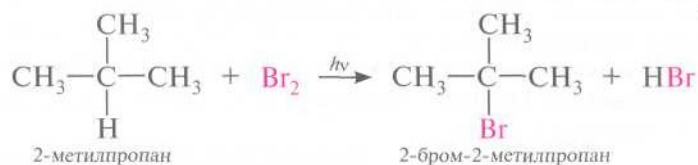
Ланцюговий процес припиняється лише після зникнення всіх вільних радикалів, що утворюються в ході реакції.

**Обрив ланцюга.** Унаслідок рекомбінації (димеризації) вільних радикалів відбувається обрив ланцюга:



Аналогічно проходить реакція бромовання метану, проте вона значно менш екзотермічна, ніж реакції флуорювання і хлорування.

Слід зазначити, що заміщення атома Гідрогену на атом галогену в алканах відбувається здебільшого *регіоселективно* (вибірково): у першу чергу заміщується атом Гідрогену при третинному атомі Карбону, потім — при вторинному і в останню чергу — при первинному. При бромованні 2-метилпропану утворюється продукт заміщення біля третинного атома Карбону:



Така послідовність заміщення зумовлена стійкістю вільних радикалів, що утворюються. Чим стійкіший вільний радикал, тим легше він утворюється. Оскільки третинні алкільні радикали стабільніші, ніж вторинні, а тим більше — за первинні (див. с. 123), реакційна здатність зв'язків С—Н при галогенуванні алканів збільшується в ряду: *первинний < вторинний < третинний атом Карбону*. Проте ця закономірність не завжди витримується. Регіоселективність галогенування залежить також від активності реагенту (атома галогену) і температури. Чим активніший реагент, тим нижча селективність реакції. Отже, в алканів реакція бромовання більш селективна, ніж хлорування. Регіоселективність галогенування алканів зростає при зниженні температури.

Радикальне йодування алканів ендотермічне і внаслідок низької реакційної активності I<sup>•</sup> проходить важко. Реакція оборотна, тому що йодоводень HI, який утворюється, відновлює алкілйодид.

**Сульфохлорування.** Під дією сульфур(IV) оксиду і хлору в умовах УФ-опромінювання алкани утворюють алкансульфонілхлориди (хлорангідриди алкансульфонових кислот).



**Микола Миколайович СЕМЕНОВ**  
(1896—1986)

Радянський фізик і фізико-хімік. Закінчив Петроградський університет (1917). Відкрив (1927) новий тип хімічних процесів — розгалужені ланцюгові реакції, теорію яких уперше сформулював у 1930—1934 роках. Установив механізм ланцюгових реакцій. Виконав (1950—1960) цикл робіт у сфері гомогенного і гетерогенного каталізу.

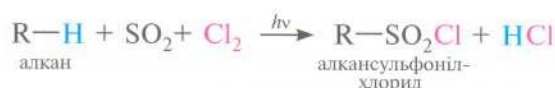
Лауреат Державної премії СРСР (1941, 1949), Нобелівської премії (1956, разом із С. Н. Хіншелвудом), Ленінської премії (1976).



**Михайло Іванович КОНОВАЛОВ**  
(1858—1906)

Російський хімік-органік. Учень В. В. Марковникова. Закінчив Московський університет (1884). Професор Київського політехнічного університету з 1899 року, потім ректор (1902—1904).

Основні наукові праці присвячені вивченню дії нітратної кислоти на органічні сполуки. Вивчив нітруючу дію розведеної нітратної кислоти на аліфатичні (реакція Коновалова), аlicyclic і жирноароматичні вуглеводні. Своєю реакцією він, за словами М. Д. Зелінського, «оживив хімічних мерців», якими в той час вважали парафінові вуглеводні. Розробив методи одержання оксимів, альдегідів, кетонів та спиртів на основі нітросполук жирного ряду.



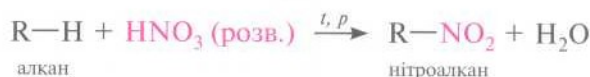
Як і у випадку галогенування, реакція сульфохлорування алканів проходить за ланцюговим радикальним механізмом ( $S_R$ ):



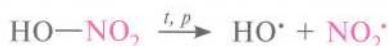
У результаті реакції утворюється суміш первинних і вторинних алкансульфонілхлоридів. Третинні сульфонілхлориди не утворюються, мабуть, унаслідок просторових перешкод.

Реакція сульфохлорування має важливе значення у виробництві синтетичних мийних засобів.

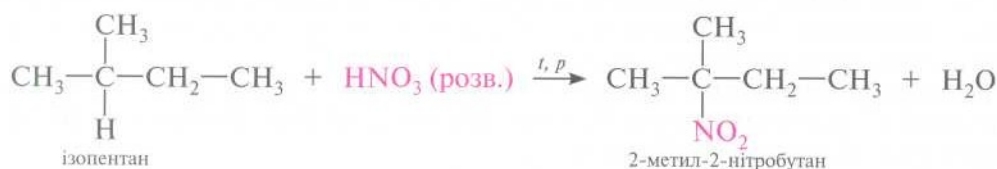
**Нітрування.** Рідкофазове нітрування алканів, назване *реакцією Коновалова* (1888), здійснюється з використанням розведеної нітратної кислоти (концентрація 10—20 %-ва) при температурі 110—140 °С, нормальному або підвищеному тиску:



Реакція перебігає за вільнорадикальним механізмом:



Нітрування алканів характеризується високою регіоселективністю:

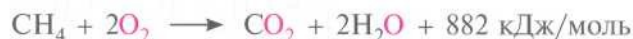


Концентрована нітратна кислота в звичайних умовах не взаємодіє з алканами; при нагріванні вона діє головним чином як окисник.



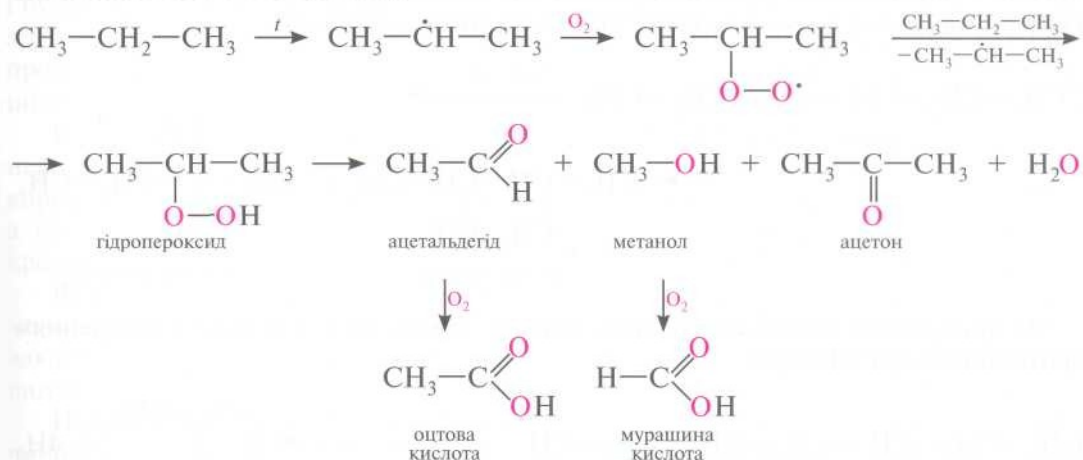
## 9.6.2. ОКИСНЕННЯ АЛКАНІВ

У надлишку кисню або на повітрі алкани згорають з утворенням карбон(IV) оксиду і води з виділенням великої кількості теплоти:



Окиснення алканів киснем повітря в присутності каталізатора (солей Мангану, Хрому, Плюмбуму тощо) при температурі 150–200°C приводить до утворення суміші продуктів, яка складається в основному з карбонових кислот з різною довжиною вуглецевого ланцюга, альдегідів, кетонів і спиртів. Реакція перебігає за радикальним механізмом і супроводжується розривом вуглець-вуглецевих зв'язків. Як проміжні продукти окиснення утворюються органічні гідропероксиди.

Схема окиснення пропану:



Реакція окиснення використовується в промисловості для одержання метанолу, формальдегіду, ацетальдегіду та оцтової кислоти з пропану і бутану, а також вищих жирних кислот з алканів з довжиною ланцюга більше 25 атомів Карбону.

## 9.6.3. КРЕКІНГ АЛКАНІВ

**Крекінг** — процес термічного розщеплення алканів. Під дією високих температур алкани розкладаються з розривом зв'язків С—С і С—Н. Одночасно проходять процеси дегідрування, ізомеризації і циклізації. Початкова температура розпаду алканів залежить від їх будови і молекулярної маси: чим більша молекулярна маса вуглеводню, тим легше він розщеплюється при нагріванні. Розрізняють *термічний крекінг* і *каталітичний крекінг*. Термічний крекінг проводять при температурі 800°C і вище, каталітичний — при температурі 450–550°C в присутності алюмосилікатних каталізаторів (алюміній оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на силікагелі  $\text{SiO}_2$ ).

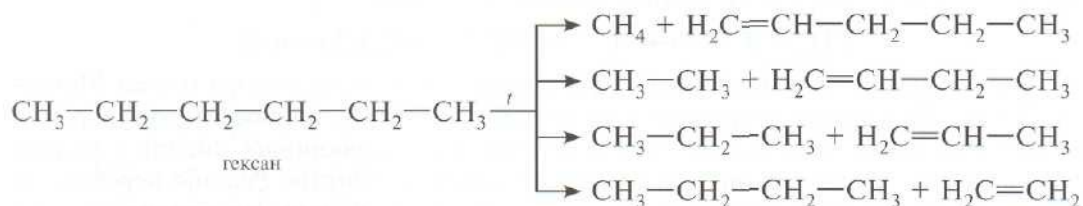
Найстійкіший до термічного розкладу метан. В інтервалі температур 1400–1500°C він піддається розпаду з утворенням ацетилену:



Етан розкладається при нижчих температурах:



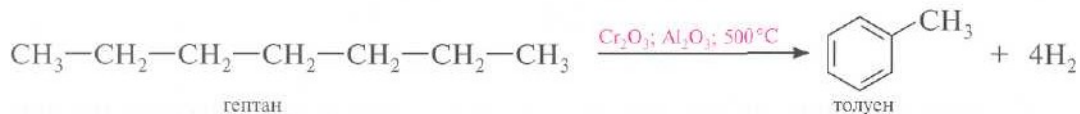
Вищі алкани в умовах термічного крекінгу розкладаються з утворенням складної суміші нижчих алканів і алкенів. Розрив вуглецевого ланцюга молекули може відбуватися в будь-якому положенні:



Термічний крекінг проходить за радикальним механізмом. При каталітичному крекінгу розщеплення вуглець-вуглецевого зв'язку супроводжується переважно ізомеризацією *n*-алканів в алкани з розгалуженим ланцюгом:



У присутності каталізатора вищі алкани здатні до циклізації з утворенням ароматичних вуглеводнів:



Каталітичний крекінг відбувається за іонним механізмом.

Крекінг-процес має важливе промислове значення і широко використовується для одержання високооктанових бензинів, ненасичених і ароматичних вуглеводнів.

## 9.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКАНІВ

Хімічні методи для ідентифікації алканів не застосовують. Алкани ідентифікують за фізичними константами (температурами кипіння і плавлення, показником заломлення, питомим обертянням для оптично активних речовин тощо) і спектральними характеристиками.

Алкани поглинають УФ-випромінювання в ділянці менше 200 нм, тому рідкі алкани використовують як розчинники для вимірювання електронних спектрів інших речовин. Для ІЧ-спектрів алканів характерні смуги поглинання в ділянці 3000—2850 см<sup>-1</sup>, які відповідають валентним коливанням зв'язків С—Н, і в ділянці 1470—1370 см<sup>-1</sup>, що характеризують деформаційні коливання зв'язків С—Н.

У ПМР-спектрах алканів різні за розташуванням протони мають близькі значення хімічних зсувів (0,5—2 млн<sup>-1</sup>), що ускладнює інтерпретацію ПМР-спектрів.

За останній час досягнуто великі успіхи при ідентифікації алканів методом мас-спектрометрії.

### 9.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Метан**  $\text{CH}_4$ . Безбарвний газ (н. у.), який не має запаху, малорозчинний у воді. Метан є основною складовою частиною природного газу. Він широко використовується як промислове і побутове паливо, а також служить важливою сировиною для хімічної промисловості. З метану добувають ацетилен, метиловий спирт, формальдегід, хлороформ, тетрахлорометан, газів сажу та інші речовини.

**Етан**  $\text{C}_2\text{H}_6$ , **пропан**  $\text{C}_3\text{H}_8$ , **бутан**  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Безбарвні гази (н. у.), без запаху. Пропан і бутан легко зріджуються, що дозволяє вживати їх у побуті як паливо (балонний зріджений газ). Ці алкани, подібно до метану, широко використовують у хімічній промисловості як сировину для виробництва етилену, пропілену, бутадієну та інших речовин, що мають важливе практичне значення.

**Вазелінове масло**. Безбарвна масляниста рідина, без запаху і смаку, практично нерозчинна у воді. За хімічною структурою — суміш алканів складу  $\text{C}_1$ — $\text{C}_{15}$ . Використовують у медицині як проносний засіб, у фармації — при виготовленні ліків, а також у парфюмерно-косметичній промисловості як компонент косметичних кремів і мазей.

**Вазелін**. Безбарвна або світло-жовтого кольору однорідна речовина, практично нерозчинна у воді. У хімічному відношенні становить суміш рідких і твердих алканів складу  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{25}$ . Вазелін широко застосовують у фармації як основу для виготовлення мазей.

**Петролейний ефір**. Суміш рідких насичених аліфатичних вуглеводнів, головним чином розгалуженої будови складу  $\text{C}_5$ — $\text{C}_6$ . Одержують шляхом відгонки легких фракцій бензину. Використовують як розчинник смол, жирів, ефірних олій та інших неполярних речовин.

**Парафін**. Біла тверда дрібнокристалічна маса, без запаху і смаку, злегка жирна на дотик, нерозчинна у воді. Температура плавлення  $45$ — $65^\circ\text{C}$ . Парафін складається із суміші твердих алканів складу  $\text{C}_{19}$ — $\text{C}_{35}$ . Застосовують у фармації як основу для виготовлення мазей. У зв'язку з великою теплоємністю і низькою теплопровідністю парафін використовують у медицині для лікування теплом (парафінотерапія).

**Озокерит (гірський віск)**. Тверда воскоподібна маса чорного кольору. Температура плавлення близько  $80^\circ\text{C}$ . Вископна речовина нафтового походження. За хімічною структурою — це суміш вищих алканів і алкенів, смол і мінеральних масел. Як і парафін, озокерит застосовують у медицині для лікування теплом при невралгіях, невритах, плекситах та інших захворюваннях.

## Глава 10

### АЛКЕНИ

*Аленами* називають аліфатичні вуглеводні, які містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

Загальна формула алкенів  $C_nH_{2n}$ .

Родоначальником гомологічного ряду алкенів є етилен (табл. 10.1), що обумовило ще одну їхню назву «*етиленові вуглеводні*». Збереглася також історично сформована назва «*олефіни*» (маслоутворюючі), оскільки нижчі гомологи цієї групи сполук при взаємодії з хлором або бромом утворюють маслянисті рідини.

Таблиця 10.1

Представники гомологічного ряду алкенів

Сполука	Назва за номенклатурою	
	систематичною	тривіальною
$H_2C=CH_2$	Етен	Етилен
$H_2C=CH-CH_3$	Пропен	Пропілен
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	1-Бутен	$\alpha$ -Бутілен
$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-Бутен	$\beta$ -Бутілен
$H_2C=C(CH_3)-CH_3$	2-Метилпропен	Ізобутілен
$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1-Пентен	$\alpha$ -Амілен
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	2-Пентен	$\beta$ -Амілен

#### 10.1. НОМЕНКЛАТУРА

За правилами IUPAC назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ен* з указівкою положення подвійного зв'язку в ланцюзі атомів Карбону (див. табл. 10.1).



етен



пропен



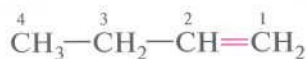
2-бутен

При складанні назв алкенів за замісничковою номенклатурою IUPAC користуються такими правилами:

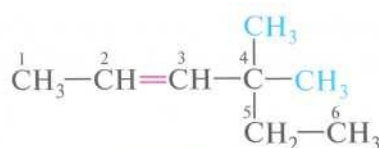
1. Вибирають найдовший вуглецевий ланцюг, що включає подвійний зв'язок (головний вуглецевий ланцюг).

2. Атоми Карбону головного ланцюга нумерують, починаючи з того кінця ланцюга, до якого ближче розташований подвійний зв'язок.

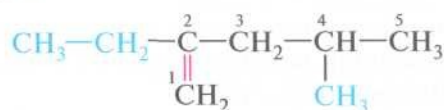
3. Складають назву алкену, перелічуючи спочатку за алфавітним порядком вуглеводневі замісники з указівкою їхнього положення в головному ланцюзі, потім називають вуглеводень, якому відповідає головний вуглецевий ланцюг. Перед назвою вуглеводню через дефіс ставлять цифру (*локант*), яка вказує положення подвійного зв'язку (номер першого з двох атомів Карбону, що утворюють подвійний зв'язок).



1-бутен



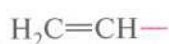
4,4-диметил-2-гексен



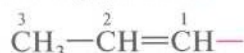
2-етил-4-метил-1-пентен

Для нижчих членів гомологічного ряду алкенів застосовують також тривіальні назви — *етилен*, *пропілен*, *бутилен* і так далі (див. табл. 10.1), причому назві першого представника — *етилен* — правилами IUPAC надається перевага над назвою *етен*.

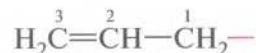
Назва одновалентних вуглеводневих радикалів, утворених з алкенів, складають шляхом додавання до назви алкена суфікса *-іл*:



етеніл

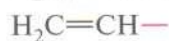


1-пропеніл

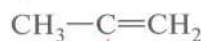


2-пропеніл

Деякі радикали мають також тривіальні назви:



вініл



ізопропеніл

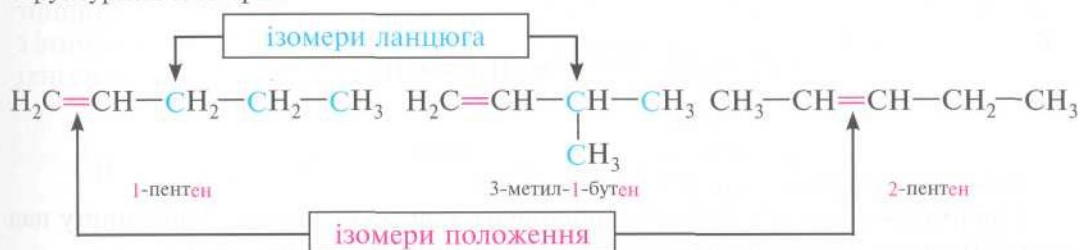


аліл

## 10.2. ІЗОМЕРІЯ

Для алкенів характерна структурна та геометрична ізомерія.

*Структурна ізомерія* алкенів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням подвійного зв'язку при одному і тому ж вуглецевому скелеті (*ізомерія положення*). Такий вид ізомерії можливий, починаючи з бутену  $\text{C}_4\text{H}_8$ , який може існувати у вигляді трьох структурних ізомерів:



Крім цього, у ряду алкенів має місце *геометрична*, або так звана *цис-транс-ізомерія*, що зумовлено різним розташуванням атомів або груп у просторі відносно площини подвійного зв'язку (див. с. 82). Так, 2-бутен може існувати у вигляді двох просторових ізомерів — *цис-* (два однакові замісники при атомах Карбону подвійного зв'язку розташовані з одного боку від площини  $\pi$ -зв'язку) і *транс-* (два однакові замісники розташовані з різних боків відносно площини  $\pi$ -зв'язку):



Якщо біля атомів Карбону, зв'язаних подвійним зв'язком, є три або чотири різні замісники, використовують *E,Z*-систему позначень конфігурації геометричних ізомерів (див. с. 83):



Як бачимо, 4-етил-3-метил-3-гептен може мати *Z-конфігурацію* (старші замісники при атомах Карбону з подвійним зв'язком розташовані по один бік відносно площини  $\pi$ -зв'язку) та *E-конфігурацію* (старші замісники розташовані по різні боки щодо площини  $\pi$ -зв'язку).

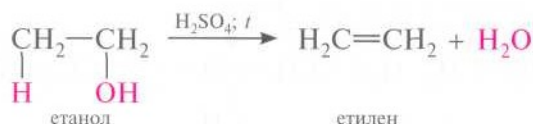
*E,Z*-Система більш універсальна і використовується для позначення геометричних ізомерів з різним набором замісників.

### 10.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У невеликих кількостях алкени зустрічаються в деяких родовищах нафти і природного газу, звідки можуть виділятися в чистому вигляді. Як зазначалося раніше (див. розд. 9.6.3), алкени утворюються також при термічному крекінгу вищих алканів.

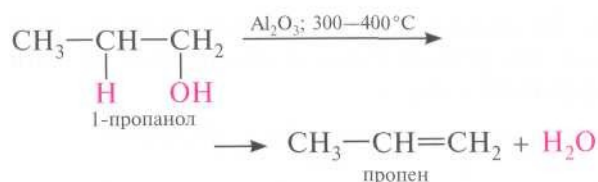
Більшість методів синтезу побудовані на елімінуванні (відщепленні) атомів або атомних груп від молекул алканів, галогеналканів і спиртів.

**Дегідратація насичених спиртів.** Насичені спирти при нагріванні із сильними мінеральними кислотами — сульфатною або фосфатною — відщеплюють молекулу води і утворюють відповідні алкени:



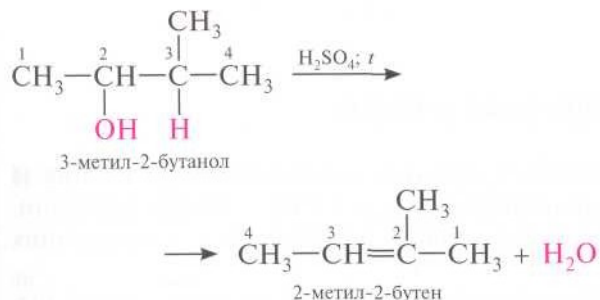
Механізм реакції наведений у розд. 22.1.5.

У промисловості дегідратацію здійснюють при пропусканні парів спирту над каталізатором — алюміній оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурі 300–400°C:

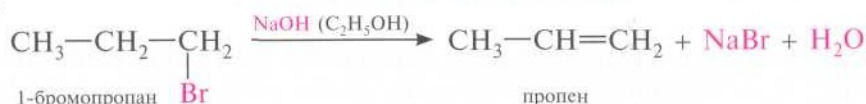


У цій реакції легше відщеплюють воду вторинні й особливо третинні спирти. При цьому, якщо атом Карбону зв'язаний з нерівноцінними між собою атомами Карбону, відщеплення води відбувається переважно таким чином, що разом з гідроксилом відщеплюється атом Гідрогену від менш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону.

Ця закономірність, встановлена 1875 року російським хіміком-органіком Олександром Михайловичем Зайцевим, отримала назву «правило Зайцева» (див. с. 325):

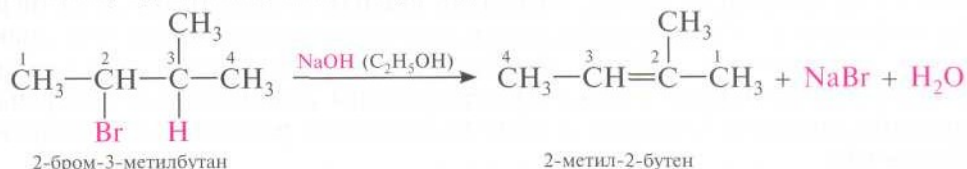


**Дегідрогалогенування моногалогеналканів.** При нагріванні моногалогеналканів зі спиртовим розчином натрій або калій гідроксиду відщепляється галогеноводень і утворюються алкени:



Механізм реакції наведений на с. 254.

Подібно до спиртів порядок відщеплення галогеноводню від вторинних і третинних галогеналканів визначається переважно правилом Зайцева, тобто разом з атомом галогену відщеплюється атом Гідрогену, який перебуває при менш гідрогенізованому сусідньому атомі Карбону:

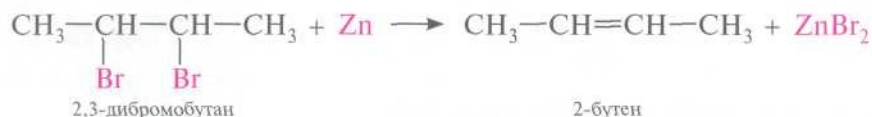


Олександр Михайлович ЗАЙЦЕВ  
(1841—1910)

Російський хімік-органік. Член-кореспондент Петербурзької академії наук з 1885 року. Учень О. М. Бутлерова. Закінчив Казанський університет (1862). Удосконалював свою освіту в лабораторіях А. В. Г. Кольбе і Ш. А. Вюрца (1862—1865). З 1865 року працював у Казанському університеті. Наукові дослідження були спрямовані на розвиток органічного синтезу і теорії хімічної будови Бутлерова. Розробив (1870—1875) цинкорганічні методи синтезу різних класів спиртів («зайцевські спирти»). Сформулював (1875) правило (правило Зайцева). Разом з учнями виконав велику кількість робіт із синтезу та вивчення властивостей багатоатомних спиртів, органічних оксидів, ненасичених кислот, гідроксикислот тощо.

Створив школу хіміків.

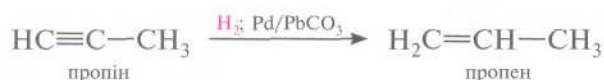
**Дегалогенування дигалогеналканів.** Дигалогеналкани з атомами галогену біля сусідніх атомів Карбону при дії цинку або магнію у водно-спиртовому розчині відщеплюють два атоми галогену, утворюючи алкени:



**Дегідрування алканів (промисловий метод).** При температурі 300—500°C в присутності каталізаторів (тонкоздрібнений нікель, хром(III) оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тощо) алкани відщеплюють водень, утворюючи алкени:



**Селективне гідрування алкінів.** У присутності каталізаторів зі зниженою активністю (Fe, частково дезактивовані, «отруєні» солями важких металів Pd і Pt) алкіни селективно (вибірково) приєднують водень з утворенням алкенів:



#### 10.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Перші чотири представники гомологічного ряду алкенів подібно до алканів за нормальних умов — гази, далі йдуть рідини (C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub>), потім — тверді речовини.

Усі алкени практично нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках.

Температури кипіння алкенів нерозгалуженої будови, як правило, вищі, ніж їх ізомерів з розгалуженим ланцюгом атомів Карбону. *цис*-Ізомери порівняно з *транс*-ізомерами мають звичайно більш високі температури кипіння і більш низькі температури плавлення.

#### 10.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Головною структурною особливістю, що визначає реакційну здатність алкенів, є наявність у їх молекулі подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Атоми Карбону, сполучені подвійним зв'язком, знаходяться в стані *sp*<sup>2</sup>-гібридизації. Подвійний зв'язок (див. с. 44, 45) являє собою поєднання ковалентних σ- і π-зв'язків, з яких π-зв'язок слабший. Електронна густина π-зв'язку розміщена симетрично вище і нижче площини, в якій лежать σ-зв'язки *sp*<sup>2</sup>-гібридизованих атомів Карбону (рис. 10.1).

Завдяки такому розміщенню електрони π-зв'язку легше поляризуються порівняно з електронами σ-зв'язку. Унаслідок високої поляризованості та низької енергії утворення π-зв'язку алкени досить легко вступають у реакції приєднання, що проходять з розривом π-зв'язку. Здебільшого такі реакції перебігають за іонним механізмом і починаються з атаки електрофільним реагентом (електрофільною частинкою) електронів π-зв'язку, а тому їх називають *реакціями електрофільного приєднання* (A<sub>E</sub>).



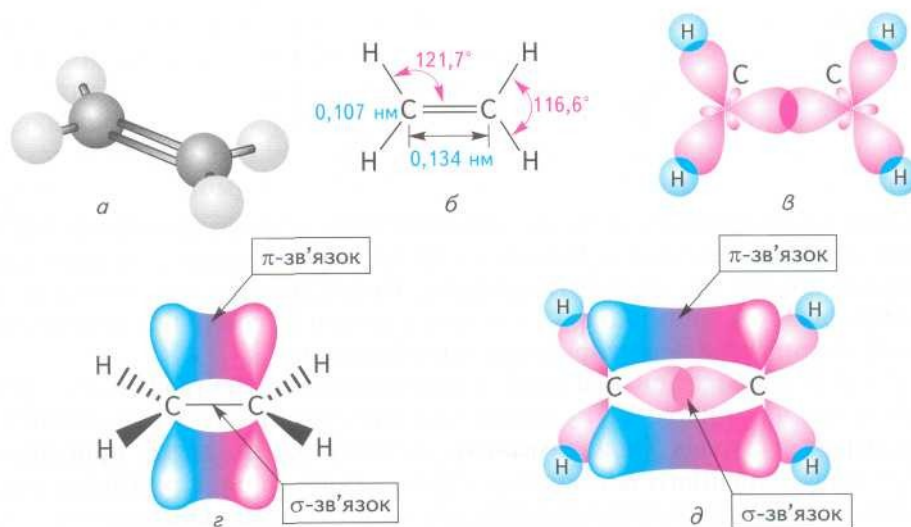
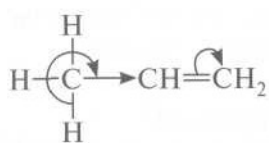


Рис. 10.1. Будова молекули етилену:

*a* — кулестрижнева модель; *б* — геометрія молекули; *в* —  $\sigma$ -зв'язки; *г* —  $\pi$ -зв'язок; *д* — атомно-орбітальна модель



Крім того, подвійний зв'язок впливає на реакційну здатність зв'язків C—H біля сусіднього з ним  $sp^3$ -гібридизованого атома Карбону.

Завдяки гіперкон'югації ( $\sigma, \pi$ -кон'югації) атоми Гідрогену, розміщені біля  $\alpha$ -атома Карбону відносно подвійного зв'язку, набувають рухливості і здатності вступати в реакції заміщення ( $S_R$ ), які перебігають значно легше, ніж в алканів.

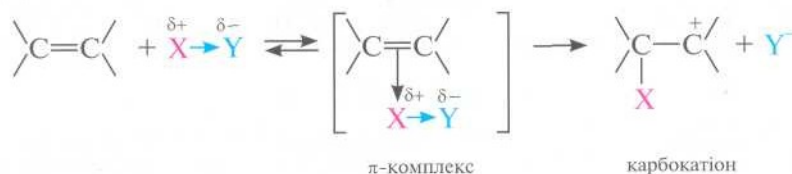
Для алкенів характерні також реакції окиснення, відновлення і полімеризації.

### 10.5.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ ( $A_E$ )

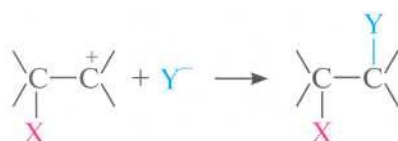
За рахунок наявності у своїй структурі  $\pi$ -зв'язку алкени виявляють нуклеофільні (електронодонорні) властивості і вступають у реакції з електрофільними реагентами, такими як галогени, галогеноводні, сульфатна кислота, вода в присутності мінеральних кислот тощо. Ці реакції проходять *за механізмом електрофільного приєднання* ( $A_E$ ).

Механізм включає дві послідовні стадії:

Стадія I



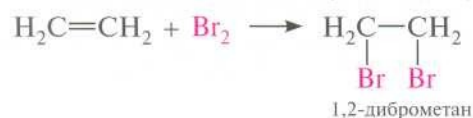
## Стадія II



На стадії I електрофільна частинка або молекула електрофільного реагенту  $\overset{\delta+}{\text{X}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Y}}$  унаслідок електростатичної взаємодії з електронною хмарою  $\pi$ -зв'язку утворює з молекулою алкену так званий  $\pi$ -комплекс. Потім виникає ковалентний зв'язок між електрофільною частинкою  $\text{X}^+$  і одним з атомів Карбону подвійного зв'язку, при цьому  $\pi$ -комплекс перетворюється в карбокатион.

На стадії II карбокатион взаємодіє з вивільненою з електрофільного реагенту нуклеофільною частинкою  $\text{Y}^-$  і утворюється кінцевий продукт приєднання.

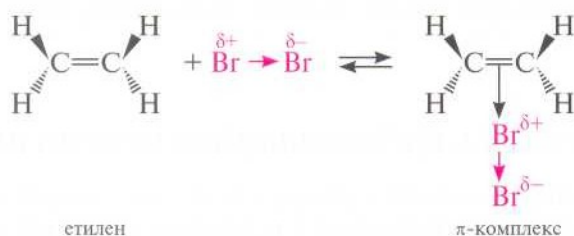
**Приєднання галогенів (галогенування).** Алкени досить легко приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку хлор і бром, важче — йод. У результаті взаємодії утворюються дигалогенопохідні алканів, які містять атоми галогену біля суміжних атомів Карбону (*віцинальні дигалогенопохідні вуглеводнів*):



Численними дослідженнями встановлено, що механізм цієї реакції включає електрофільну атаку молекули галогену на  $\pi$ -електрони подвійного зв'язку.

Під дією  $\pi$ -електронної хмари подвійного зв'язку молекула галогену поляризується ( $\overset{\delta+}{\text{Br}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Br}}$ ) і стає здатною виступати як електрофільний реагент.

На стадії I реакції атом галогену, який несе частковий позитивний заряд, вступає у взаємодію з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку, унаслідок чого утворюється  $\pi$ -комплекс:

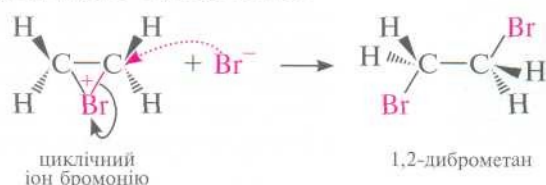


Потім у  $\pi$ -комплексі поступово відбувається гетероциклічний розрив зв'язку між атомами галогену з утворенням продукту приєднання, будова якого може бути показана рівновагою між іоном карбонію і циклічним іоном галогенонію:



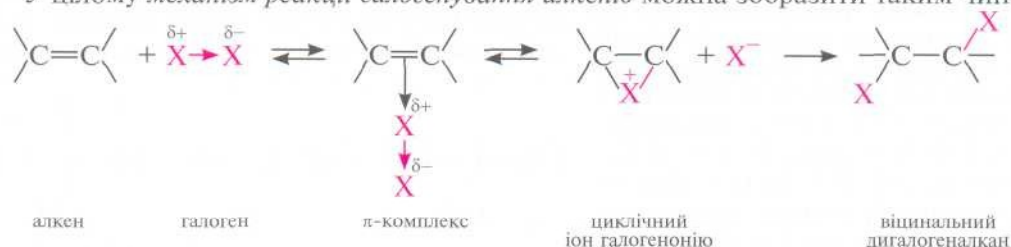
Стан рівноваги здебільшого зміщений убік циклічного іона галогенонію. Але якщо подвійний зв'язок алкену кон'югований з бензеновим ядром, здатним делокалізувати позитивний заряд, продукт приєднання існує переважно у вигляді іона карбонію.

На стадії II реакції циклічний іон галогенонію піддається атаці негативним іоном галогену по атому Карбону з боку, протилежного до вже наявного галогену, з утворенням продукту *транс*-приєднання:



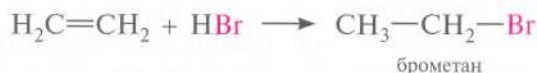
Отже, приєднання галогенів до алкенів відбувається, як правило, *стереоселективно*, тобто просторово вибірково.

У цілому *механізм реакції галогенування алкенів* можна зобразити таким чином:



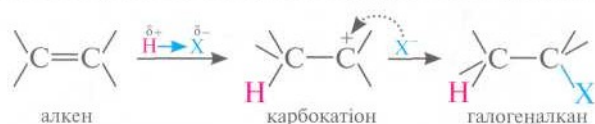
Ця реакція широко використовується у фармацевтичному аналізі для якісного і кількісного визначення сполук, що містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

**Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування).** Алкени приєднують галогеноводні за місцем розриву подвійного зв'язку, утворюючи галогеналкани:



Реакція з HI, HBr, HF перебігає при кімнатній температурі, взаємодії з HCl потрібне нагрівання.

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



Реакційна здатність галогеноводнів з алкенами зростає в ряду:



Приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів проходить *регіоселективно*, тобто утворюється переважно один із двох можливих продуктів реакції.



Володимир Васильович  
МАРКОВНИКОВ  
(1837—1904)

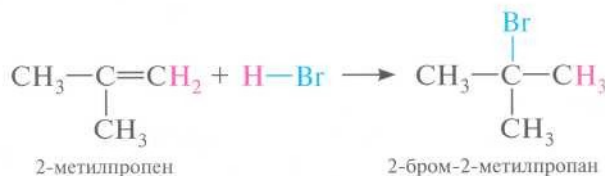
Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1860) і за поданням О. М. Бутлерова був залишений при університеті лаборантом. Працював (1865—1867) у лабораторіях А. І. Ф. В. Байера, Р. А. К. В. Ерленмейера й А. В. Г. Кольбе. Наукові дослідження присвячені теоретичній органічній хімії, синтезу і нафтохімії. Сформулював (1869) правило напрямку реакції заміщення, відщеплення, приєднання за подвійним зв'язком та ізомеризації залежно від хімічної будови (правило Марковникова). Відкрив (1883) новий клас органічних сполук — нафтени. Довів існування циклів, які містять від трьох до восьми атомів Карбону. Уперше вивчив перехід нафтенів до ароматичних вуглеводнів. Досліджував склад нафти, заклавши основи нафтохімії як науки.

Один із засновників Російського фізико-хімічного товариства (1868).

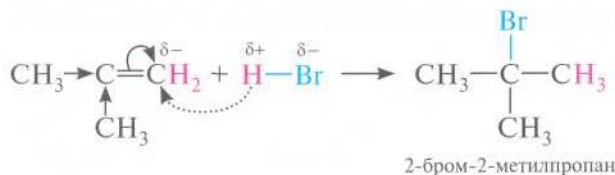
Так, у результаті приєднання HBr до пропену утворюється переважно 2-бромпропан, але не 1-бромпропан.

У 1869 році російський хімік Володимир Васильович Марковников установив *закономірність, що визначає напрям приєднання галогеноводнів і споріднених з ними сполук (сульфатної кислоти, води в присутності мінеральних кислот) за місцем розриву подвійного зв'язку алкенів, яка отримала назву «правило Марковникова»*. Суть цього правила можна сформулювати таким чином:

*при взаємодії галогеноводнів і споріднених з ними сполук з несиметричними алкенами атом Гідрогену присідається за місцем розриву подвійного зв'язку до більш гідрогенізованого атома Карбону, тобто атома Карбону, який зв'язаний з більшою кількістю атомів Гідрогену.*

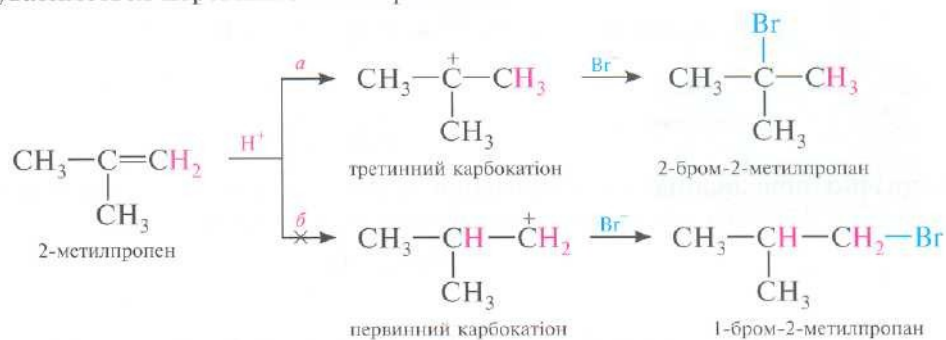


Такий напрям приєднання визначається поляризацією молекули несиметричного алкену в nereагуючому стані (*статичний фактор*) і відносною стійкістю карбокатионів, які утворюються на першій стадії реакції (*динамічний фактор*). Вплив статичного фактора полягає в тому, що в nereагуючій молекулі несиметричного алкену внаслідок +I-ефекту і  $\sigma, \pi$ -кон'югації з боку алкільних груп  $\pi$ -електронна густина подвійного зв'язку зміщена до більш гідрогенізованого ненасиченого атома Карбону. Це визначає найбільш імовірне місце приєднання протона:

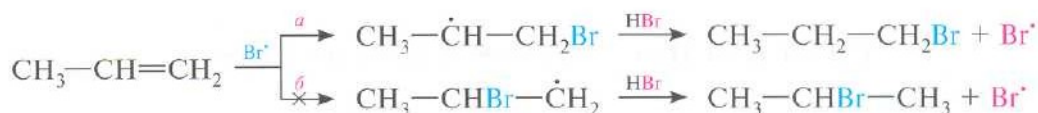


Вплив динамічного фактора зумовлений тим, що з двох можливих варіантів приєднання протона до несиметричного алкену переважно реалізується той, при якому як проміжний продукт приєднання утворюється стійкіший карбокатион. Більш стійкому карбокатиону відповідає перехідний стан з меншою енергією, а це

забезпечує вищу швидкість реакції. Делокалізація позитивного заряду, а отже, і стійкість карбокатиона зростають зі збільшенням кількості алкільних груп, тому третинні карбокатиони стійкіші за вторинні, а ті, у свою чергу, стійкіші за первинні (див. с. 118). Тому не важко помітити, що приєднання  $\text{HBr}$  до 2-метилпропену відбуватиметься переважно за напрямом  $a$ :

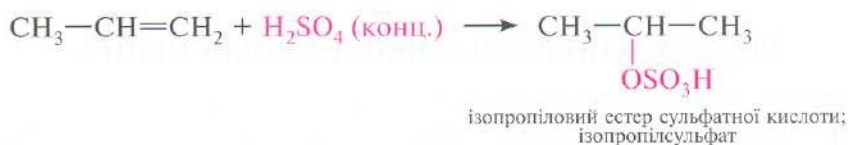


Слід зазначити, що правило Марковникова виконується не завжди. Так, у присутності пероксидів приєднання бромоводнів до несиметричних алкенів відбувається за вільнорадикальним механізмом з орієнтацією всупереч правилу Марковникова:

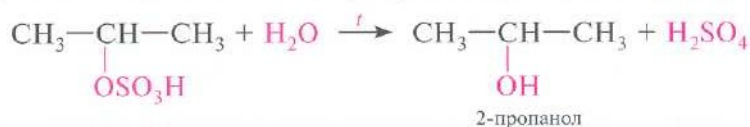


Радикал бромоводню, який виник на першій стадії реакції, приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку алкену до більш гідрогенізованого атома Карбону (напряму  $a$ ), тому що при цьому утворюється стійкіший радикал. Останній атакує нову молекулу  $\text{HBr}$  з утворенням кінцевого продукту приєднання.

**Приєднання концентрованої сульфатної кислоти.** Приєднання сульфатної кислоти до алкенів здійснюється за іонним електрофільним механізмом аналогічно приєднанню галогеноводнів. Реакція підпорядковується правилу Марковникова і приводить до утворення моноалкілсульфатів — кислих естерів сульфатної кислоти:

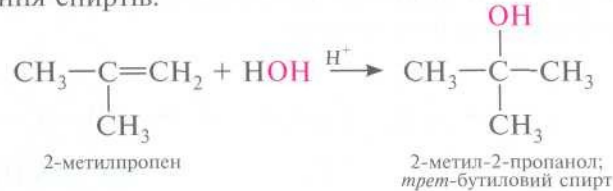


При нагріванні з водою моноалкілсульфати гідролізуються, утворюючи спирти:

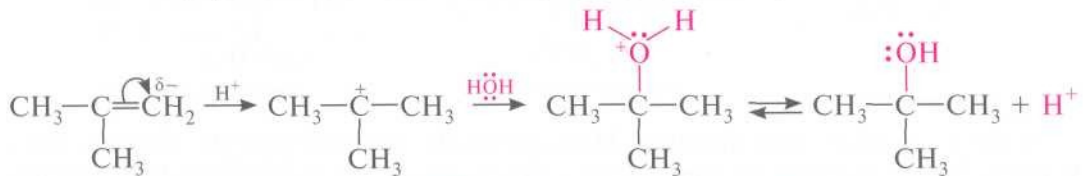


У промисловості реакція застосовується для виробництва етилового та ізопропілового спиртів.

**Приєднання води (гідратація).** У присутності мінеральних кислот — сульфатної, нітратної, перхлоратної та інших — алкени приєднують воду за місцем розриву подвійного зв'язку. Реакція проходить відповідно до правила Марковникова і приводить до утворення спиртів:

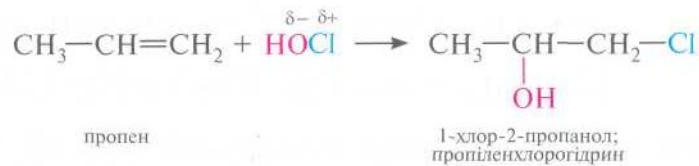


Аналогічно приєднанню галогеноводнів гідратація алкенів здійснюється за іонним електрофільним механізмом з первісною атакою протона:



Реакція використовується в промисловому синтезі спиртів.

**Приєднання гіпогалогенових кислот (гіпогалогенування).** Алкени приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку гіпогалогенові кислоти (HOCl, HOBr, HOI) з утворенням галогеногідринів:



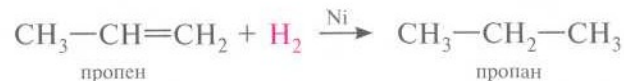
Приєднання відбувається за електрофільним механізмом і за правилом Марковникова, тобто позитивно заряджений іон галогену направляється до більш гідрогенізованого атома Карбону при подвійному зв'язку.

Гіпогалогенування проводять дією на алкен водного розчину галогену. Гіпогалогенова кислота в цих умовах утворюється за реакцією:



### 10.5.2. РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

**Відновлення алкенів (гідрування).** Алкени в присутності каталізаторів (тонкоздрібнені Pt, Pd або Ni) приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку водень, утворюючи алкани:



Каталітичне гідрування в присутності паладію і платини здійснюється здебільшого вже при кімнатній температурі, використання нікелю потребує нагрівання. Ураховуючи велику вартість платини і паладію, відновлення алкенів у промис-

ловості зазвичай проводять у присутності тонкоздрібненого нікелю при температурі 150–300 °С.

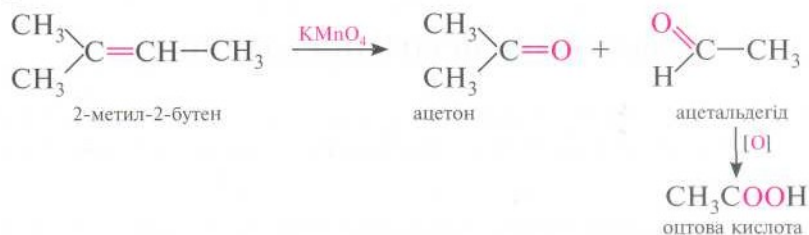
**Окиснення алкенів.** Алкени окиснюються досить легко. Напрямок окиснювання залежить від природи окисника та умов проведення реакції.

**Окиснення калій перманганатом (реакція Вагнера).** Розведений розчин калій перманганату в нейтральному або слабколужному середовищі окиснює алкени до двохатомних спиртів (гліколей). При цьому знебарвлюється рожево-фіолетовий колір розчину калій перманганату і випадає коричневий осад манган(IV) оксиду:

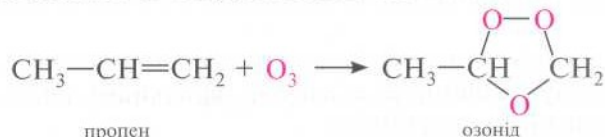


Ця реакція була відкрита 1888 року російським хіміком Єгором Єгоровичем Вагнером. *Реакція Вагнера використовується у фармацевтичному аналізі для виявлення подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку.*

Концентровані розчини калій перманганату окиснюють алкени з розривом подвійного зв'язку. Залежно від структури алкену як продукти окиснення утворюються кетони та альдегіди, причому останні окиснюються далі до карбонових кислот:



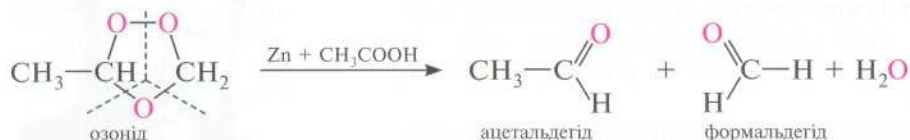
**Озонування алкенів.** Алкени легко окиснюються озonom. Реакція озонування перебігає за складним механізмом з утворенням продуктів приєднання озону за місцем розриву подвійного зв'язку, названих *озонідами*:



Єгор Єгорович ВАГНЕР  
(1849—1903)

Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1874). Основні наукові дослідження присвячені органічному синтезу. Разом з О. М. Зайцевим відкрив (1875) реакцію одержання вторинних і третинних спиртів дією на карбонільні сполуки цинку та алкілгалогенідів. Уточнив (1885) правило О. Н. Попова (окиснення кетонів). Відкрив (1888) реакцію окиснення органічних сполук, які містять етиленовий зв'язок, дією 1%-вого розчину калій перманганату в лужному середовищі (реакція Вагнера). Установив будову і довів ненасичений характер ряду терпенів. Відкрив (1897) камфенове перегрупування першого роду (перегрупування Вагнера—Меєрвейна).

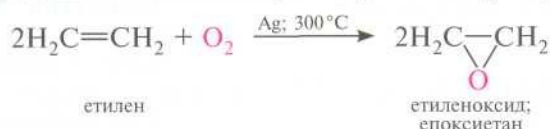
Багато озонідів вибухонебезпечні. При обробці цинком в оцтовій кислоті озоніди розкладаються, утворюючи карбонільні сполуки (2 моль альдегіду або 2 моль кетону, або ж 1 моль альдегіду та 1 моль кетону залежно від структури алкену):



Отримані карбонільні сполуки можуть бути ідентифіковані, що дозволяє *використовувати реакцію озонування для визначення положення подвійного зв'язку*.

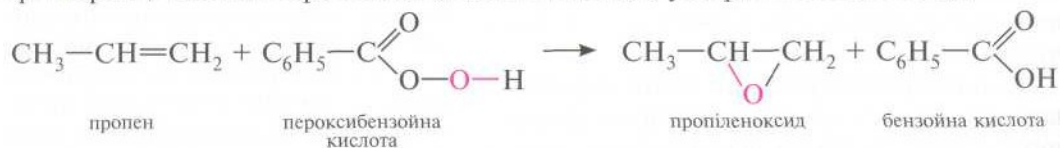
Оскільки озон реагує з алкенами кількісно (1 моль озону витрачається на 1 моль алкену), ця *реакція може також застосовуватися для встановлення числа подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі*.

**Окиснення алкенів киснем і пероксикислотами.** Кисень повітря в присутності срібного каталізатора окиснює алкени при нагріванні з утворенням епоксидів:



Реакція застосовується в промисловості для виробництва етиленоксиду (оксирану).

Аналогічно алкени окиснюються пероксикислотами (*реакція Прилежаєва*). Так, при обробці алкенів пероксисензойною кислотою утворюються епоксиди:



Реакція вивчена 1909 року російським хіміком-органіком М. О. Прилежаєвим.

### 10.5.3. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ АЛКЕНІВ

*Полімеризацією називають процес сполучення одна з одною молекул низькомолекулярних речовин (мономерів) з утворенням високомолекулярних сполук (полімерів).*

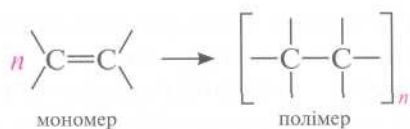
У реакцію полімеризації можуть вступати молекули одного і того ж мономера, а також молекули двох і більше різних мономерів.

Полімер, що складається з однакових мономерів, називається *гомополімером*, а полімер, до складу якого входять два і більше різних мономерів, — *кополімером*.

Реакцію, що веде до утворення кополімерів, називають *реакцією кополімеризації*.

Полімеризація алкенів — це послідовне сполучення молекул алкену одна з одною внаслідок розриву подвійного зв'язку. У загальному вигляді полімеризацію алкенів можна виразити такою схемою:





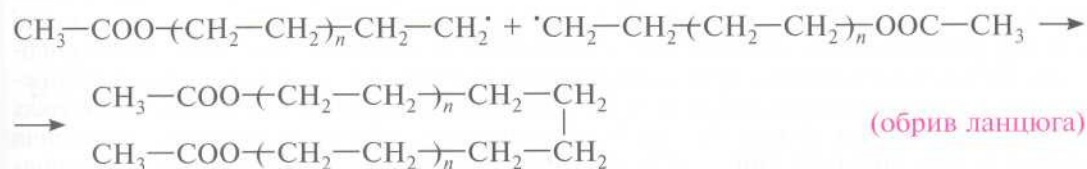
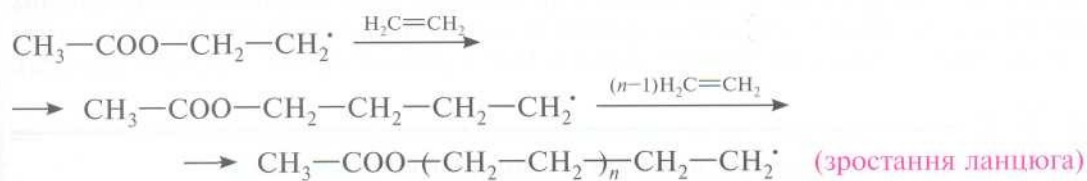
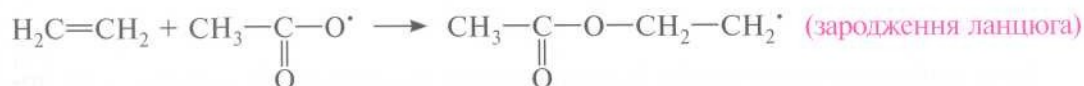
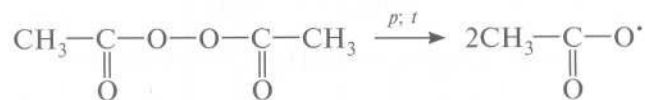
Число повторюваних мономерних ланок  $n$  називають *ступенем полімеризації*.

Залежно від ступеня полімеризації з одного і того ж мономера можна одержати речовини з різними властивостями. Процес полімеризації здійснюється в присутності каталізаторів (ініціаторів) і включає три основні стадії: зародження ланцюга (ініціювання), зростання ланцюга, обрив ланцюга.

Залежно від структури вихідного мономера, природи ініціатора й умов реакції (температури, тиску) полімеризація алкенів може відбуватися за радикальним та йонним (катіонним) механізмами. Особливим типом полімеризації є полімеризація в присутності металорганічних сполук, яка отримала назву «координаційна полімеризація».

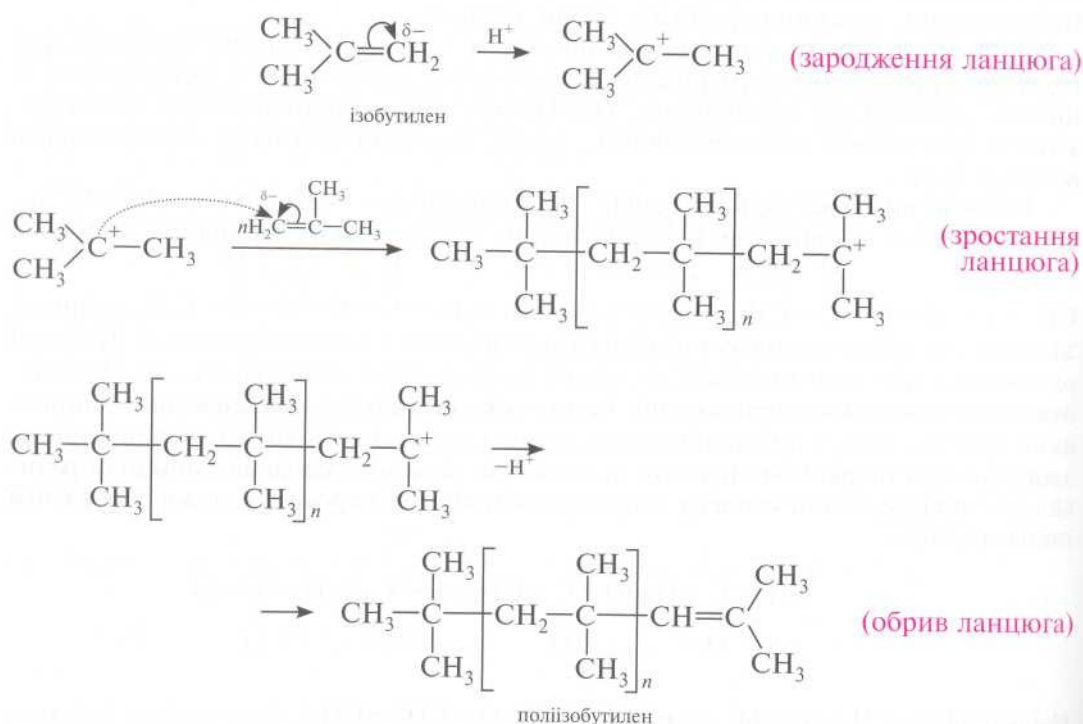
**Вільнорадикальна полімеризація.** За радикальним механізмом алкени полімеризуються в присутності пероксидних сполук, таких як ацетил пероксид

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{CH}_3$ , бензоїл пероксид  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  та інших, здатних при високому тиску і температурі розпадатися на вільні радикали. Ці вільні радикали потім приєднуються до алкену з утворенням нових радикалів. Далі відбувається послідовне приєднання інших молекул алкену. Активований ланцюг, який зростає, при радикальній полімеризації є вільним радикалом. Обрив ланцюга здійснюється найчастіше шляхом димеризації вільних радикалів. Механізм радикальної полімеризації етилену в присутності ацетил пероксиду можна зобразити такою схемою:



Таким способом у промисловості одержують поліетилен і поліпропілен високого тиску.

**Катіонна полімеризація.** Катіонна полімеризація алкенів ініціюється протонними кислотами або кислотами Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  тощо). Реакційним центром полімерного ланцюга, який зростає, є карбокатион. За іонним катіонним механізмом найлегше полімеризуються несиметрично побудовані алкени загальної формули  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , з яких утворюються відносно стабільні проміжні карбокатиони. У промисловості цей метод застосовують для полімеризації ізобутилену:



**Координаційна полімеризація.** Координаційна полімеризація алкенів — це досить складний процес, що проходить у присутності комплексних металорганічних каталізаторів. Ці каталізатори відкриті німецьким хіміком Карлом Циглером і модифіковані італійським хіміком Джуліо Натта (*каталізатори Циглера—Натта*).



### Синтетичні полімери і захист навколишнього середовища

Полімерні матеріали широко використовуються в сучасному житті. Загальний щорічний обсяг їхнього виробництва досягає десятків мільйонів тонн! Учені, створивши надміцні і стійкі полімери, тепер зіштовхнулися з глобальною екологічною проблемою їхньої утилізації. Тонни відпрацьованої тари, пакувального матеріалу, виготовлених на основі полімерів, не піддаються руйнуванню в природі. Цей факт пояснюється відсутністю в бактеріях і грибах відповідних ферментів, які б розщеплювали синтетичні полімери. Створення біорозкладних полімерів (див с. 471) на основі безвідходних і безпечних для навколишнього середовища технологій — одне з найважливіших завдань, поставлених сьогодні перед хімічною наукою.

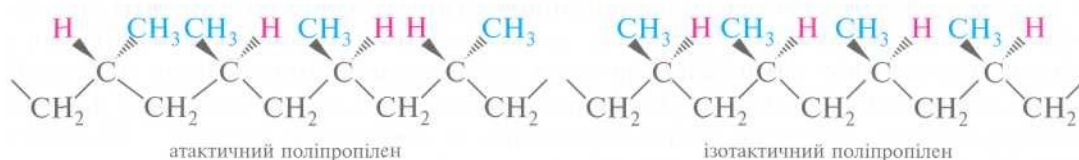
Найбільш розповсюджений з них комплекс триетилалюмінію з титан хлоридом  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$ .

Механізм координаційної полімеризації досі точно не відомий, однак установлено, що утворення полімеру відбувається шляхом проникнення молекул алкену у зв'язок метал—Карбон полімерного ланцюга, який зростає.

Полімеризація алкенів у присутності каталізаторів Циглера—Натта дозволяє одержувати високомолекулярні полімери при відносно низьких тиску і температурі. Цей метод широко застосовують у промисловості для виробництва поліетилену і поліпропілену низького тиску.

Важлива особливість координаційної полімеризації — її стереохімічна спрямованість. При вільнорадикальній і катіонній полімеризації утворюється полімер нерегулярної будови, тобто з довільною стереохімічною конфігурацією. Такий полімер називають *атактичним*. Полімеризація алкенів з використанням каталізатора Циглера—Натта приводить до утворення стереорегулярного полімеру, що отримав назву «*ізотактичний*».

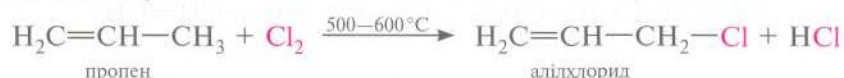
Просторова будова атактичного та ізотактичного поліпропіленів:



Ізотактичним полімерам порівняно з атактичними властива велика міцність і вищі температури плавлення.

#### 10.5.4. АЛІЛЬНЕ ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКЕНІВ

При дії на алкени галогенуючих реагентів ( $\text{Cl}_2$ , N-бромосукцинімід тощо) у присутності ініціаторів процесу утворення вільних радикалів (пероксиди, температура, УФ-опроміювання) відбувається не приєднання галогену за місцем розриву подвійного зв'язку, а вільнорадикальне заміщення на галоген атома Гідрогену, що знаходиться при атомі Карбону в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку (*алільне положення*). Так, при температурі  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  пропен реагує з хлором, утворюючи алілхлорид:



Реакція використовується в промисловому синтезі гліцерину (див. с. 334).

Бромовання алкенів за алільним положенням найчастіше здійснюється дією N-бромосукциніміду в присутності пероксидів:



Алільне галогенування здійснюється за вільнорадикальним механізмом (див. с. 133) і включає стадію утворення алільного радикала. У результаті кон'югації

неспареного електрона з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку алільні радикали більш стійкі, ніж звичайні алкільні радикали:



Тому заміщення атома Гідрогену на атом галогену в алільному положенні алкенів відбувається легше, ніж в алканах.

## 10.6. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКЕНІВ

На відміну від алканів, алкени ідентифікують з використанням інструментальних та хімічних методів. Хімічні методи ґрунтуються на наявності в структурі алкенів реакційноздатного подвійного зв'язку. Зазвичай для доведення наявності подвійного зв'язку використовують реакцію взаємодії алкенів з розчином броду в хлороформі або тетрахлорометану (спостерігається знебарвлення розчинів броду) і реакцію окиснення розведеним розчином калій перманганату в нейтральному або лужному середовищі, так звана *проба Байєра* (спостерігається зникнення рожево-фіолетового забарвлення розчину калій перманганату). Проте ці реакції не є строго специфічними на подвійний зв'язок, тому для ідентифікації алкенів використовують комплекс даних, отриманих за допомогою хімічних і фізичних методів дослідження.

З фізичних методів широко застосовують ІЧ-, ПМР-спектроскопію і мас-спектрометрію. У ІЧ-спектрах алкенів присутня смуга поглинання в ділянці  $1670\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ , зумовлена валентними коливаннями зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ , і смуга в ділянці  $3090\text{--}3010\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням зв'язку  $\text{C}_{sp^2}\text{--H}$ . Крім того, у спектрі також присутні смуги деформаційних коливань зв'язків  $\text{C}_{sp^2}\text{--H}$ , що для *цис*-ізомеру виявляються на ділянці  $720\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , *транс*-ізомеру —  $980\text{--}960\text{ см}^{-1}$ .

ПМР-спектри алкенів характеризуються наявністю сигналів алкенових протонів при  $\delta = 4,5\text{--}6,0\text{ млн}^{-1}$ .

Розпад алкенів при вимірюванні мас-спектрів — досить складний процес. Разом з тим найлегше відбувається алільне розщеплення молекулярного іона внаслідок утворення стабілізованого за рахунок полярного резонансу аліл-катиона:



## 10.7. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Етилен**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Безбарвний газ з дуже слабким запахом, малорозчинний у воді, горить яскравим коптячим полум'ям, з повітрям утворює вибухові суміші. У промисловості слугує сировиною для виробництва етанолу, етиленгліколю, ацетальдегіду, поліетилену тощо. Використовується як речовина, що сприяє дозріванню овочів і фруктів.

**Пропілен**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Безбарвний газ зі слабким запахом. Широко вживається в промисловому органічному синтезі для одержання ізопропілового спирту, гліцерину, ацетону, поліпропілену та інших цінних органічних сполук.

## Глава 11

# АЛКАДІЄНИ

*Алкадієнами називають алифатичні вуглеводні, що містять два подвійні вуглець-вуглець зв'язки.*

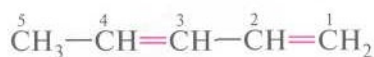
Загальна формула алкадієнів  $C_nH_{2n-2}$ .

Залежно від розташування подвійних зв'язків у молекулі розрізняють три основних типи алкадієнів:

- алкадієни з кумльованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розташовані біля одного атома Карбону)  $\text{>C=C=C<}$ . Такі сполуки називають *аленами* (за тривіальною назвою найпростішого представника цього ряду — алена  $H_2C=C=CH_2$ );
- алкадієни з кон'югованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним простим C—C-зв'язком)  $\text{>C=C-C=C<}$ ;
- алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним і більше  $sp^3$ -гібридизованими атомами Карбону)  $\text{>C=C-(C)}_n\text{-C=C<}$ .

### 11.1. НОМЕНКЛАТУРА

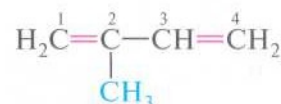
Назви алкадієнів за номенклатурою IUPAC утворюють аналогічно алкенам. Наявність двох подвійних зв'язків позначають суфіксом *-дієн* з указівкою положення кожного з них у головному вуглецевому ланцюзі:



1,3-пентадієн

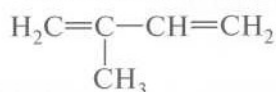


1,2-бутадієн

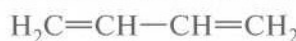


2-метил-1,3-бутадієн

Для деяких алкадієнів використовують тривіальні і раціональні назви:



ізопрен



дивініл



дивінілметан

### 11.2. БУДОВА АЛКАДІЄНІВ

У молекулі алкадієнів з кумльованою системою подвійних зв'язків атом Карбону, що утворює два подвійні зв'язки, знаходиться в стані  $sp$ -гібридизації, а сусідні з ним атоми Карбону — у  $sp^2$ -гібридизації (рис. 11.1, а). Ці три атоми Карбону

розташовані в просторі лінійно, а  $\pi$ -зв'язки знаходяться у двох взаємно перпендикулярних площинах. Чотири замісники при вуглецевих атомах у  $sp^2$ -гібридизації теж розташовані у двох взаємно перпендикулярних площинах (рис. 11.1, б).

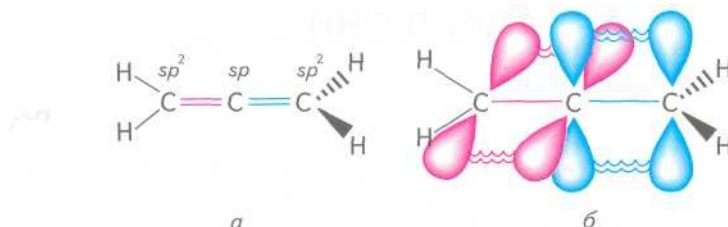
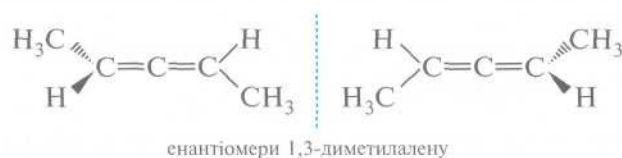


Рис. 11.1. Схема просторової будови аленів

Унаслідок такої просторової будови молекули аленів, в яких при кожному з атомів Карбону в  $sp^2$ -гібридизації знаходяться різні замісники, є хіральними, а отже, для них можлива оптична ізомерія:



Якщо подвійні зв'язки в молекулі розділені одним вуглець-вуглецевим  $\sigma$ -зв'язком (алкадієни з кон'югованими зв'язками), відбувається додаткове перекривання  $p$ -електронних хмар сусідніх  $\pi$ -зв'язків ( $\pi, \pi$ -кон'югація) і утворюється єдина  $\pi$ -електронна система, в якій  $\pi$ -електрони вже не належать окремим зв'язкам, а делокалізовані по всій системі (див. рис. 11.2).

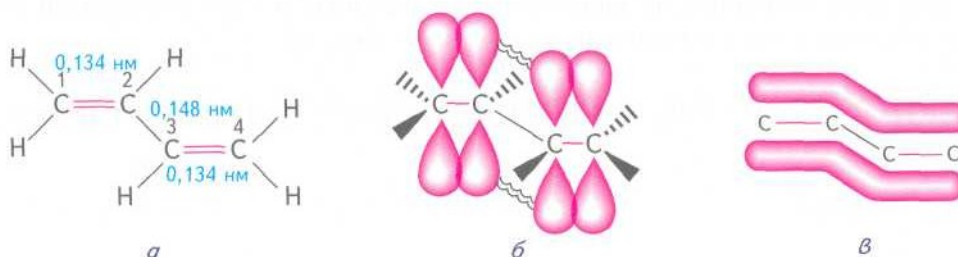
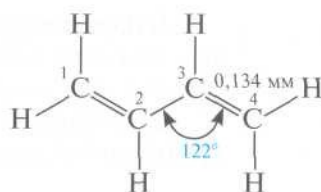


Рис. 11.2. Схематичне зображення кон'югованої системи 1,3-бутадієну:  
а — геометрія молекули; б — перекривання  $p$ -АО; в — делокалізована  $\pi$ -МО

Перерозподіл електронної густини в молекулі приводить до укорочення  $\sigma$ -зв'язку, розташованого між етиленовими групами, і супроводжується виділенням енергії, що сприяє підвищенню стабільності системи. Цю енергію називають енергією резонансу. Так, у молекулі 1,3-бутадієну довжина зв'язку  $C-2-C-3$  становить 0,148 нм, тоді як довжина зв'язку  $C-C$  в етані дорівнює 0,154 нм. Енергія резонансу 1,3-бутадієну складає приблизно 15 кДж/моль.

За допомогою методу електронографії встановлено, що алкадієни з кон'югованими зв'язками мають переважно *транс*-розташування подвійних зв'язків відносно одинарного):



Алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками побудовані аналогічно алкенам.

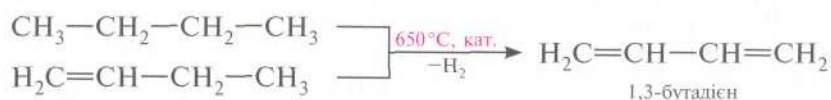
Особливості будови алкадієнів різних типів позначаються на їх реакційній здатності. Зокрема, алкадієни з кумульованими та ізольованими зв'язками за хімічними властивостями в багатьох випадках нагадують алкени. Вони легко вступають у численні реакції приєднання, тільки в них бере участь не один, а два подвійні зв'язки. Алкадієни з кон'югованими подвійними зв'язками виявляють специфічні хімічні властивості.

### 11.3. АЛКАДІЄНИ З КОН'ЮГОВАНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

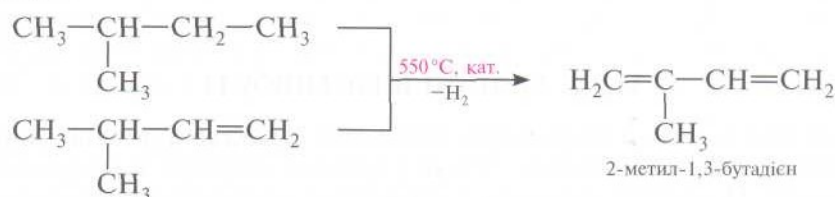
#### 11.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування алкадієнів з кон'югованими зв'язками найчастіше застосовують дегідування алканів і алкенів, дегідратацію діолів і ненасичених спиртів.

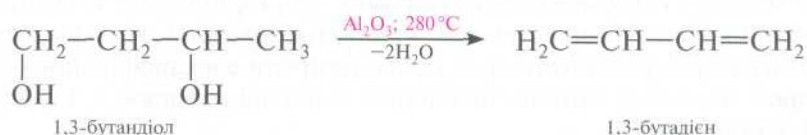
**Каталітичне дегідування алканів і алкенів.** Метод широко використовують у промисловості для одержання 1,3-бутадієну (дивінілу) і 2-метил-1,3-бутадієну (ізопрену). Реакція проходить у присутності змішаного алюмохромового каталізатора  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для отримання 1,3-бутадієну дегідуванню піддають бутан-бутенову фракцію нафти:



Для одержання ізопрену проводять дегідування ізопентан-ізопентенової фракції нафти:



**Дегідратація діолів (гліколів).** У присутності мінеральних кислот або алюміній оксиду 1,3- і 1,4-діоли відщеплюють воду з утворенням кон'югованих алкадієнів:





**Сергій Васильович ЛЕБЕДЄВ**  
(1874—1934)

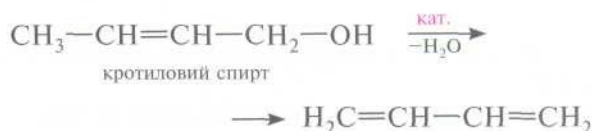
Радянський хімік. Закінчив Петербурзький університет (1900).

Основні наукові дослідження присвячені полімеризації, ізомеризації і гідрогенізації ненасичених сполук. Уперше (1910) одержав зразок синтетичного бутадієнового каучуку. Розробив (1926—1928) одностадійний промисловий спосіб одержання бутадієну з етилового спирту. Одержав (1928) синтетичний каучук полімеризацією бутадієну під дією металічного натрію. Розробив (1930) методи одержання гуми і гумотехнічних виробів.

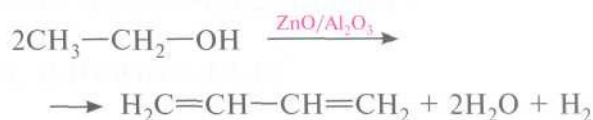
З 1932 року за способом Лебедева в СРСР почала створюватися вперше у світі промисловість синтетичного каучуку.

**Дегідратація ненасичених спиртів.** Спосіб має важливе промислове значення для добування 1,3-бутадієну та ізопрену.

1,3-Бутадієн одержують дегідратацією кротилового спирту:

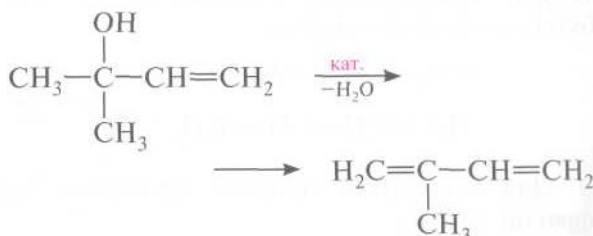


У 1928 році радянський хімік Сергій Васильович Лебедев розробив одностадійний спосіб одержання 1,3-бутадієну з етилового спирту шляхом каталітичного дегідратування і дегідратації на змішаному цинк-алюмінієвому каталізаторі:



Реакція проходить через стадію утворення кротилового спирту.

Ізопрен одержують дегідратацією ненасиченого спирту 2-метил-3-бутен-2-олу:

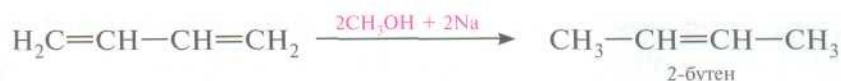


### 11.3.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

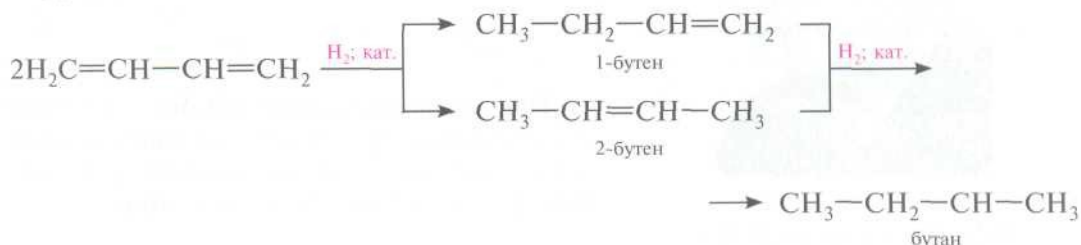
Для алкадієнів з кон'югованими зв'язками характерні реакції приєднання і полімеризації, властиві алкенам. Однак *у хімічній поведінці 1,3-алкадієнів є і деякі особливості*. По-перше, порівняно з алкенами кон'юговані дієни виявляють вищу реакційну здатність. По-друге, у реакціях електрофільного приєднання найчастіше утворюються два продукти, з яких один є наслідком приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку (*1,2-приєднання*), а другий — до кінців кон'югованої системи (*1,4-приєднання*). Співвідношення цих продуктів залежить від умов проведення реакції (температури, розчинника), а також природи електрофільного реагенту.

**Гідратування.** Водень у момент виділення зазвичай утворює з 1,3-алкадієнами продукти 1,4-приєднання:

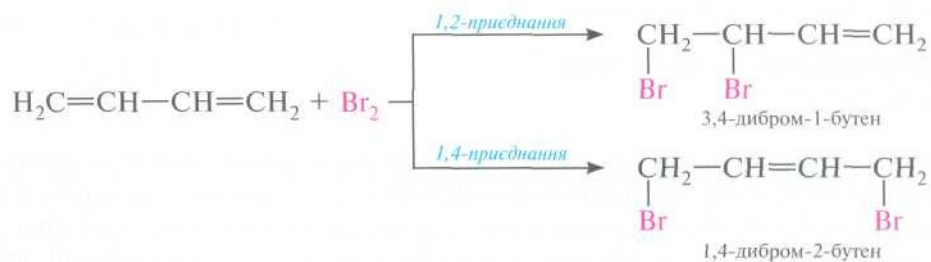




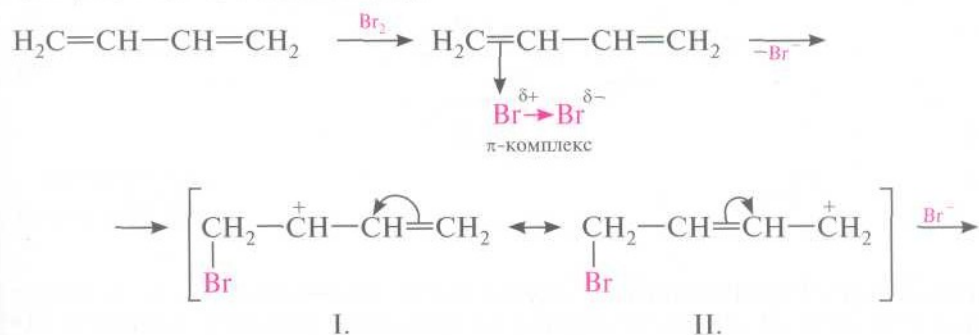
У присутності каталізаторів (Ni, Pt) 1,3-алкадієни приєднують водень у 1,2- і 1,4-положення з утворенням відповідних алкенів, які піддаються подальшому гідруванню до алканів:



**Приєднання галогенів.** Приєднання галогенів до кон'югованих дієнів приводить до утворення суміші продуктів 1,2- і 1,4-приєднання, склад якої залежить від природи галогену, структури дієнового вуглеводню та умов проведення реакції. Як правило, при підвищенні температури і переході від хлору до йоду зростає вихід продукту 1,4-приєднання. У процесі бромовання 1,3-бутадієну при температурі  $-80^\circ\text{C}$  утворюється переважно продукт 1,2-приєднання, а при  $40^\circ\text{C}$  — продукт 1,4-приєднання:



Аналогічно алкенам приєднання галогенів до кон'югованих алкадієнів відбувається за іонним електрофільним механізмом. Особливість механізму полягає в тому, що *електрофільна частинка завжди атакує кінцевий атом Карбону кон'югованої системи, оскільки при цьому утворюється мезомерно стабілізований карбокатион алільного типу*, будову якого можна подати граничними структурами I і II. Подальша атака карбокатиона бромід-іоном приводить до утворення продуктів 1,2- (III) і 1,4-приєднання (IV).





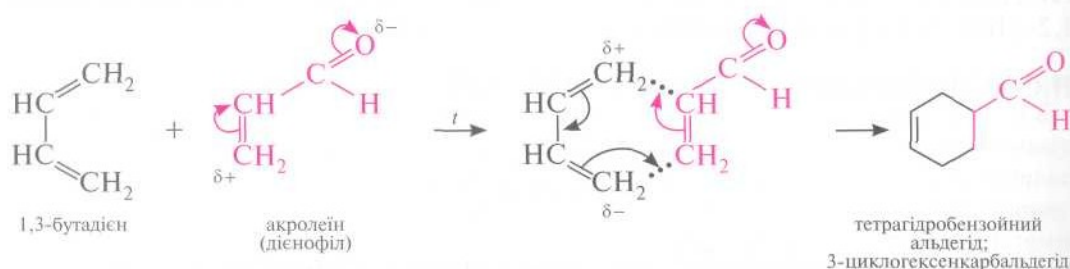
Отто Пауль Герман ДІЛЬС  
(1876—1954)

Німецький хімік-органік. Закінчив Берлінський університет (1899). Основний науковий напрям — структурна органічна хімія. Разом з К. Альдером вивчав (1911) азодикарбоновий естер, а потім відкрили (1928) дієновий синтез. Проводив роботи зі встановлення будови холестеролу і холевої кислоти.

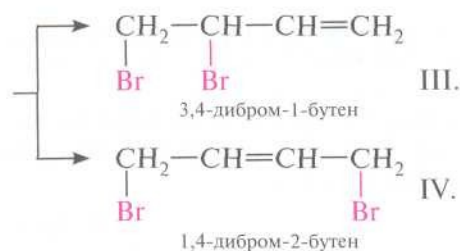
Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з К. Альдером).

**Реакція Дільса—Альдера (дієновий синтез).** Реакція Дільса—Альдера ґрунтується на взаємодії кон'югованих дієнів з *дієнофілами* — речовинами, які мають у своєму складі подвійний або потрійний вуглець-вуглецевий зв'язок. Особливо легко ця реакція перебігає з дієнофілами, що містять активований подвійний зв'язок, тобто коли подвійний зв'язок знаходиться в кон'югації з електроноакцепторною або електронодонорною групою ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{Hal}$ ,  $-\text{OR}$  тощо).

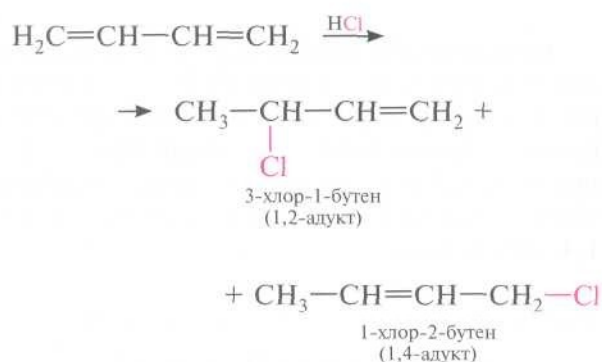
У процесі реакції кон'юговані дієни приєднують дієнофіли в положення 1,4 з утворенням циклічних структур:



Реакція Дільса—Альдера перебігає за молекулярним механізмом, який характеризується синхронним процесом розриву та утворення зв'язків у реагентах. Ця



**Приєднання галогеноводнів.** Як і у випадку галогенування, приєднання до кон'югованих дієнів галогеноводнів відбувається з утворенням продуктів 1,2- і 1,4-приєднання:

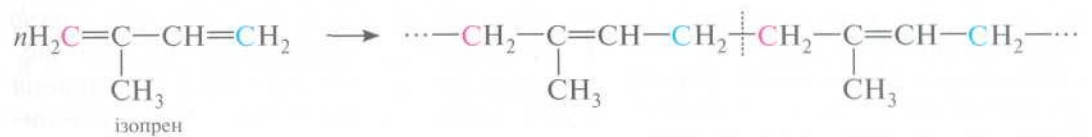


реакція належить до реакцій [4+2]-циклоприсєднання, оскільки в нїй беруть участь чотирьох- $\pi$ -електронна система дієну і двох- $\pi$ -електронна система дієнофілу. Реакція вперше була відкрита 1928 року німецькими хїміками Оттом Дільсом і Куртом Альдером. Дієновий синтез широко використовується для синтезу поліциклїчних сполук, у тому числі при синтезі біологічно активних сполук складної будови.

**Полїмеризація.** Важливою властивістю алкадієнів з кон'югованими зв'язками є їх схильність до полімеризації. Як ініціатори частіше застосовують органічні і неорганїчні пероксиди, металорганїчні сполуки, лужні метали. Утворення полімеру відбувається переважно за типом 1,4-присєднання:



При полімеризації заміщених дієнів 1,4-присєднання здійснюється за принципом «голова до хвоста»:



Реакції полімеризації кон'югованих дієнів широко використовують у виробництві синтетичного каучуку.

### 11.3.3. НАТУРАЛЬНИЙ І СИНТЕТИЧНИЙ КАУЧУК

**Натуральний (природний) каучук.** Одержують з латексу (молочний сік) тропїчної рослини гевеї, яка росте переважно в Бразилїї. Молочний сік, що виділяється при підсочуванні дерев, містить 20–60% каучуку, який осаджують додаванням мурашиної або оцтової кислоти.

За хїмічною будовою натуральний каучук — це лінійний стереорегулярний полімер ізопрену (*полїізопрен*), який має *цис*-конфігурацію ізопренових ланок:



Молекулярна маса натурального каучуку становить у середньому 100 000–150 000.

У природі зустрічається також полїізопрен з *транс*-конфігурацією ізопренових ланок, який отримав назву «гутаперча»:



Курт АЛЬДЕР  
(1902—1958)

Німецький хімік-органік. Основна сфера наукових досліджень — органічний синтез. Вивчав (1926) азодикарбонний естер під керівництвом Дільса. Ця робота привела до відкриття ними (1928) однієї з найважливіших реакцій органічної хімії — дієнового синтезу. Установив можливість здійснення реакції, зворотної дієновому синтезу (ретродієновий розпад). Відкрив ен-синтез.

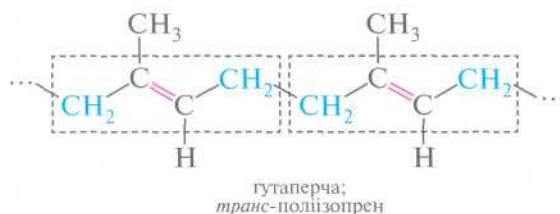
Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з Дільсом).

Лауреат Нобелівської премії (1950, разом з Дільсом).  
регулярний бутадієновий каучук з *цис*-конфігурацією мономерних ланок, який за властивостями не поступається натуральному:



Нині промисловість виробляє багато видів синтетичних каучуків з різними властивостями. Так, полімеризацією ізопрену в присутності комплексних каталізаторів Циглера—Натта одержують *ізопреновий каучук* стереорегулярної будови, полімеризацією 2-хлор-1,3-бутадієну (хлоропрену)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  відповідно *хлоропреновий каучук*. Отримані також кополімери 1,3-бутадієну зі стиреном  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$  (бутадієн-стиреновий каучук), з акрилонітрилом  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  (бутадієн-нітрильний каучук) тощо.

**Вулканізація каучуку.** Для надання каучуку підвищеної міцності, еластичності, стійкості до змін температури і дії хімічних реагентів його піддають вулканізації. Процес вулканізації полягає в обробці каучуку сіркою при нагріванні. У результаті вулканізації відбувається поперечне зшивання лінійних молекул полімеру за рахунок утворення сульфідних містків. При цьому каучук перетворюється в еластичну масу, так звану *гуму*.



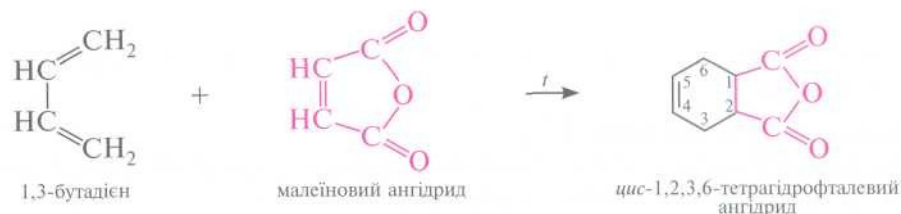
Гутаперча, на відміну від натурального каучуку, не еластична.

**Синтетичний каучук.** Велика потреба промисловості в каучуку і відсутність у багатьох країнах природної сировини зумовили розробку синтетичних способів його добування.

Уперше в промисловому масштабі синтетичний каучук одержано 1932 року в колишньому СРСР полімеризацією 1,3-бутадієну в присутності металічного натрію (*спосіб С. В. Лебедева*). Отриманий полімер містить приблизно 70% ланок 1,2-приєднання і 30% ланок 1,4-приєднання. Через невеликий вміст фрагментів 1,4-приєднання такий каучук поступається натуральному за своєю еластичністю. У наступні роки полімеризацією 1,3-бутадієну над металорганічними каталізаторами отриманий лінійний стерео-

## 11.3.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОН'ЮГОВАНИХ ДІЄНІВ

Аналогічно алкенам наявність подвійних зв'язків у кон'югованих дієнів може бути доведена звичайними реакціями на кратний зв'язок (реакцією з бромом і реакцією з калій перманганатом). Якщо проба на кратний зв'язок позитивна, то ідентифікацію 1,3-дієнів проводять за утворенням кристалічних продуктів приєднання в реакції дієнового синтезу з ангідридом малеїнової кислоти при нагріванні:



У ІЧ-спектрах кон'югованих дієнів, порівняно з алкенами, характерне зміщення смуги валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку в довгохвильову ділянку ( $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ ) і збільшення її інтенсивності.

В УФ-спектрах кон'югованих дієнів спостерігається інтенсивне поглинання в ділянці  $200\text{--}220\text{ см}^{-1}$ .

ПМР-спектри дієнів не мають суттєвих відмінностей від спектрів алкенів.

## 11.3.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**1,3-Бутадієн (дивініл)**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Безбарвний газ з характерним запахом, при  $20^\circ\text{C}$  існує переважно у вигляді *транс*-ізомеру. Добре розчиняється в етері і бензені, нерозчинний у воді. При температурі  $420^\circ\text{C}$  самозаймається. Використовується для виробництва синтетичних каучуків, пластиків, у синтезі аліциклічних сполук.

**2-Метил-1,3-бутадієн (ізопрен)**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $34,1^\circ\text{C}$ ). Не розчиняється у воді, добре розчинний у більшості вуглеводневих розчинників. У високих концентраціях виявляє наркотичну дію, у малих — подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і очей. Ізопрен — основа багатьох природних сполук, таких як натуральний каучук, терпени, стероїди. Широко використовується в промисловості для одержання ізопренового каучуку, пахучих речовин, ліків.

## Глава 12

### АЛКІНИ

*Алкінами називають аліфатичні вуглеводні, які містять потрійний вуглець-вуглецевий зв'язок.*

Загальна формула алкінів  $C_nH_{2n-2}$ .

Найпростішим представником цього ряду сполук є ацетилен  $C_2H_2$ , тому часто алкіни називають *ацетиленовими вуглеводнями*.

Ацетилен відкрив Е. Деві (1836). Уперше його синтезував М. Бергто з вугілля і водню (1862).

Таблиця 12.1

Представники гомологічного ряду алкінів

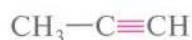
Сполука	Назва за номенклатурою	
	систематичною	раціональною
$HC\equiv CH$	Етин	Ацетилен
$HC\equiv C-CH_3$	Пропін	Метилацетилен
$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	1-Бутин	Етилацетилен
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-Бутин	Диметилацетилен
$HC\equiv C-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	3-Метил-1-бутин	Ізопропілацетилен

#### 12.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

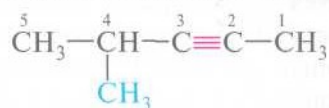
За номенклатурою IUPAC назви алкінів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ин* (*-ін*) з указівкою положення потрійного зв'язку в ланцюзі атомів Карбону (див. табл. 12.1). Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розміщений потрійний зв'язок:



етин



пропін



4-метил-2-пентин

Поряд з номенклатурою IUPAC для найпростіших вуглеводнів часто застосовують раціональні назви. Відповідно до раціональної номенклатури, ацетиленові вуглеводні розглядають як похідні ацетилену, у молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали:



метилацетилен



етилацетилен



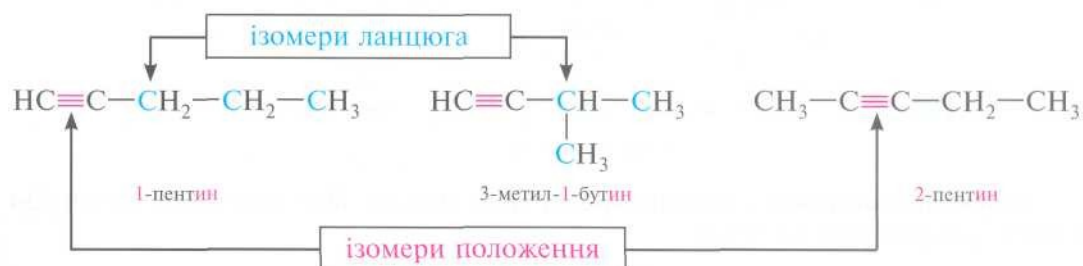
диметилацетилен

Для першого представника гомологічного ряду алкінів збереглася тривіальна назва «ацетилен».

Назви вуглеводневих залишків (радикалів) алкінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса *-іл*:



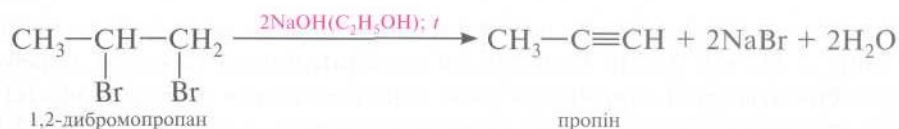
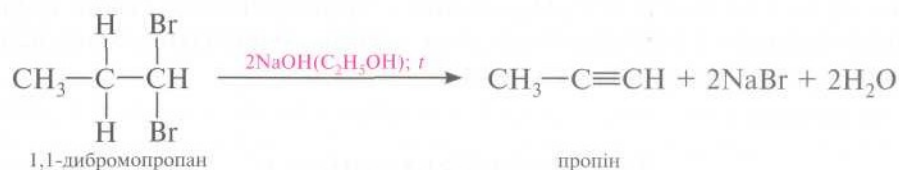
Для алкінів характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглецевого ланцюга (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням потрійного зв'язку (*ізомерія положення*):



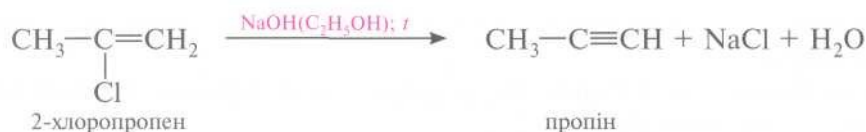
## 12.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Алкіни найчастіше одержують дегідрогалогенуванням дигалогенозаміщених алканів і алкілюванням ацетилену. Для добування ацетилену існує низка специфічних способів.

**Дегідрогалогенування дигалогеналканів і галогеналкенів.** Гемінальні дигалогенозаміщені алканів (атоми галогену розташовані біля одного атома Карбону) і віцинальні дигалогеналкани (атоми галогену розташовані біля двох сусідніх атомів Карбону) у присутності спиртового розчину натрій або калій гідроксиду при нагріванні відщеплюють галогеноводень з утворенням алкінів:



За аналогічних умов алкіни утворюють також і галогеналкени, які містять атом галогену при атомі Карбону з подвійним зв'язком:



**Алкілювання ацетилену.** Алкілюванням називають процес уведення алкільної групи в молекулу органічної сполуки. Цей спосіб дозволяє одержати з ацетилену його гомологи. Для цього спочатку дією на ацетилен натрій амідом  $\text{NaNH}_2$  у рідкому амоніаку або алкілмагнійгалогенідами (реактивами Гриньяра) в етері отримують натрій ацетиленід або алкінілмагнійгалогенід відповідно, які потім обробляють галогеналканом:



**Добування ацетилену з метану (промисловий метод).** При нагріванні метану до  $1500^\circ\text{C}$  утворюється ацетилен:



**Добування ацетилену з кальцій карбїду (промисловий метод).** При взаємодії кальцій карбїду з водою утворюється ацетилен:



Цим способом одержують основну кількість ацетилену, використовуваного для зварювальних робіт.

### 12.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За фізичними властивостями три перших представники гомологічного ряду алкінів за нормальних умов являють собою гази, далі ідуть рідини ( $\text{C}_5-\text{C}_{15}$ ), а починаючи з вуглеводню складу  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ , алкіни — тверді речовини. Зміни температур плавлення і кипіння в гомологічному ряду алкінів підпорядковуються основним закономірностям, характерним для алканів і алкенів.

### 12.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості алкінів зумовлені наявністю в їх структурі потрійного зв'язку (див. с. 44, 45). Атоми Карбону, зв'язані потрійним зв'язком, перебувають у стані *sp*-гібридизації. Потрійний зв'язок — це поєднання одного  $\sigma$ -зв'язку і двох  $\pi$ -зв'язків, розташованих у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 12.1).

Отже, для алкінів, як і для сполук з подвійними зв'язками, характерні реакції електрофільного приєднання за рахунок розриву  $\pi$ -зв'язків. Ці реакції перебігають зазвичай у дві стадії. Після приєднання однієї молекули реагенту алкін



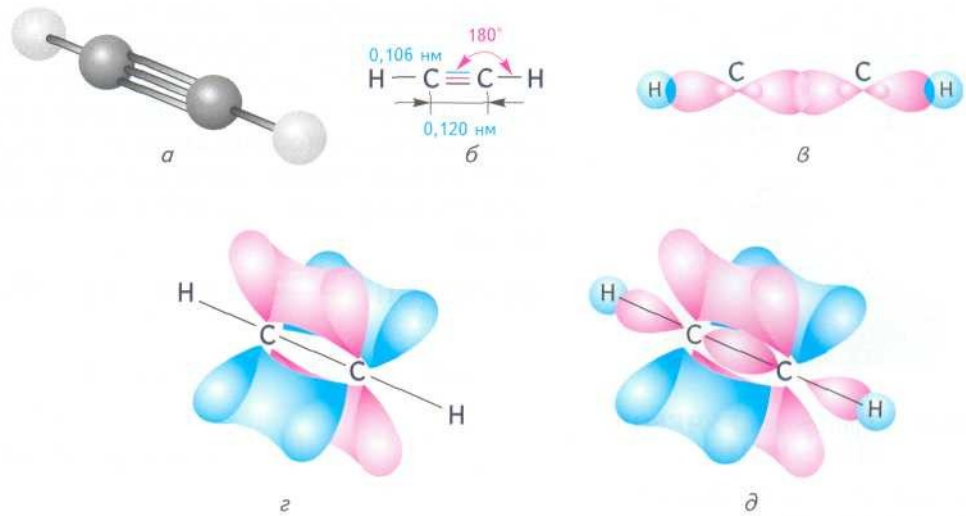


Рис. 12.1. Будова молекули ацетилену:

*a* — кулестрижнева модель; *b* — геометрія молекули; *в* —  $\sigma$ -зв'язки; *г* —  $\pi$ -зв'язки; *д* — атомно-орбітальна модель

перетворюється в заміщений алкен, який може приєднувати за місцем розриву  $\pi$ -зв'язку другу молекулу реагенту. Проте внаслідок більшої електронегативності  $sp$ -гібризованого атома Карбону порівняно з атомом Карбону в  $sp^2$ -гібридації  $\pi$ -зв'язки алкінів важче вступають у хімічну взаємодію з електрофільними реагентами, ніж  $\pi$ -зв'язок алкенів. Тому алкіни порівняно з алкенами дещо менш активні в реакціях електрофільного приєднання. Крім того, завдяки високій електронегативності атома Карбону в  $sp$ -гібридації алкіни з кінцевим потрійним зв'язком  $R-C\equiv C-H$  виявляють слабку  $CH$ -кислотність і здатні замінювати атом Гідрогену на метали та інші групи. Нарешті, аналогічно алкенам алкіни вступають також у реакції окиснення, відновлення і полімеризації.

#### 12.4.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ ( $A_E$ )

Найважливішими реакціями електрофільного приєднання в ряду алкінів є галогенування і гідрогалогенування.

**Галогенування.** Алкіни досить легко приєднують за місцем розриву потрійного зв'язку Хлор і Бром. У реакцію може вступати одна або дві молекули галогену. Унаслідок приєднання однієї молекули галогену утворюється переважно *транс*-дигалогеналкен. Приєднання другої молекули галогену відбувається важче. При цьому утворюється тетразаміщений алкан і спостерігається знебарвлення характерного кольору броду (*якісна реакція на кратний зв'язок*).



Механізм реакції аналогічний галогенуванню алкенів (див. с. 146).



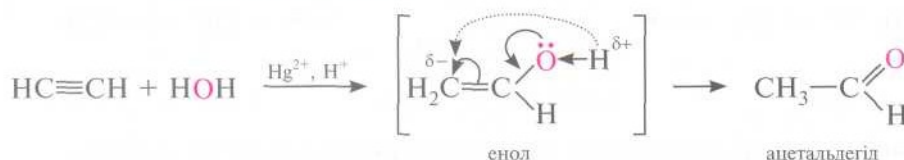
Михайло Григорович КУЧЕРОВ  
(1850—1911)

Російський хімік-органік. Основні наукові праці присвячені розвитку органічного синтезу. Здійснив синтез (1873) дифенілу і його похідних. Досліджував (1875) умови перетворення бромистого вінілу в ацетилен. Відкрив (1881) реакцію каталітичної гідратації ацетиленових вуглеводнів з утворенням карбоніловмісних сполук. Реакція перетворення ацетилену в оцтовий альдегід у присутності солей Меркурію (реакція Кучерова) покладена в основу промислового добування оцтового альдегіду та оцтової кислоти.

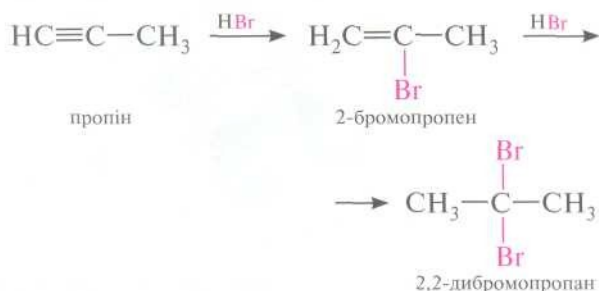
Російським фізико-хімічним товариством була заснована (1915) премія імені М. Г. Кучерова для молодих хіміків-дослідників.

**Гідратація (реакція Кучерова).** Алкіни в присутності каталізатора — солей Меркурію(II) — взаємодіють з водою. Приєднання відбувається за правилом Марковникова. У результаті гідратації ацетилену утворюється ацетальдегід, а його гомологи утворюють кетони. Реакція гідратації алкінів відкрита 1881 року російським хіміком М. Г. Кучеровим.

Гідратація алкінів проходить через стадію утворення енолів — гідроксипохідних вуглеводнів, які містять гідроксильну групу при атомі Карбону з подвійним зв'язком (див. с. 340). Такі сполуки нестійкі. У процесі утворення вони ізомеризуються в більш стабільні карбонільні сполуки — альдегіди або кетони. Ця закономірність була встановлена 1877 року російським хіміком О. П. Ельтековим і отримала назву «правило Ельтекова»:



**Гідрогалогенування.** Алкіни можуть приєднувати одну або дві молекули галогеноводню (HCl, HBr) з утворенням відповідно моногалогенозаміщених алкенів або гемінальних дигалогеналканів (обидва атоми галогену знаходяться при одному атомі Карбону). Приєднання відбувається за правилом Марковникова:

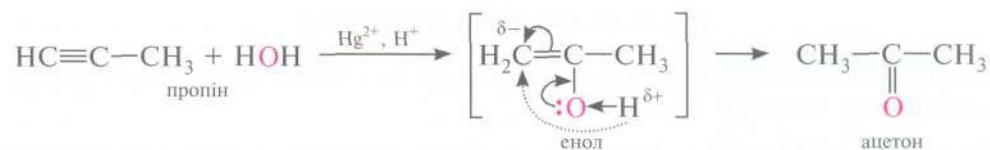


За механізмом реакція аналогічна гідрогалогенуванню алкенів.

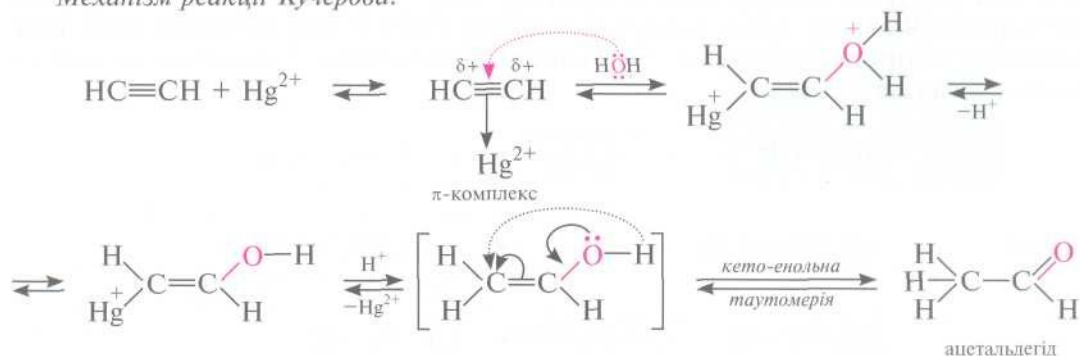
#### 12.4.2. РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ ( $A_N$ )

Алкіни на відміну від алкенів вступають у реакції нуклеофільного приєднання ( $A_N$ ). Здатність алкінів взаємодіяти з нуклеофільними реагентами пояснюється підвищеною електронегативністю *sp*-гібридизованого атома Карбону.

*Нуклеофільним приєднанням ( $A_N$ )* називають реакції приєднання, в яких атакуючою частинкою є нуклеофіл (див. с. 114, 246).



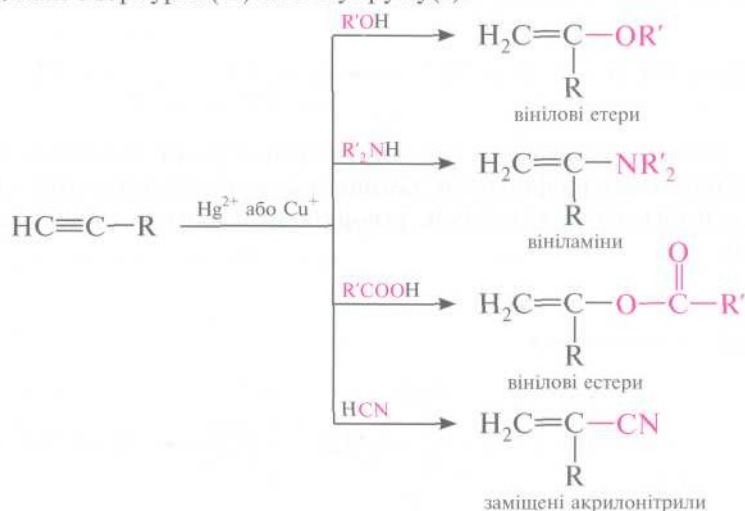
Механізм реакції Кучерова:



Спочатку потрібний зв'язок активується внаслідок утворення π-комплексу з іонами  $\text{Hg}^{2+}$ , а потім відбувається нуклеофільне приєднання молекули води.

Реакцію Кучерова широко використовують у промисловості для добування ацетальдегіду з ацетилену.

**Вінілювання.** Реакції приєднання за місцем розриву потрібного зв'язку алкінів, що приводять до утворення сполук загальної формули  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ , називають реакціями вінілювання. Вінілювання алкінів відбувається за механізмом  $A_N$  і каталізується солями Меркурію(II) або Купруму(I).



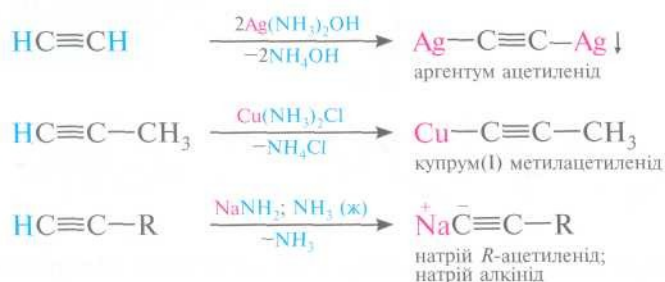
Вінілювання алкінів спиртами в присутності твердого калій гідроксиду вивчено 1887 року російським хіміком О. Є. Фаворським (реакція Фаворського).



## 12.4.3. РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕННЯ

Реакції заміщення характерні для ацетилену та алкінів з кінцевим (термінальним) потрійним зв'язком  $R-C\equiv CH$ .

**Утворення ацетиленідів.** Ацетилен та його гомологи з кінцевим потрійним зв'язком реагують з натрій амідом  $NaNH_2$  у рідкому амоніаку, амоніачному розчині аргентум оксиду  $Ag_2O$  і купрум (I) хлориду  $CuCl$ . У результаті взаємодії атом Гідрогену метинової групи  $\equiv C-H$  заміщується на метал і утворюються солі — ацетиленіди (алкініди).



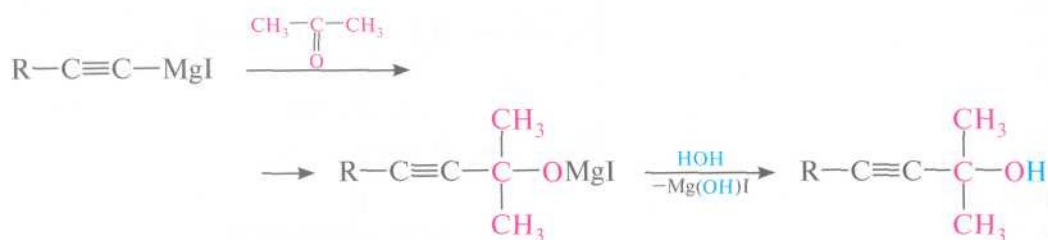
Алкініди аргентуму являють собою осади білого кольору, а купруму(I) — червоно-бурого.

Реакції термінальних алкінів з розчинами амоніакатів аргентуму і купруму(I) є якісними на кінцевий потрійний зв'язок.

Аналогічно перебігає реакція з магнійорганічними сполуками (реактиви Гріньяра):



Металічні похідні алкінів — високореакційноздатні сполуки. Вони легко вступають у реакцію нуклеофільного заміщення з галогеналканами (див. с. 168), взаємодіють з альдегідами і кетонами, утворюючи продукти приєднання по карбонільній групі:

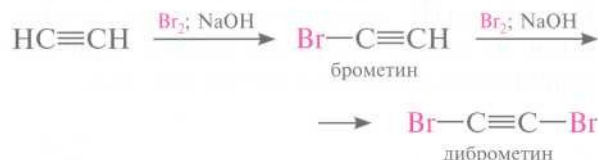


При дії хлоридної кислоти ацетиленіди розкладаються з виділенням вихідного алкіну:



Цю реакцію застосовують для виділення алкінів у чистому вигляді із сумішей з іншими вуглеводнями.

Заміщення атомів Гідрогену біля *sp*-гібризованого атома Карбону в ряду алкінів галогенами. Галогенування ацетилену та його термінальних гомологів здійснюють при дії галогенів у лужному середовищі:



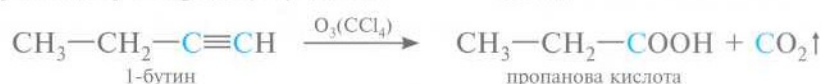
Олександр Павлович ЕЛЬТЕКОВ  
(1846—1894)

#### 12.4.4. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ

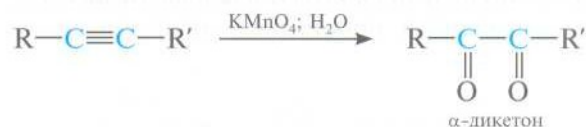
**Окиснення алкінів.** Алкіни, подібно до алкенів, легко окиснюються. Як окисники використовують калій перманганат у нейтральному і лужному середовищах, озон, рутеній(VIII) оксид  $\text{RuO}_4$ , селен(IV) оксид  $\text{SeO}_2$  і под. При окиснюванні калій перманганатом у лужному середовищі або озоном відбувається розщеплення молекули алкінів за місцем розриву потрійного зв'язку й утворюються карбонові кислоти:



Алкіни з кінцевим потрійним зв'язком при окиснюванні в цих умовах утворюють карбонову кислоту і карбон(IV) оксид:



Під дією калій перманганату в нейтральному середовищі, рутеній(VIII) або селен(IV) оксиду алкіни окиснюються до  $\alpha$ -дикетонів:



**Відновлення алкінів.** Алкіни в присутності каталізаторів Pd, Pt або Ni відновлюються з утворенням алканів. Процес гідратування здійснюється ступінчасто:



Російський хімік-органік. Закінчив Харківський університет (1868). Основні наукові праці присвячені дослідженню перетворень вуглеводнів і оксигеновмісних похідних — спиртів, етерів. Відкрив (1877) правило, відповідно до якого гідроксипохідні вуглеводнів, що містять гідроксильну групу при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку, необоротно перетворюються в ізомерні насичені альдегіди і кетони (правило Ельтекова). Розробив метод визначення будови ненасичених вуглеводнів. Відкрив (1878) реакцію одержання альдегідів і кетонів у результаті нагрівання відповідних  $\alpha$ - та  $\beta$ -дибромалканів з водою в присутності плюмбум оксиду (останню стадію називають перегрупуванням Ельтекова).



**Олексій Євграфович ФАВОРСЬКИЙ**  
(1860—1945)

Російський хімік-органік. Закінчив Петербурзький університет (1882).

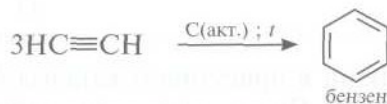
Один із засновників хімії ацетиленових вуглеводнів. Сформулював закономірності перебігу процесів ізомеризації залежно від будови реагентів і умов реакції (правило Фаворського). Відкрив (1905) реакцію одержання третинних ацетиленових спиртів конденсацією ацетиленових вуглеводнів з карбонільними сполуками (реакція Фаворського). Розробив спосіб синтезу діоксану, уперше ним отриманого та описаного (1906). Першим запропонував синтез  $\alpha$ -карбінолів ацетиленового ряду на основі кетонів, а також етерів і естерів на основі ацетилену і спиртів.

Творець наукової школи хіміків-органіків, лауреат Державної премії СРСР (1941).

Реакція має важливе промислове значення, тому що вінілацетилен використовують як проміжний продукт при виробництві синтетичних каучуків.

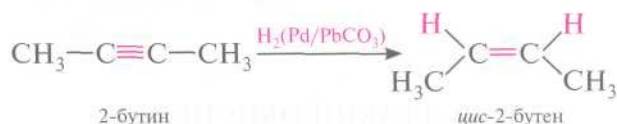
Ацетилен та його гомологи піддаються *циклотримеризації*.

При нагріванні ацетилену в присутності активованого вугілля утворюється бензен.

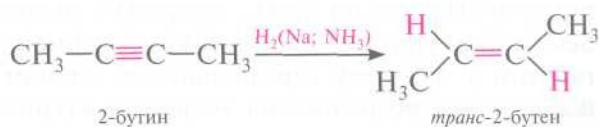


Алкіни при нагріванні в присутності комплексних нікельорганічних каталізаторів  $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$  піддаються циклотримеризації з утворенням бензену і його заміщених:

Алкен, що утворюється як проміжний продукт, не вдається виділити у вільному стані внаслідок швидкого перетворення в алкан. Проте при використанні паладію як каталізатора, частково дезактивованого солями Плюмбуму(II), процес відновлення зупиняється на стадії утворення алкену, причому водень приєднується в *цис*-положення:



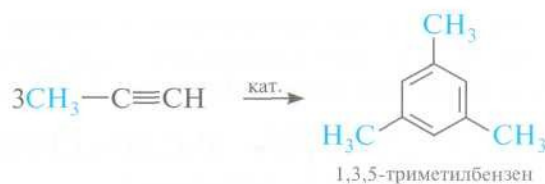
При відновленні алкінів за допомогою натрію в рідкому амоніаку водень також приєднується селективно, але з утворенням *транс*-ізомеру:



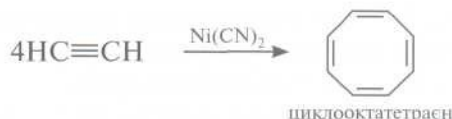
#### 12.4.5. ДИМЕРИЗАЦІЯ, ТРИМЕРИЗАЦІЯ І ТЕТРАМЕРИЗАЦІЯ АЛКІНІВ

Ацетилен у присутності купрум(I) хлориду та амоній хлориду *димеризується* з утворенням вінілацетилену:





Ацетилен при нагріванні в присутності каталізатора нікол ціаніду піддається *циклотетрамеризації* з утворенням циклооктатетраєну:



### 12.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АЛКІНІВ

Наявність кратного зв'язку в структурі алкінів, як і в алкенах, виявляють реакціями з розчином бром або калій перманганату (спостерігається зникнення характерного забарвлення). Щоб відрізнити алкіни з кінцевим потрійним зв'язком від алкенів, використовують реакцію утворення ацетиленідів. Доведенням наявності в сполучі групи  $\equiv\text{C—H}$  слугує утворення осадку з амоніачним розчином аргентум оксиду або купрум(I) хлориду (див. с. 172).

У ІЧ-спектрах алкінів з кінцевим потрійним зв'язком спостерігається смуга поглинання в ділянці  $3300\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання угруповання  $\equiv\text{C—H}$ . Для несиметричних алкінів характерна слабоінтенсивна смуга поглинання в ділянці  $2300\text{—}2100\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням потрійного вуглець-вуглецевого зв'язку. У симетричних алкінів  $\text{R—C}\equiv\text{C—R}$  аналогічна смуга в ІЧ-спектрі визначається дуже важко.

Алкіни подібно до алканів і алкенів поглинають УФ-випромінювання в ділянці нижче  $200\text{ нм}$ .

У ПМР-спектрах алкінів сигнали протона при атомі Карбону з потрійним зв'язком ( $\equiv\text{C—H}$ ) виявляються в ділянці  $2,3\text{—}2,9\text{ млн}^{-1}$ .

Розщеплення алкінів при одержанні мас-спектрів відбувається аналогічно алкенам.

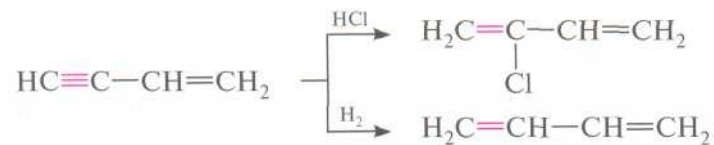
### 12.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Ацетилен**  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Безбарвний газ, без запаху, погано розчиняється у воді, горить яскравим, сильно кіптявим полум'ям, з повітрям утворює вибухові суміші. При згоранні ацетилену в кисні виділяється велика кількість тепла (температура полум'я досягає  $3000^\circ\text{C}$ ). Це дозволяє використовувати ацетилен для автогенного зварювання та різання металів.



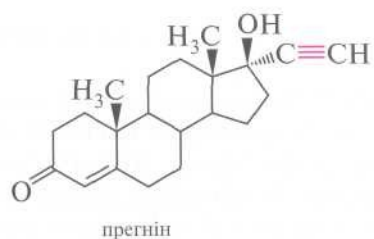
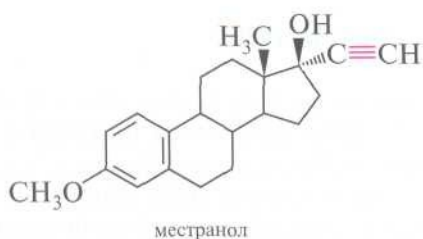
Ацетилен — сировина для багатьох хімічних виробництв. У промисловості його використовують для добування ацетальдегіду і хлорвінілу  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—Cl}$ , з яких у подальшому добувають оцтову кислоту і поліхлорвініл відповідно.

Велику кількість ацетилену використовують у техніці для одержання вінілацетилену, який потім під дією хлороводню перетворюють на хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиєн), а частковим гідруванням — на 1,3-бутадиєн:



Хлоропрен і 1,3-бутадиєн — це цінна вихідна сировина для виробництва синтетичного каучуку. Полімеризацією хлоропрену одержують хлоропреновий каучук, полімеризацією 1,3-бутадиєну — бутадиєновий каучук.

Ряд лікарських речовин стероїдної природи містить у своїй структурі потрійний зв'язок (*местранол*, *прегнін* тощо).





## АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ЦИКЛОАЛКАНИ

*Аліциклічними (від аліфатичні циклічні) називають вуглеводні, молекули яких містять один або кілька циклів неароматичного характеру.*

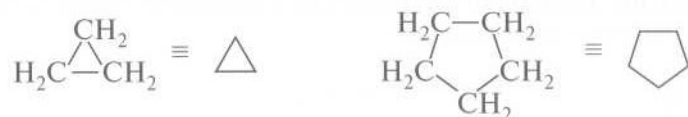
### 13.1. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА АЛІЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Аліциклічні вуглеводні класифікують залежно від кількості циклів, їх величини і способу сполучення.

За числом циклів, які входять до складу молекули, аліциклічні вуглеводні поділяють на моно- і поліциклічні (бі-, трициклічні тощо).

У ряду моноциклічних аліциклічних сполук виділяють малі цикли ( $C_3$  і  $C_4$ ), звичайні ( $C_5$ — $C_7$ ), середні ( $C_8$ — $C_{11}$ ) і макроцикли (12 і більше атомів Карбону).

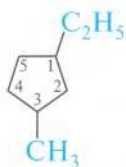
Найбільш численна група в ряду аліциклічних вуглеводнів — моноциклічні сполуки. З метою спрощення написання структурних формул аліциклічні сполуки умовно зображують у вигляді геометричних структур (багатокутників).



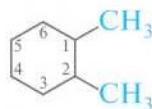
Відповідно до *правил IUPAC* назви моноциклічних аліциклічних вуглеводнів утворюють від назв алканів з відповідною кількістю атомів Карбону, додаючи префікс *цикло-*:



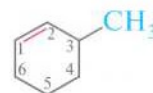
Положення замісників у кільці позначають за допомогою цифрових локантів. Нумерацію атомів Карбону циклу починають з атома, який має замісник і проводять таким чином, щоб інші атоми Карбону циклу, зв'язані з замісниками, одержали якомога менші номери. При наявності в циклі кратного зв'язку нумерацію починають з атомів Карбону, що утворюють кратний зв'язок.



1-етил-3-метилциклопентан

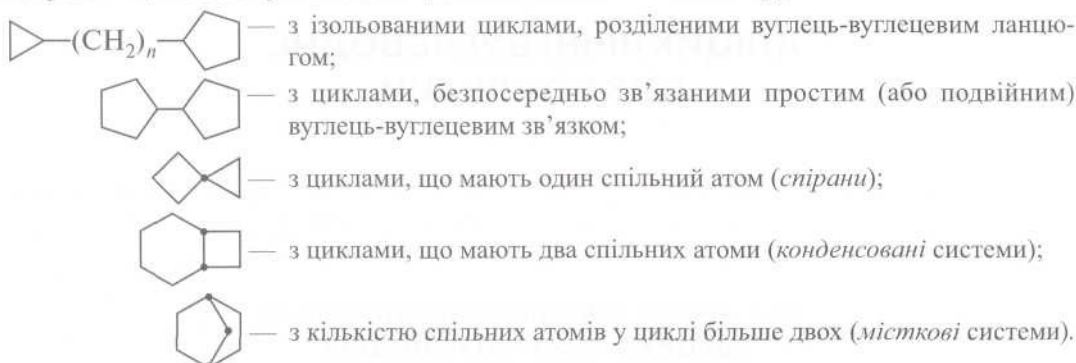


1,2-диметилциклогексан

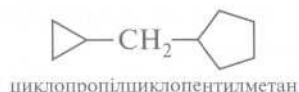


3-метилциклогексен

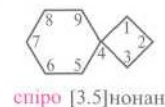
Структури, що складаються з двох і більше циклів, належать до *поліциклічних (багатоядерних) вуглеводнів*. Залежно від взаємного розташування циклів багатоядерні аліциклічні вуглеводні поділяють на такі основні групи:



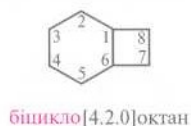
Для перших двох груп вуглеводнів у назвах використовують переважно раціональну номенклатуру:



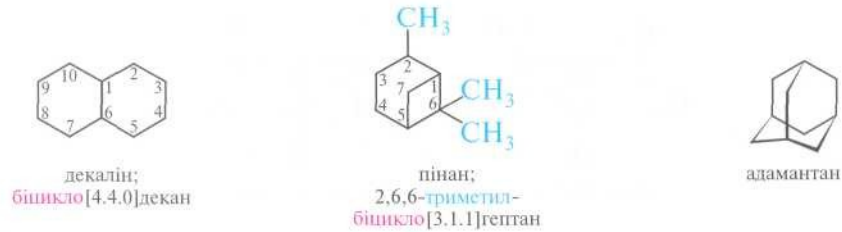
Назву спіранової системи складають, додаючи префікс *спіро-* до назви вуглеводню з відповідною кількістю атомів Карбону. Між префіксом і назвою в квадратних дужках вказують (*у порядку зростання*) кількість атомів Карбону, крім спільного, у кожному з циклів. Нумерацію починають з меншого циклу з найближчого до спільного (вузлового) атома Карбону.



Назви конденсованих і місткових аліциклічних сполук утворюють, додаючи префікс *біцикло-* до назви вуглеводню з відповідним числом атомів Карбону. Між префіксом і назвою вуглеводню в квадратних дужках вказують (*у порядку убавання*) кількість атомів Карбону в кожному із трьох ланцюгів, що з'єднують два третинних (вузлових) атоми Карбону (останні при цьому не враховують). Нумерацію атомів Карбону починають з одного з вузлових атомів і здійснюють таким чином, щоб спочатку був пронумерований самий довгий ланцюг, що сполучає вузлові атоми, потім коротший, а у випадку місткових систем на завершення нумерують найкоротший вуглецевий ланцюг — місток:



Систематичні назви поліциклічних сполук складні, тому частіше використовують тривіальні назви:



Більш докладно в цій главі розглянуті циклоалкани.

### 13.2. ЦИКЛОАЛКАНИ. ІЗОМЕРІЯ

Циклоалкани (циклопарафіни, поліметини, циклани) — одноядерні насичені аліциклічні вуглеводні.

Загальна формула циклоалканів  $C_nH_{2n}$  ( $n \geq 3$ ).

Для циклоалканів характерна структурна, геометрична і оптична ізомерія.

Структурна ізомерія зумовлена:

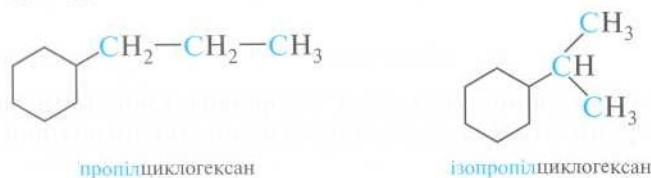
➤ розміром циклу



➤ положенням замісників у циклі



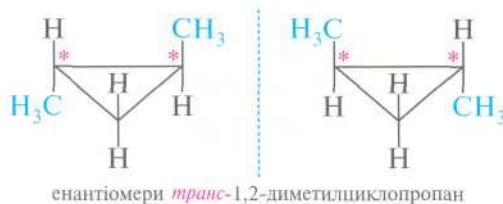
➤ структурою бокових ланцюгів



Геометрична ізомерія циклоалканів зв'язана з різним розташуванням замісників щодо площини циклу (див. с. 84):



Оптична ізомерія характерна для циклоалканів, молекули яких не мають площини симетрії (див. с. 85). Вона нерозривно зв'язана з геометричною ізомерією. Так, транс-1,2-диметилциклопропан існує у вигляді пари енантіомерів:



### 13.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Деякі циклоалкани (циклопропан, циклогексан та інші), а також їх гомологи входять до складу деяких видів нафти, з яких можуть бути виділені в чистому вигляді.

Існує ряд *синтетичних методів добування циклоалканів*.

**Взаємодія  $\alpha,\omega$ -дигалогеналканів<sup>1</sup> з металічним натрієм або цинком.** Цей метод, який є внутрішньомолекулярним варіантом реакції Вюрца, дозволяє одержати три-, чотири- і п'ятичленні циклоалкани:



**Піроліз кальцієвих, барієвих або торієвих солей дикарбонових кислот.** При піролізі (сухий перегонці) кальцієвих, барієвих або торієвих солей дикарбонових кислот утворюються циклічні кетони, які потім відновлюють до відповідних циклоалканів:



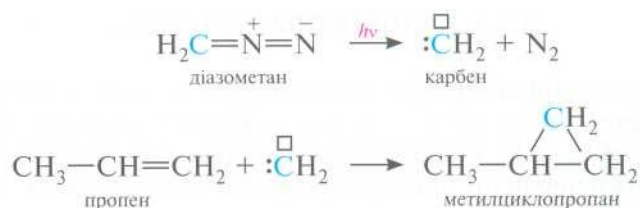
Кальцієві і барієві солі дикарбонових кислот утворюють з високими виходами тільки п'яти- і шестичленні цикли. Для одержання більших циклів використовують солі торію.

**Реакції циклоприєднання.** *Циклоприєднанням називають процес сполучення двох або кількох ненасичених молекул з утворенням продукту циклічної будови.* Залежно від кількості атомів, які беруть участь в утворенні циклу, розрізняють [2+1]-циклоприєднання, [2+2]-циклоприєднання і [4+2]-циклоприєднання.

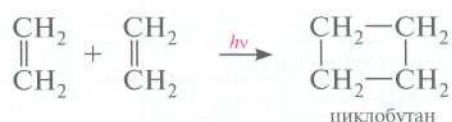
Реакції циклоприєднання мають важливе значення для синтезу різних аlicyclic сполук.

**Взаємодія алкенів з карбенами** ([2+1]-циклоприєднання). Карбени є органічними радикалами (див. с. 289), що утворюються як проміжні продукти при розкладанні діазоалканів або дегідрогалогенуванні галогеналканів. При взаємодії карбенів з алкенами утворюються похідні циклопропану:

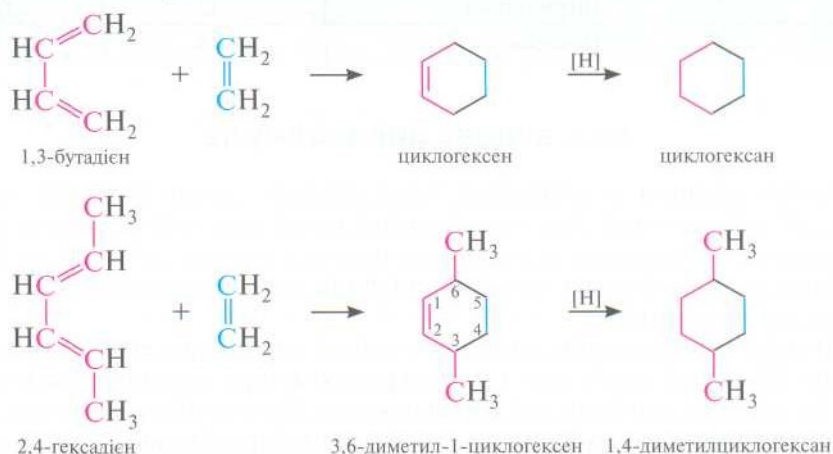
<sup>1</sup> Останню літеру грецького алфавіту  $\omega$  (омега) використовують для позначення замісника, який знаходиться на кінці вуглецевого ланцюга.



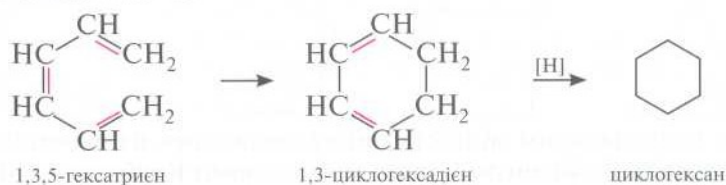
**Димеризація алкенів** ([2+2]-циклопрієднання). Циклопрієднання двох молекул алкену відбувається тільки при УФ-опроміюванні (фотохімічно) і приводить до утворення циклобутану і його похідних:



**Реакція Дільса—Альдера** (дієновий синтез). Реакція являє собою приєднання алкену до кон'югованого дієну (див. с. 162). Дієновий синтез належить до реакцій [4+2]-циклопрієднання і широко застосовується для одержання циклогексану і його похідних. Реакція проходить легко при кімнатній температурі або незначному нагріванні. Утворений циклоалкен відновлюють до циклоалкану:



**Електроциклічні реакції.** Електроциклічною називають реакцію, в якій відбувається утворення  $\sigma$ -зв'язку між кінцями відкритої кон'югованої системи молекули. До електроциклічних реакцій належать також зворотні процеси, тобто такі, що відбуваються з розривом  $\sigma$ -зв'язку й утворенням кон'югованої системи. За допомогою електроциклічних реакцій замикання циклу, що ініціюються термічно або фотохімічно, добувають ненасичені та аліциклічні сполуки, які можуть бути відновлені до циклоалканів:



### 13.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов циклопропан і циклобутан — газоподібні речовини, циклоалкани з розміром циклу від  $C_5$  до  $C_{11}$  — рідини, наступні представники — тверді речовини (табл. 13.1). Порівняно з відповідними алканами (див. табл. 9.3) циклоалкани мають дещо вищі температури кипіння і плавлення. Усі циклоалкани практично нерозчинні у воді.

Таблиця 13.1

Фізичні характеристики циклоалканів

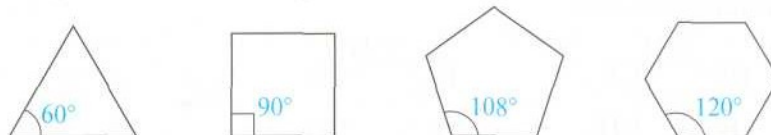
Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$C_3H_6$	Циклопропан	-127	-33
$C_4H_8$	Метилциклопропан	-177	0,7
$C_4H_8$	Циклобутан	-80	13
$C_5H_{10}$	Циклопентан	-93,8	49,3
$C_5H_{10}$	Метилциклобутан	149,3	36,8
$C_6H_{12}$	Циклогексан	6,5	80,7
$C_6H_{12}$	Метилциклопентан	-142,2	71,9
$C_7H_{14}$	Циклогептан	-12	118
$C_8H_{16}$	Циклооктан	14	151

### 13.5. БУДОВА ЦИКЛОАЛКАНІВ

Аналогічно алканам у молекулах циклоалканів атоми Карбону знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації. Але якщо молекули алканів мають значну гнучкість завдяки вільному обертанню навколо вуглець-вуглецевих зв'язків, то молекули циклоалканів, незважаючи на можливі конформаційні повороти, являють собою досить жорсткі утворення.

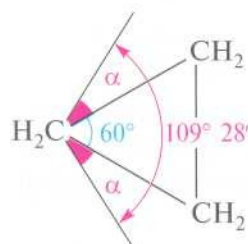
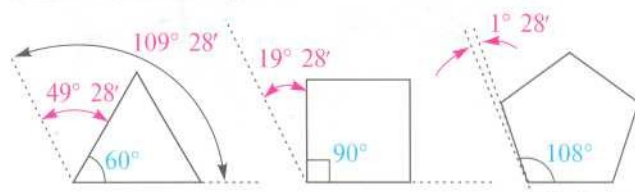
Для молекул циклоалканів, як і для алканів, характерні *торсійне напруження* (напруження Пітцера), пов'язане з взаємодією хімічних зв'язків у заслоненій або частково заслоненій конформації, і *напруження Ван-дер-Ваальса*, зумовлене взаємним відштовхуванням замісників при зближенні на відстань, близьку до суми їх вандерваальсових радіусів (див. с. 66, 87). Для деяких циклоалканів також характерне напруження, пов'язане з відхиленням валентних кутів між вуглець-вуглецевими зв'язками в циклі від нормального (тетраедричного) значення. Це напруження отримало назву «кутове напруження», або «напруга Байєра» (за ім'ям німецького хіміка-органіка Адольфа Байєра, який запропонував 1885 року *теорію напруги циклів*).

За цією теорією циклоалкани розглядалися як плоскі багатокутники.



Чинником, визначальним міцність циклу, вважалось напруження, викликане відхиленням внутрішніх валентних кутів між атомами Карбону в циклі від тетра-

едричного кута  $109^\circ 28'$  у метані. Чим більше таке відхилення, тим вище напруження і менш стійкий цикл.



Куту напругу Байєра оцінюють за допомогою валентного відхилення ( $\alpha$ ), яке припадає на один зв'язок (сторона кута). Для циклопропану валентне відхилення складає  $\alpha = (109^\circ 28' - 60^\circ)/2 = 24^\circ 44'$ , циклобутану —  $\alpha_4 = (109^\circ 28' - 90^\circ)/2 = 9^\circ 44'$ , циклопентану —  $\alpha_5 = (109^\circ 28' - 108^\circ)/2 = 0^\circ 44'$  і т. д. Тричленний цикл менш стійкий, ніж чотиричленний, а той, у свою чергу, менш стійкий, ніж п'ятичленний цикл. Ці уявлення підтверджувалися наявним на той час експериментальним матеріалом. Але вже для шестичленного циклу експериментальні дані вступили в протиріччя з теорією. Шестичленні цикли (внутрішній кут  $120^\circ$ ), які мають значне відхилення валентних кутів від тетраедричного, виявилися стійкішими від п'ятичленних, у яких внутрішні кути найближчі до тетраедричних.

*Причиною невідповідності теорії Байєра експериментальному матеріалові було помилкове уявлення автора про плоску будову циклів. Насправді ж циклоалкани, за винятком циклопропану, не мають плоскої будови.*

Просторова будова циклоалканів визначається різною конформаційною рухливістю атомів Карбону, що залежить від кількості ланок у циклі. *Молекула будь-якого циклоалкану прагне набути в просторі таку форму (конформацію), в якій сума кутового, торсійного і вандерваальсового напружень була б мінімальною.*

З усіх циклоалканів найжорсткішу структуру мають сполуки, які містять тричленний цикл. Оскільки відповідно до правил геометрії три точки завжди лежать в одній площині, тричленний цикл може мати тільки плоску будову. Атоми Гідрогену в такому циклі знаходяться в заслоненій конформації (див. рис. 13.1), що створює сильне торсійне напруження. Поворот навколо вуглець-вуглецевих зв'язків неможливий. Внутрішні валентні кути між зв'язками С—С у тричленному циклі сильно відхилені від тетраедричного значення ( $109^\circ 28'$ ), унаслідок чого виникає велике кутове напруження.

Унаслідок взаємного відштовхування електронних хмар вуглець-вуглецевих зв'язків максимальна електронна густина орбіталей атомів Карбону, які перекри-



Кеннет Сенборн ПІТЦЕР  
(нар. 1914)

Американський хімік. Член Національної академії наук США (з 1949). Наукові праці присвячені квантовій хімії, хімічній термодинаміці і молекулярній спектроскопії. Розробив наближені методи розрахунку термодинамічних властивостей для парафінових і аліциклічних вуглеводнів. Установив, що потенційний бар'єр внутрішнього обертання молекули етану не дорівнює 0, як передбачалося раніше, а складає 3 ккал/моль. Висловив (1947) припущення, що циклопентан існує в складчастій конфігурації.



Адольф Йоган Фрідріх Вільгельм фон БАЙЄР  
(1835—1917)

Німецький хімік-органік. Учився в Гейдельберзькому університеті в Р. В. Бунзена і Ф. А. Кекуле, а також у Берлінському університеті.

Наукові праці належать до синтетичної органічної хімії і стереохімії. Вивчив (1861—1864) будову і властивості сечової кислоти та продуктів її перетворень. Відкрив (1864) барбітурову кислоту і барбітурати. Увів (1866) у практику органічного синтезу метод відновлення органічних речовин цинковим пилом. Синтезував (1869) індол та його похідні, одержав (1870) піколіні і колідіни. Відкрив (1879) індофенінову реакцію. Висунув (1885) теорію напруги циклів, що встановлює залежність міцності циклів від величини кутів між валентними зв'язками. Одержав (1886) терефталеву кислоту. Увів (1888) поняття про *цис-транс*-ізомерію. Експериментально (1888) довів ідентичність усіх вуглецевих атомів у бензені.

Засновник школи хіміків-органіків, лауреат Нобелівської премії (1905).

Чотиричленний цикл, на відміну від тричленного, має все-таки незначну гнучкість. Внутрішні валентні кути в ньому менш спотворені, ніж у тричленному, а отже, і кутове напруження дещо нижче. Намагаючись зменшити торсійне напруження в чотиричленному циклі, один з атомів Карбону виступає з площини інших трьох атомів на кут 25—30°. Тому чотиричленний цикл не плоский, його просторова форма зображена на рис. 13.3, *a*.

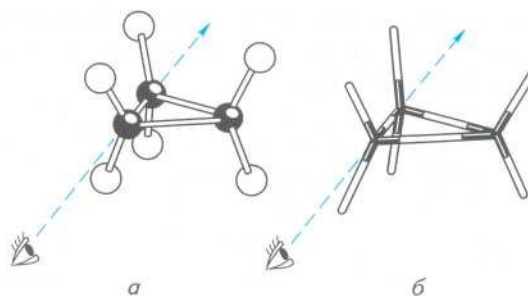


Рис.13.1. Моделі молекули циклопропану:  
*a* — кулестрижнева; *b* — Драйдінга

ваються, в тричленному циклі розташована не по прямій, що з'єднує центри зв'язуваних атомів, а за межами трикутника молекули (рис. 13.2).



Рис. 13.2. Схема утворення вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі циклопропану

Утворюювані при цьому  $\sigma$ -зв'язки відрізняються від звичайних  $\sigma$ -зв'язків. Вони займають проміжне положення між  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язками. Їх називають  $\tau$ -(грец. «*tau*») зв'язками, або «банановими» зв'язками. Незважаючи на те що перекривання за межами трикутника менш ефективне, утворення «бананових» зв'язків для молекули вигідний процес, оскільки в результаті цього кути між зв'язками, що теоретично мають становити 60°, збільшуються до 104°, що відповідно знижує кутове напруження молекули.



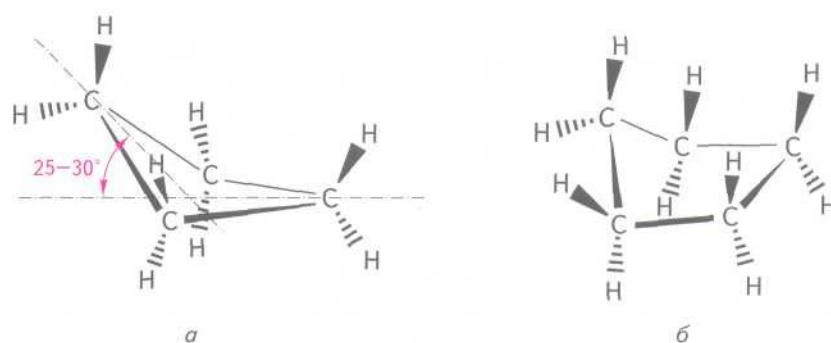


Рис. 13.3. Просторова будова молекул:  
а — циклобутану; б — циклопентану

Ще більша гнучкість характерна для п'ятичленного циклу. На відміну від тричленного і чотиричленного, у п'ятичленному циклі практично відсутнє кутове напруження (відхилення внутрішніх валентних кутів від тетраедричного становить менше  $1^\circ$ ). Однак у плоскому п'ятичленному циклі зв'язки С—Н знаходяться в заслоненій конформації, що створює значне торсійне напруження в молекулі. Намагаючись зменшити торсійне напруження в п'ятичленному циклі, кожний з п'яти атомів Карбону по черзі виступає з площини, в якій розташовані чотири інших атоми Карбону. При цьому кільце начебто перебуває в безперервному хвилеподібному русі. Ця неплоска, осцилююча структура отримала назву «конверт» (рис. 13.3, б). Незважаючи на те що в конформації «конверт» дещо зростає кутове напруження, це повною мірою компенсується за рахунок зниження торсійного напруження молекули.

У шестичленному циклі, якщо уявити його плоским, внутрішні валентні кути мають дорівнювати  $120^\circ$ , що призвело б до значного кутового напруження. Крім того, у плоскій структурі з'являються взаємодії, пов'язані з заслоненням зв'язків С—Н (торсійне напруження). Уникнути кутового напруження шестичленний цикл може за умови його існування в неплоских конформаціях. Так, молекула циклогексану існує у вигляді двох крайніх конформацій — «крісло» і «ванна» («човен»), які легко переходять одна в одну (рис. 13.4).

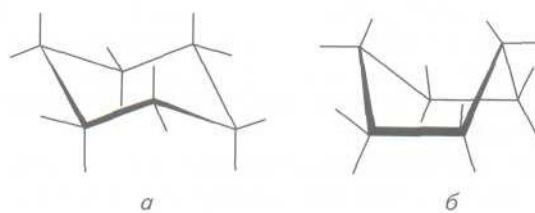


Рис. 13.4. Конформації циклогексану:  
а — «крісло»; б — «ванна»

У зазначених конформаціях усі валентні кути тетраедричні, тому відсутнє кутове напруження. Стьогіша конформація «крісло», оскільки в ній усі атоми Гідрогену і Карбону перебувають у загальмованій конформації, що виключає торсійне напруження (рис. 13.5, а).

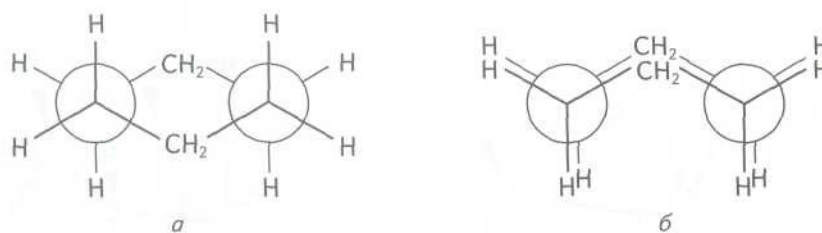
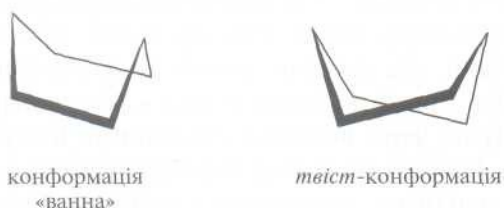


Рис. 13.5. Проекції Ньюмена конформацій циклогексану:

а — «крісло»; б — «ванна»

У конформації «ванна» при атомах Карбону, розташованих у «основі ванни», атоми Гідрогену знаходяться в заслоненій конформації (рис. 13.5, б), що створює певне торсійне напруження. Ця конформація, будучи гнучкою структурою, може переходити в дещо більш стійку форму (з меншим заслоненням), яку називають *твіст*-конформацією (спотворена «ванна»):

конформація  
«ванна»*твіст*-конформація

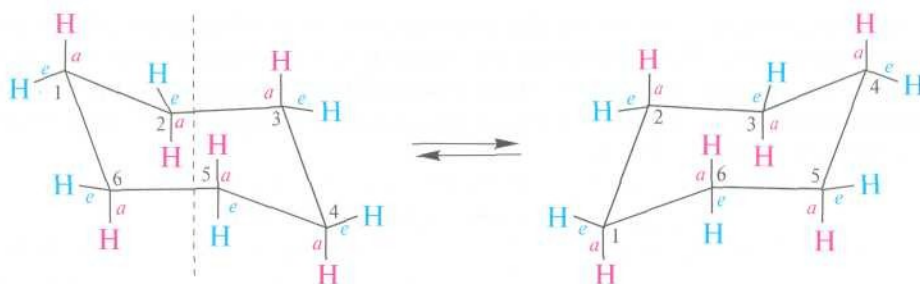
Енергія конформації «крісло» приблизно на 33 кДж/моль нижча за енергію конформації «ванна» і на 21 кДж/моль — за енергію *твіст*-конформації. Тому за звичайних умов переважна частина молекул циклогексану (99,9%) існує в конформації «крісло», причому кільце зазнає безперервної *інверсії*, тобто в результаті обертання навколо вуглець-вуглецевих зв'язків одна конформація «крісло» переходить в іншу з проміжним утворенням конформації «ванна» і *твіст*-конформації:

конформація  
«крісло»конформація  
«ванна»*твіст*-  
конформаціяконформація  
«крісло»

Дві конформації «крісло» можуть взаємоперетворюватися також без проходження через конформацію «ванна».

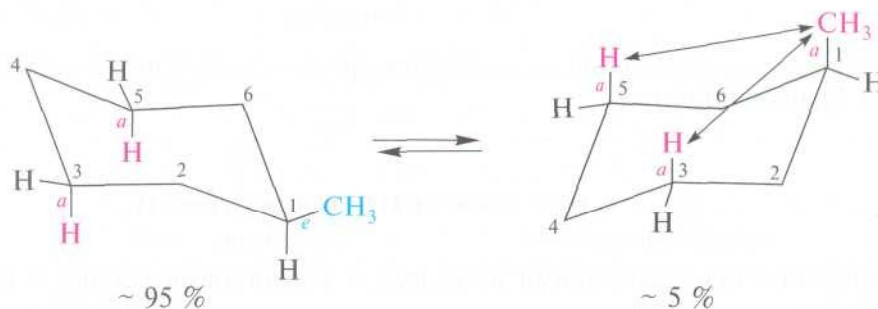
Слід зазначити, що молекула циклогексану в конформації «крісло» має два типи зв'язків С—Н. Шість з них (по одному при кожному атомі Карбону) напрямлені паралельно осі симетрії поперемінно догори і додолу. Ці зв'язки називають *аксіальними* і позначають символом *a*. Інші шість зв'язків С—Н напрямлені радіально, розміщуючись поблизу площини кільця. Їх називають *екваторіальними* і позначають символом *e*.

Таким чином, кожен атом Карбону має один аксіальний, а другий — екваторіальний зв'язок С—Н. У процесі інверсії циклу аксіальні зв'язки стають екваторіальними і навпаки:



Унаслідок високої частоти інверсії циклогексанового циклу ( $\sim 100\,000$  разів за секунду при  $25^\circ\text{C}$ ) усі 12 атомів Гідрогену в ньому еквівалентні.

Для монозаміщеного циклогексану дві конформації «крісло» енергетично нерівноцінні. Більш стабільна є конформація з екваторіальним положенням замісника, тому більша частина молекул існує в цій конформації. Приблизно 95% молекул метилциклогексану в рівноважній суміші мають екваторіальне положення метильної групи і лише близько 5% — аксіальне:



Аксіальне положення замісника для молекули менш вигідне, тому що в цьому випадку виявляється взаємодія замісника з аксіально розташованими атомами Гідрогену в положеннях 3 і 5, що призводить до *стеричного відштовхування*.

За наявності в молекулі кількох замісників переважно утворюється конформація з максимально можливою кількістю груп в екваторіальному положенні.

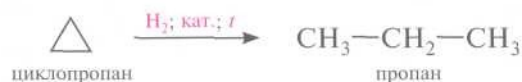
### 13.6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У хімічному відношенні циклоалкани часто поведуться подібно до алканів. Для них характерні **реакції заміщення**, що перебігають за **радикальним механізмом ( $S_R$ )**:



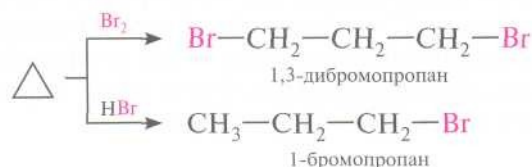
Циклоалкани з малими циклами (циклопропан і циклобутан) виявляють своєрідні хімічні властивості, пов'язані з особливістю їх будови (див. с. 183, 184). Через

велике кутове і торсійне напруження тричленний цикл і меншою мірою чотиричленний є нестійкими. Тому сполуки, що містять три- і чотиричленні цикли, поряд з реакціями заміщення вступають також у **реакції приєднання, що супроводжуються розкриттям циклу**. Циклопропан у присутності каталізаторів Ni, Pt і нагріванні до 50 °С легко приєднують водень:



Циклобутан приєднує водень при вищій температурі (200 °С).

Аналогічно відбувається реакція циклопропану з галогенами і галогеноводнями:



Приєднання галогеноводнів до алкілзаміщених циклопропану здійснюється за правилом Марковникова.



Циклобутан з галогеноводнями не реагує, а з галогенами вступає в реакцію заміщення  $S_R$ .

Для циклоалканів та їх похідних характерні **реакції звуження та розширення циклів**. Реакції перебігають у присутності каталізаторів кислот Льюїса:



### 13.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Унаслідок високої інертності циклоалканів (за винятком циклопропану, що виявляє ненасичений характер) для їх ідентифікації зазвичай не застосовують хімічні методи.

Циклоалкани, як і алкани, поглинають УФ-випромінювання в ділянці менше 200 нм, що дозволяє використовувати їх як розчинники для вимірювання електронних спектрів інших сполук.

ІЧ-спектри циклоалканів, крім циклопропану та його похідних, дуже схожі з ІЧ-спектрами алканів. У ІЧ-спектрах циклопропанового циклу є смуги поглинання в ділянці 1050 і 1000  $\text{см}^{-1}$ , які відповідають деформаційним коливанням кільця, та в ділянці 3100—3010  $\text{см}^{-1}$ , що характеризують валентні коливання зв'язків С—Н.

У ПМР-спектрах циклоалканів сигнали протонів циклу виявляються в тій же ділянці, що і в алканів. Деякі особливості має тричленний цикл, протони якого поглинають випромінювання в сильному полі ( $0,1-0,6 \text{ млн}^{-1}$ ).

### 13.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Циклопропан.** Безбарвний газ (т. кип.  $-34,5^\circ\text{C}$ ), добре розчинний в органічних розчинниках, погано розчиняється у воді. Легкозаймистий, суміші з киснем або нітроген(IV) оксидом вибухонебезпечні. Використовують у медичній практиці як засіб для інгаляційного наркозу.

**Циклопентан.** Безбарвна рідина (т. кип.  $49,3^\circ\text{C}$ ). Не розчиняється у воді, розчинний в органічних розчинниках, ефективний розчинник для естерів целюлози. Має наркотичну дію. Використовують в органічному синтезі. Циклопентанове кільце входить до складу важливих біологічно активних сполук — *простагландинів* (див. розд. 37.3.1).

**Циклогексан.** Безбарвна рідина (т. кип.  $80,7^\circ\text{C}$ ), не розчиняється у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Широко використовують як розчинник, а також як вихідну сировину для виробництва капролактаму та адипінової кислоти.

**Адамантан.** Безбарвна кристалічна речовина зі слабким запахом камфори. Температура плавлення становить  $270^\circ\text{C}$ , але вже при кімнатній температурі кристали сублімуються. Уперше добутий з нафти 1933 року.



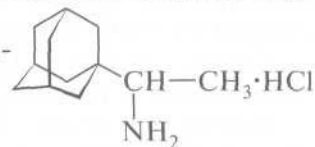
Молекула адамантану містить конденсовану систему, яка складається з трьох циклогексанових кілець, які мають конформацію «крісло». Просторове розташування атомів Карбону відповідає кристалічній решітці алмазу.

Деякі похідні адамантану застосовуються в медичній практиці як лікарські засоби, що мають сильну протівірусну дію.



**1-Аміноадамантан гідрохлорид** (мідантан). Використовують у медицині як препарат, що має протівірусну дію (проти вірусів грипу типу  $A_2$ ), а також для лікування хвороби Паркінсона.

**1-(1'-Адамантил)етиламін гідрохлорид** (ремантадин). Застосовують у медичній практиці як протівірусний засіб.



## Глава 14

# АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ

Термін «ароматичні» спочатку застосовували для органічних сполук, які або самі мали приємний запах, або ж виділялися з природних речовин із приємним запахом. Надалі назва збереглася за великою групою органічних сполук, які виявляють схожі з бензеном властивості.

*До ароматичних вуглеводнів належать сполуки, молекули яких містять одне або кілька бензенових кілець.*

Залежно від кількості бензенових циклів, які входять до складу молекули, розрізняють *одноядерні (моноциклічні) і багатоядерні (поліциклічні) арени*. Багатоядерні арени поділяють на *арени з конденсованими циклами (анельовані) та арени з ізольованими циклами*.

### 14.1. ОДНОЯДЕРНІ АРЕНИ. БУДОВА БЕНЗЕНУ. АРОМАТИЧНІСТЬ

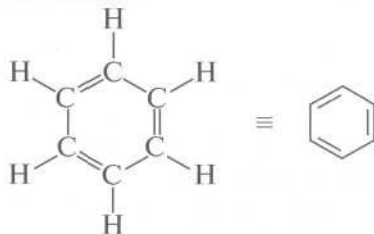
Найпростішим представником одноядерних ароматичних вуглеводнів є бензен\* (бензол)  $C_6H_6$ .

Уперше бензен був отриманий Майклом Фарадеем 1825 року з конденсованих залишків світільного газу, який утворюється в процесі переробки кам'яного вугілля. Проте будова його молекули тривалий час залишалася для хіміків загадкою.

Незважаючи на те що формула  $C_6H_6$  передбачає досить виражений ненасичений характер, бензен, на відміну від ненасичених сполук, виявився відносно інертною речовиною. Так, він порівняно стійкий до нагрівання і дії окисників, практично не вступає в характерні для ненасичених сполук реакції приєднання. Навпаки, для бензену більш характерними виявилися не властиві ненасиченим сполукам реакції заміщення.

Сполуці складу  $C_6H_6$  приписувалися різні структурні формули, але всі вони не пояснювали повною мірою хімічні властивості бензену.

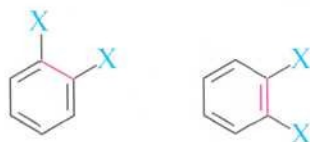
Важливим етапом у встановленні будови бензену стала висловлена німецьким хіміком Фрідріхом Августом Кекуле ідея про циклічну будову його молекули. У 1865 році він запропонував формулу у вигляді циклу із шести атомів Карбону з розташованими почергово простими і подвійними зв'язками. Ця формула відома в органічній хімії як *формула Кекуле*:



\* За пропозицією УНКоХіТерН (див. с. 26).

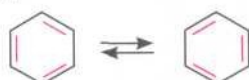
Формула Кекуле припускає рівноцінність усіх атомів Карбону в молекулі, що пізніше було підтверджено дослідженнями Альберта Ладенбурга (1874) і Едуарда Вроблевського (1878).

Разом з тим відповідно до формули Кекуле бензен повинен мати два 1,2-дизаміщених ізомери:



Але експериментально було встановлено, що 1,2-дизаміщені бензени не мають ізомерів положення, тобто вони існують у вигляді однієї речовини.

На пояснення цього протиріччя 1872 року Кекуле висунув осциляційну гіпотезу, згідно з якою три подвійні зв'язки в молекулі бензену не фіксовані, а безперервно переміщуються (осцилюють) між двома можливими положеннями:



Правильно відображаючи деякі властивості бензену, формула Кекуле все ж таки не узгоджувалася з низкою встановлених фактів. Як і раніше, залишалося незрозумілим, чому за наявності в молекулі трьох подвійних зв'язків бензен виявляє значну інертність у реакціях приєднання і надто більш схильний до реакцій заміщення, чому він стійкий до нагрівання і дії окисників. Усе це змушувало хіміків переглядати структури бензену.



Майкл ФАРАДЕЙ  
(1791—1867)

Англійський фізик і хімік, член Лондонського королівського товариства (з 1824). Навчався самостійно. Наукові дослідження почав у галузі хімії. Відкрив (1825) бензен, ізобутилен. Одержав (1826)  $\alpha$ - і  $\beta$ -нафталенсульфокислоти та їх солі. Поклав початок (1826) дослідженням натурального каучуку. Один з перших вивчав каталітичні реакції. Уперше одержав (1828) етилсульфатну кислоту при взаємодії етилену із сульфатною кислотою. Установив (1833) кількісні закони електролізу. Величезні його заслуги в галузі фізики. Проводив дослідження з електромагнетизму. Творець учення про електромагнітне поле. Увів поняття «діелектрична проникність».



#### Сновидіння Кекуле

Упродовж майже 30 років хіміки намагалися розгадати будову сполуки складу  $C_6H_6$ . Моменти творчого прозріння іноді приходять уві сні. Фрідріх Кекуле (див. с. 22) під час роботи над підручником (1861) несподівано задрімав. Йому приснилися ланцюжки атомів Карбону, що перепліталися і скручувалися, як змійки. Раптом голова однієї змії схопила свій власний хвіст і утворила замкнене кільце. Згодом Кекуле висловив (1865) ідею про циклічну будову молекули.

У своїй імпровізованій промові на святкуванні 25-ї річниці, присвяченій праці з циклічної структури бензену, він уперше повідомив про своє сновидіння і підсумував: «Давайте вчитися спати, і, можливо, тоді ми дізнаємося правду. Але при цьому давайте остерігатися опубліковувати наші сновидіння, поки вони не будуть перевірені розбудженим розумом».

За сучасними уявленнями, що ґрунтуються на даних квантової хімії і фізико-хімічних досліджень, молекула бензену є правильним плоским шестикутником. Усі атоми Карбону знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридації. Кожен атом Карбону утворює три  $\sigma$ -зв'язки (один С—Н і два С—С), які лежать в одній площині під кутом  $120^\circ$  один до одного (рис. 14.1, а) і надає одну  $p$ -орбіталь для утворення замкненої кон'югованої системи, електронна густина якої рівномірно розподілена (делокалізована) між атомами Карбону і сконцентрована в основному над і під площиною  $\sigma$ -скелета молекули (рис. 14.1, б).

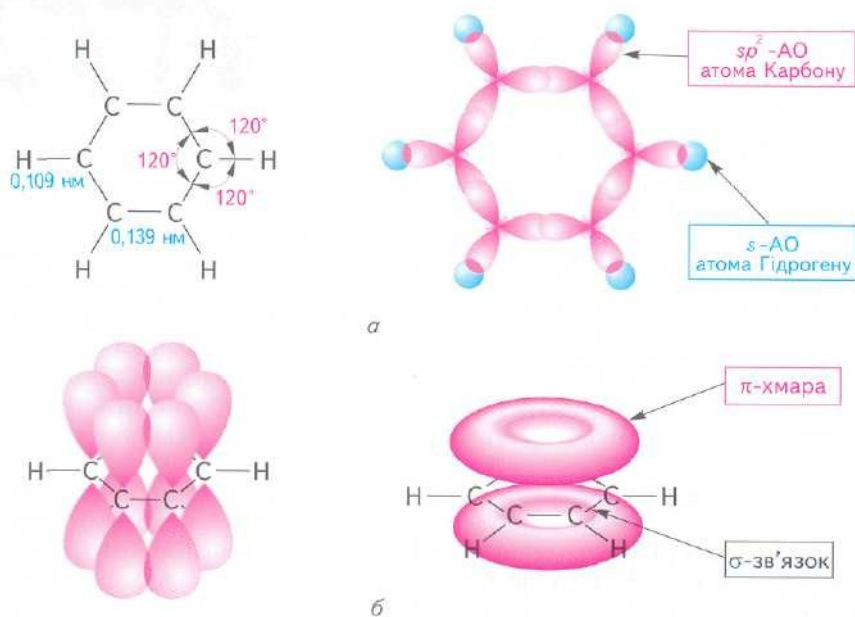


Рис. 14.1. Схема утворення  $\sigma$ -зв'язків (а) і замкненої  $\pi$ -електронної системи (б) у молекулі бензену

Утворення замкненої кон'югованої системи (ароматичного секстету) для молекули бензену енергетично вигідний процес. Експериментально встановлено, що кон'югація в циклі приводить до зменшення енергії на 150,7 кДж/моль, тобто реально бензен виявився на 150,7 кДж/моль стабільнішим, ніж це можна було припустити, виходячи з формули Кекуле. Різниця енергій реального стану молекули бензену і розрахованої для гіпотетичної структури — 1,3,5-циклогексатриєну (*енергія резонансу*) і є причиною високої стійкості молекули.

З позицій теорії молекулярних орбіталей при перекриванні шести  $p$ -атомних орбіталей утворюється шість  $\pi$ -молекулярних орбіталей, з яких три — зв'язуючі, а три — антизв'язуючі  $\pi$ -МО. Кожна МО характеризується певною енергією і може бути заповнена двома електронами з антипаралельними спінами. В основному стані шість  $\pi$ -електронів займають три зв'язуючі  $\pi$ -МО, які мають нижчу енергію. Високоенергетичні антизв'язуючі  $\pi^*$ -МО залишаються незаповненими (рис. 14.2).

Підвищена стійкість молекули бензену визначається енергією нижчої  $\pi_1$ -МО, в якій  $\pi$ -електронна хмара охоплює всі атоми Карбону циклу (рис. 14.2). Унаслідок кон'югації всі вуглець-вуглецеві зв'язки в молекулі бензену вирівняні.



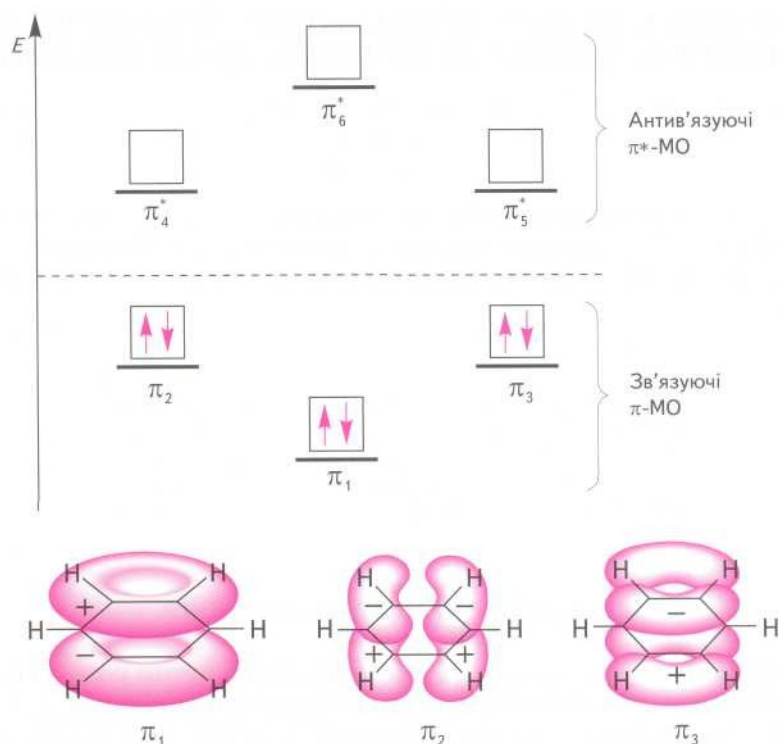


Рис. 14.2. Енергетичні рівні шести  $\pi$ -молекулярних орбіталей бензену і схематичне зображення трьох зв'язуючих  $\pi$ -МО ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$  і  $\pi_3$ )

Таким чином, у бензеновому кільці немає простих і подвійних зв'язків. На кожен вуглець-вуглецевий зв'язок, окрім двох  $\sigma$ -електронів, припадає електронна густина одного  $\pi$ -електрона. Такий зв'язок називають ароматичним. Якщо довжина простого зв'язку С—С в алканах становить 0,154 нм, довжина подвійного зв'язку в алкенах — 0,134 нм, то довжина вуглець-вуглецевого зв'язку в молекулі бензену дорівнює 0,139 нм, тобто є проміжною між довжиною одинарного і подвійного зв'язків.

Делокалізація  $\pi$ -електронної густини і вирівняність зв'язків у бензеновому кільці графічно зображуються у вигляді кола всередині правильного шестикутника:



Однак поряд з таким зображенням у хімії широко використовується і формула Кекуле, яка особливо зручна для опису механізмів реакцій. Але, застосовуючи формулу Кекуле, необхідно пам'ятати, що  $\pi$ -електронна густина в бензеновому кільці делокалізована, а зв'язки між атомами Карбону вирівняні.

*Сукупність специфічних властивостей бензену, а саме висока стабільність, інертність у реакціях приєднання і схильність до реакцій заміщення отримала загальну назву «ароматичність», або «ароматичні властивості».*

У 1931 році німецький учений Еріх Гюккель на підставі квантово-хімічних розрахунків за допомогою методу МО сформулював правило стабільності циклічних

кон'югованих систем, що являє собою теоретично обґрунтований метод, який дозволяє передбачити, буде циклічна кон'югована система ароматичною чи ні.

*Відповідно до правила Гюккеля критерієм ароматичності органічної сполуки є наявність у її структурі плоского циклу, який містить замкнену кон'юговану систему, що включає  $(4n + 2)$   $\pi$ -електронів, де  $n = 0, 1, 2, 3$  і т. д.*

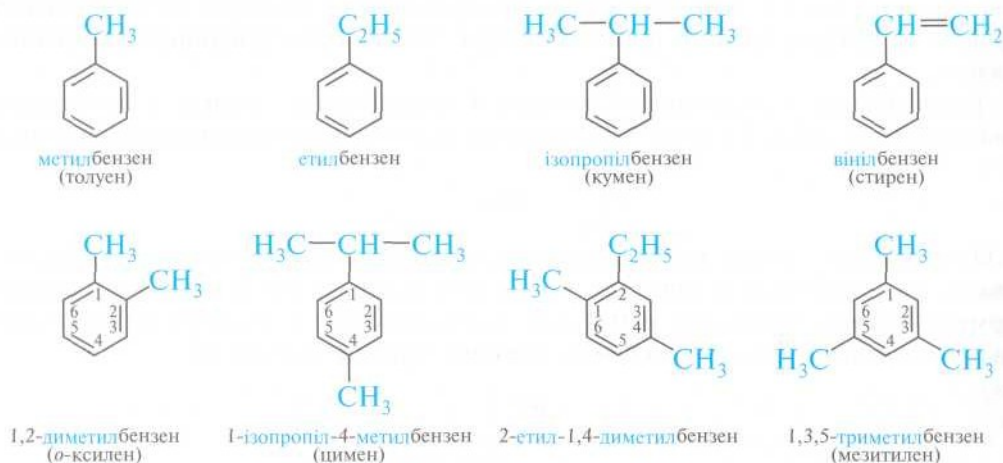
До найбільш розповсюджених ароматичних систем, які містять шість  $\pi$ -електронів ( $n = 1$ ), належать бензен та його похідні. Правило Гюккеля застосовують і до систем з конденсованими ядрами, таких як нафтаден, антрацен і фенантрен:



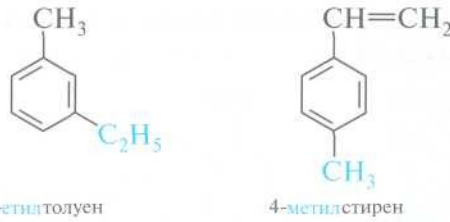
## 14.2. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* одноядерні арили розглядають як продукти заміщення бензену: метилбензен, етилбензен, вінілбензен і т. д. За наявності в бензеновому кільці двох і більше замісників їх положення вказують цифрами. Нумерацію атомів Карбону бензенового кільця здійснюють так, щоб замісники мали якомога менші номери. У дизаміщених бензену положення замісників поряд із цифровими локантами відображають також позначеннями: *орто-* (*o-*) положення — 1,2; *мета-* (*m-*) положення — 1,3 і *пара-* (*p-*) положення — 1,4.

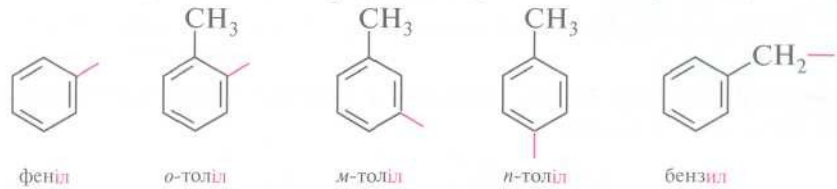
Окрім систематичних назв, у ряду одноядерних аренів збереглися і *тривіальні назви*: толуен, ксилен, кумен тощо. Нижче наведені деякі представники аренів (тривіальні назви подано в дужках):



Іноді моноциклічні ароматичні вуглеводні розглядають як похідні якогось іншого вуглеводню, що має тривіальну назву, — толуену, стирену тощо:



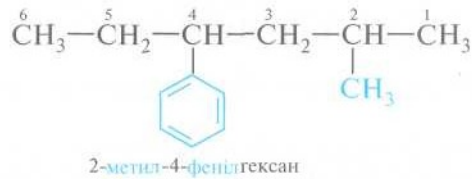
Загальна назва одновалентних радикалів ароматичних вуглеводнів — *арили* (Ar).



Двовалентний радикал бензену називають *феніленом*:



Вищі гомологи бензену найчастіше розглядають як похідні аліфатичних вуглеводнів, що містять як замісник бензенове ядро:

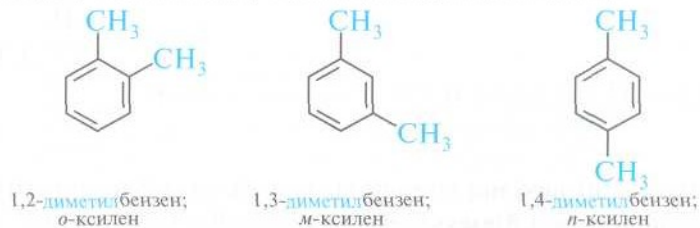


*Ізомерія* гомологів бензену зумовлена різною будовою, положенням і кількістю замісників у бензеновому кільці.

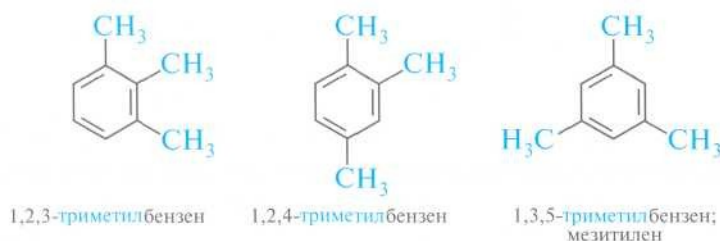
Однозаміщені гомологи бензену не мають ізомерів положення, оскільки всі атоми Карбону в бензеновому кільці рівноцінні. Разом з тим для них характерна *ізомерія, яка пов'язана з різною структурою замісника*:



Дизаміщені бензени існують у трьох ізомерних формах, які мають різне положення замісників у бензеновому кільці (*ізомери положення*):



Тризаміщені бензени з однаковими замісниками в бензеновому кільці також мають три ізомери положення:



Для гомологів бензену також характерна ізомерія, зумовлена різною кількістю замісників у бензеновому кільці:

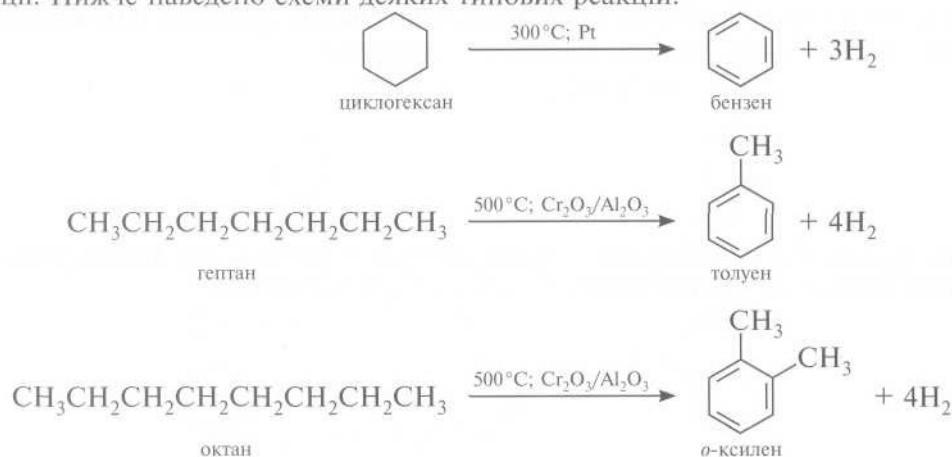


### 14.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

#### 14.3.1. ПРИРОДНІ ДЖЕРЕЛА

Основними природними джерелами ароматичних вуглеводнів є нафта і кам'яне вугілля.

**Добування з нафти.** У сирій нафті міститься невелика кількість ароматичних вуглеводнів. Тому з метою збільшення їх масової частки нафту піддають так званій *ароматизації*, тобто нагрівають при високій температурі та тиску в присутності каталізаторів. При цьому відбуваються процеси дегідрування, ізомеризації і циклізації. Нижче наведено схеми деяких типових реакцій:



Після ароматизації вихідна сировина, яка містила близько 10% аренів і 65% алканів, перетворюється в продукт, що включає 50–65% аренів.

Важливий внесок у вивчення процесів, які перебігають при ароматизації нафти, зробили відомі вчені Микола Дмитрович Зелінський, Борис Олександрович Казанський, Альфред Феліксівич Плате та ін.

**Добування з кам'яного вугілля.** При нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря до 1000—1300°C утворюється кокс, коксовий газ і кам'яновугільна смола. У 1 м<sup>3</sup> коксового газу міститься близько 30 г бензену і 10 г толуену. Кам'яновугільна смола — складна суміш органічних сполук. Піддаючи її фракційній перегонці, одержують одноядерні ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени), багатоядерні ацени (нафтален, антрацен), феноли, гетероциклічні сполуки тощо. Усього з кам'яновугільної смоли виділено понад 120 індивідуальних речовин.



**Еріх Армад Артур Йозеф ГЮККЕЛЬ (1896—1980)**

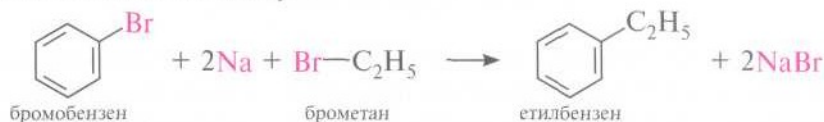
Німецький фізик і хімік-теоретик. Учень П. Й. В. Дебая.

Основний науковий напрям — розробка квантово-хімічних методів вивчення будови молекул. Пояснив (1929—1930) природу зв'язку в ненасичених і ароматичних сполуках. Висунув (1930) пояснення стійкості ароматичного секстету на основі методу молекулярних орбіталей (правило Гюккеля).

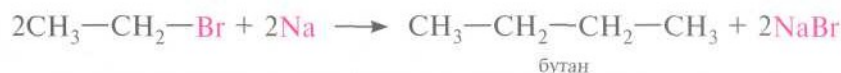
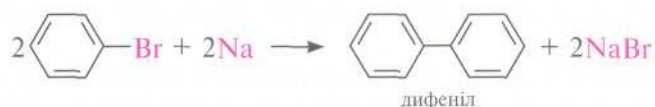
### 14.3.2. СИНТЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

**Циклотримеризація алкінів.** При нагріванні в присутності активованого вугілля або комплексних нікельорганічних каталізаторів алкіни утворюють бензен та його гомологи (див. с. 174).

**Взаємодія суміші алкіл- і арилгалогенідів з металічним натрієм (реакція Вюрца—Фіттіга).** При обробці металічним натрієм суміші галогеналканів і галогенаренів утворюються гомологи бензену:



Ця реакція — окремий випадок реакції Вюрца стосовно аренів. Як побічні продукти в процесі реакції Вюрца—Фіттіга утворюються алкани, а також дифеніл та його гомологи:



**Алкілювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем—Крафтсом.** Реакція Фріделя—Крафтса (1887) є загальним методом добування гомологів бензену і ґрунтується на взаємодії ароматичних вуглеводнів з алкілюючими агентами — галогеналканами, алкенами і спиртами (див. алкілювання за Фріделем—Крафтсом, с. 202).

#### 14.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов бензен і нижчі члени гомологічного ряду є рідинами, які мають сильний специфічний запах (табл. 14.1).

Таблиця 14.1

Фізичні характеристики нижчих гомологів бензену

Сполука	Температура, °C		$d_4^{20}$
	плавлення	кипіння	
Бензен	-5,5	80,1	0,8790
Толуен	-95,0	110,6	0,8669
<i>o</i> -Ксилен	-25,0	144,4	0,8802
<i>m</i> -Ксилен	47,9	139,1	0,8641
<i>n</i> -Ксилен	13,3	138,4	0,8610
Кумен	-96,0	152,4	0,8618
Мезитилен	-44,7	164,7	0,8651
<i>n</i> -Цимен	-67,9	177,1	0,8573
Стирен	-30,6	145,2	0,9060

Усі ароматичні вуглеводні нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках. Багато з них найкращі розчинники для інших органічних речовин. Через високий вміст вуглецю ароматичні вуглеводні горять сильно коптявим полум'ям. Бензен дуже отруйний. Тривале вдихання його парів викликає лейкемію.

#### 14.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність бензену і його гомологів визначається переважно наявністю в структурі замкненої  $\pi$ -електронної системи, яка є зоною підвищеної електронної густини молекули і здатна притягати позитивно заряджені частинки — електрофіли. Тому *ароматичні вуглеводні*, як і алкени, *мають нуклеофільний характер*. Однак арени, на відміну від ненасичених сполук, при взаємодії з електрофільними реагентами *більш схильні не до реакцій приєднання, а до реакцій заміщення*, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система. Ці реакції називають *реакціями електрофільного заміщення  $S_E$* .

Реакції приєднання для аренів менш характерні, тому що вони призводять до порушення ароматичності. Дуже важко вступають ароматичні вуглеводні і в реакції окиснення.

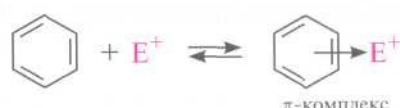
##### 14.5.1. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ( $S_E$ )

Бензен і його гомологи порівняно легко вступають у реакції електрофільного заміщення. Електрофільна частинка, що атакує  $\pi$ -електронну систему бензенового кільця, може бути представлена позитивно зарядженим іоном  $E^+$  або частиною

нейтральної молекули, яка має центр зі зниженою електронною густиною  $E \rightarrow X$  (див. с. 115). Утворення електрофільних частинок для участі в реакції можливе різними способами — під дією  $\pi$ -електронної системи бензенowego кільця, каталізатора, розчинника тощо.

Незважаючи на велике різноманіття електрофільних реагентів і ароматичних систем, переважна більшість реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду розглядається за єдиним загальним механізмом.

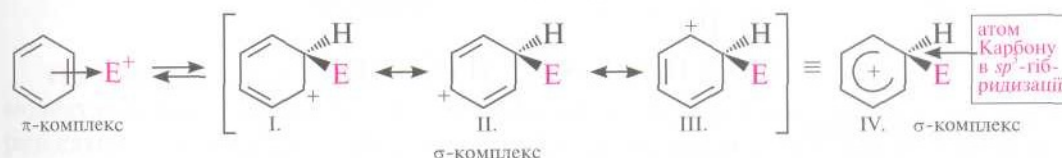
Під час атаки електрофільною частинкою  $\pi$ -електронної системи бензенowego кільця спочатку внаслідок електростатичної взаємодії утворюється нестійкий  $\pi$ -комплекс:



$\pi$ -Комплекс є координаційною сполукою, в якій бензенове кільце — донор електронів, а електрофіль — акцептор. Утворення  $\pi$ -комплексу — швидка і оборотна стадія реакції. Ароматичність бензенowego кільця при цьому не порушується.

У багатьох випадках  $\pi$ -комплекс вдається виявити за допомогою електронних спектрів поглинання. Поглинаючи деяку кількість енергії,  $\pi$ -комплекс перетворюється потім у  $\sigma$ -комплекс (карбокатион). На відміну від  $\pi$ -комплексу, у  $\sigma$ -комплексі електрофільна частинка утворює ковалентний зв'язок з одним з атомів Карбону бензенowego кільця за рахунок двох його  $\pi$ -електронів. При цьому відбувається порушення ароматичної системи бензенowego циклу, тому що один з атомів Карбону переходить зі стану  $sp^2$ - у стан  $sp^3$ -гібридизації. Чотири  $\pi$ -електрони бензенowego кільця, що залишилися, делокалізовані поміж п'ятьма атомами Карбону.

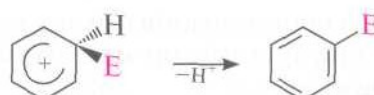
Будову  $\sigma$ -комплексу можна зобразити у вигляді резонансного гібрида структур I, II, III, але частіше його показують структурою IV:



Утворення  $\sigma$ -комплексу є найбільш високоенергетичною стадією реакції, яка визначає швидкість усього процесу.

Перебіг електрофільного заміщення через стадію  $\sigma$ -комплексу підтверджено численними дослідженнями. У деяких випадках  $\sigma$ -комплекс удалося виявити спектральними методами і навіть виділити в кристалічному вигляді.

Незважаючи на відносну стабільність  $\sigma$ -комплексу за рахунок розподілу позитивного заряду поміж п'ятьма атомами Карбону, він значно менш стійкий, ніж структури з ароматичним секстетом електронів. Для того щоб набути більшої стабільності,  $\sigma$ -комплекс відщеплює протон від атома Карбону, зв'язаного з електрофільом, і тим самим відновлює ароматичність бензенowego кільця:

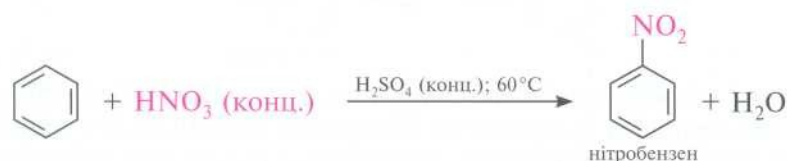


Відновлення ароматичної структури дає вигаш енергії, що становить 42 кДж/моль.

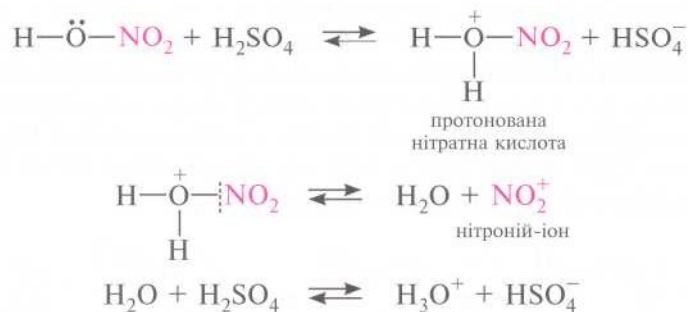
До найбільш важливих реакцій електрофільного заміщення в бензеновому ядрі належать реакції нітрування, сульфонування, галогенування, алкілювання та ацилювання.

**Нітрування.** Нітруванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки нітрогрупи  $-\text{NO}_2$ .

Як нітруючі агенти в реакції нітрування здебільшого використовують концентровану нітратну кислоту або суміш концентрованих нітратної і сульфатної кислот (нітруюча суміш). З концентрованою нітратною кислотою арили реагують повільно, тому для їх нітрування переважно використовують нітруючу суміш:



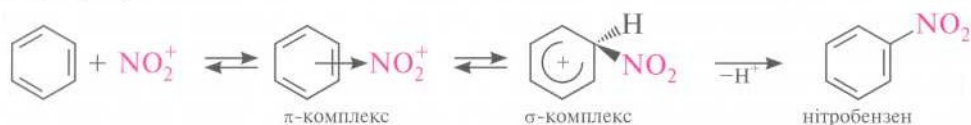
Атакуючою електрофільною частинкою в реакції нітрування є іон нітронію  $\text{NO}_2^+$ , який утворюється внаслідок кислотно-основної реакції між нітратною і сульфатною кислотами, де нітратна кислота відіграє роль основи:



Сумарне рівняння:



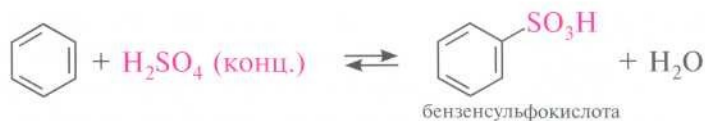
Іон нітронію атакує  $\pi$ -електронну систему бензенового ядра, утворюючи нітропохідну арену:



**Сульфонування.** Сульфонуванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки сульфогрупи  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

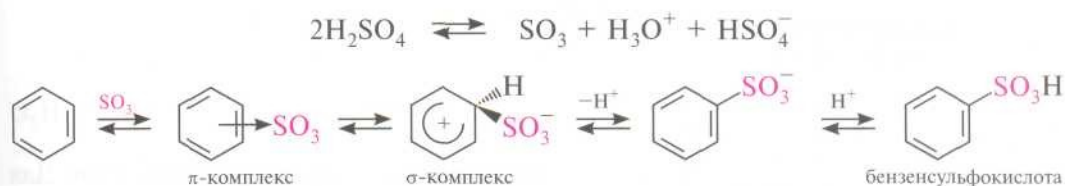
Для сульфонування бензену і його гомологів переважно застосовують концентровану сульфатну кислоту або димучу сульфатну кислоту (олеум). Унаслідок взаємодії утворюються аренсульфофосфати:



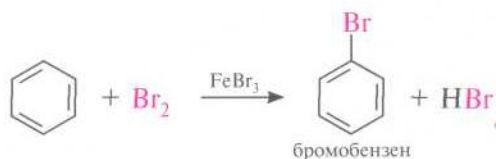


Сульфування аренів є оборотною реакцією. Вола, яка утворюється в процесі взаємодії, зміщує рівновагу вліво. Тому для збільшення виходу цільового продукту беруть надлишок концентрованої сульфатної кислоти або використовують олеум (розчин сульфур(VI) оксиду в сульфатній кислоті).

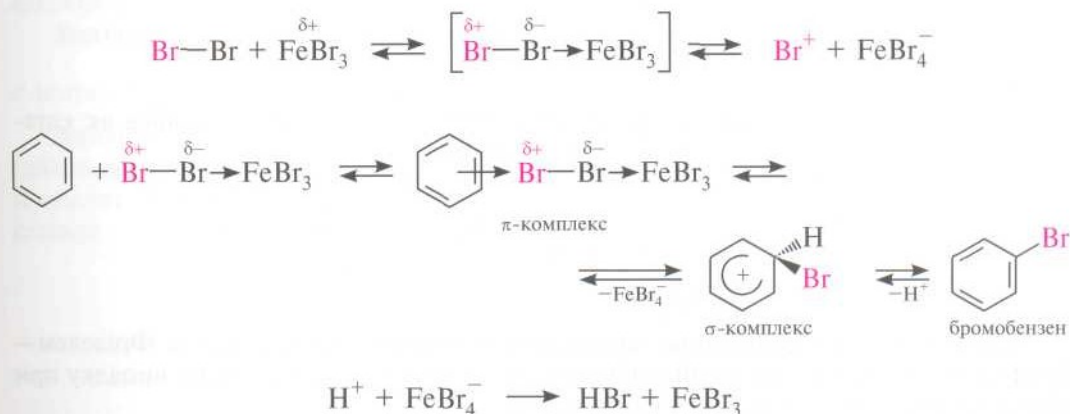
Тонкі особливості механізму сульфування аренів вивчені недостатньо, однак більшість експериментальних даних свідчать про те, що атакуючою електрофільною частинкою в реакції слугує сульфур(VI) оксид  $\text{SO}_3$ :



**Галогенування.** Бензен і його гомологи хлоруються, бромуються і йодуються. Заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на атом Хлору або Броду здійснюють дією вільного хлору або броду в присутності каталізаторів — кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  тощо):



Під дією каталізатора, на атомі металу якого є дефіцит електронної густини, молекула галогену поляризується. Атакуючою електрофільною частинкою в цьому разі слугує або комплекс поляризованої молекули галогену з кислотою Льюїса, або катіон галогену, що утворюється в процесі іонізації цього комплексу:

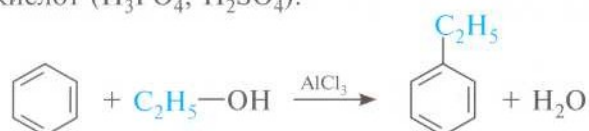




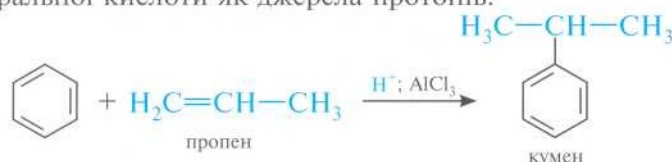
**Шарль ФРІДЕЛЬ**  
(1832—1899)

Французький хімік-органік, мінералог. Основний науковий напрям — каталітичний органічний синтез. Уперше синтезував ацетофенон (1857), молочну кислоту (1861), ізопропіловий спирт (1862), гліцерин (1873), мелісинову (1880), мезокамфорну (1889) кислоти. Разом із Крафтсом досліджував (з 1863) силіційорганічні сполуки, установив чотиривалентність Титану і Силіцію, а також розробив (1877) метод алкілювання та ацилювання ароматичних сполук відповідними алкіл- і ацилгалогенідами в присутності алюміній хлориду (реакція Фріделя — Крафтса). Штучно одержав кварц, рутин і топаз.

Для алкілювання аренів, окрім галогеналканів, можуть бути використані спирти та алкени. Реакції за участю спиртів перебігають у присутності кислот Льюїса або мінеральних кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Алкілювання аренів алкенами потребує присутності кислоти Льюїса як каталізатора і мінеральної кислоти як джерела протонів.

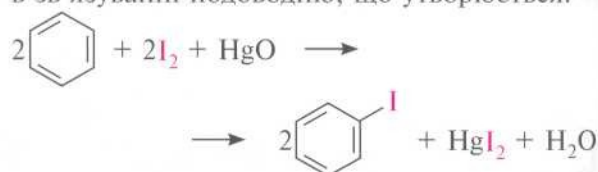


Атакуючою електрофільною частинкою в реакції алкілювання за Фріделем—Крафтсом є карбокатион, який утворюється в кожному конкретному випадку при взаємодії алкілюючого агента і каталізатора.

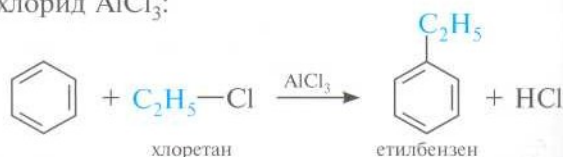
Молекулярний йод порівняно з хлором і бромом слабкий галогенуючий агент. При взаємодії йоду з бенzenом рівновага реакції практично повністю зміщена вбік вихідних речовин:



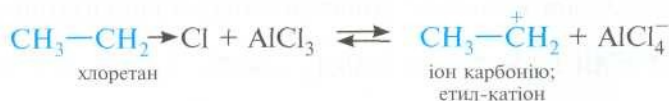
Тому пряме йодування аренів проводять йодом у присутності окисників, таких як  $\text{HNO}_3$  або  $\text{HgO}$ . Роль окисника полягає в зв'язуванні йодоводню, що утворюється:



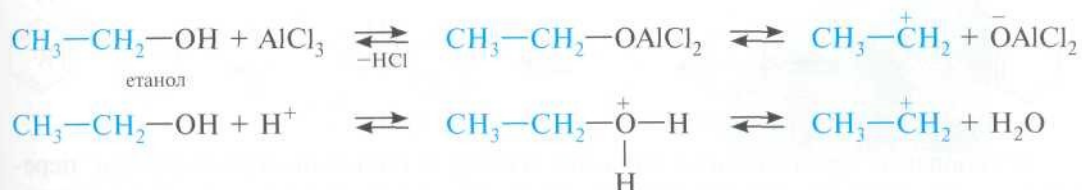
**Алкілювання за Фріделем—Крафтсом.** Для введення алкільної групи в молекулу бензену і його гомологів як електрофільні реагенти найчастіше використовують галогеналкани. Взаємодія аренів з галогеналканами відбувається в присутності каталізаторів — кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  тощо), з яких найчастіше застосовують алюміній хлорид  $\text{AlCl}_3$ :



Утворення електрофілу з галогеналканів:



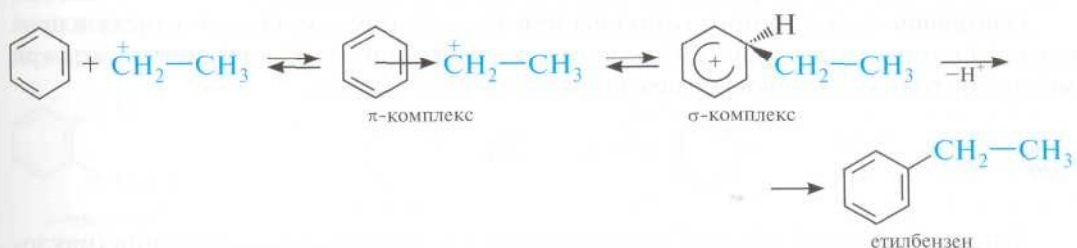
Утворення електрофілу зі спиртів:



Утворення електрофілу з алкенів:



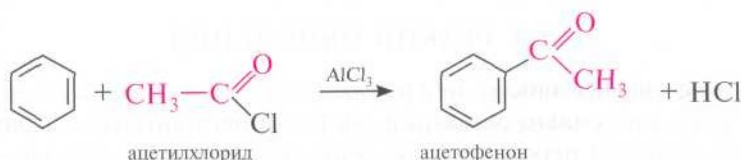
За своїм механізмом реакція алкілювання аналогічна розглянутим вище реакціям нітрування, сульфування і галогенування.



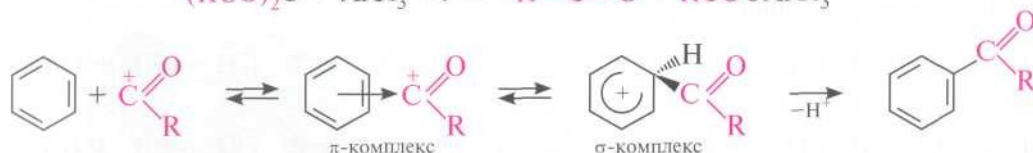
Уведена в бензенове ядро алкільна група, будучи електронодонором, підвищує реакційну здатність ароматичного кільця відносно електрофільних реагентів. Тому утворений у процесі алкілювання продукт більш схильний до взаємодії з електрофілом, ніж вихідний арен. У результаті цього алкілювання часто не завершується на стадії утворення монозаміщеного продукту, а приводить до ди- і поліалкіларенів.

**Ацилювання за Фріделем—Крафтсом.** Ацилюванням називають процес уведення в молекулу органічної сполуки ацильної групи  $\text{R—C}(=\text{O})$ .

Ацилювання бензену і його гомологів за Фріделем—Крафтсом переважно здійснюють галогенангідритами або ангідридами карбонових кислот у присутності кислот Льюїса. Ця реакція слугує загальним методом добування ароматичних кетонів.



Електрофілом, який атакує бензенове кільце, у реакції ацилювання є або ацилієвий іон  $R-\overset{+}{C}=O$ , або комплекс ацилгалогеніду з каталізатором ( $RCOAlCl_4^-$ ):

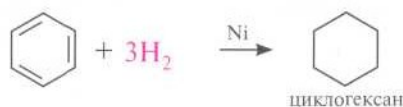


Ацилювання ароматичного ядра, на відміну від алкілювання, перебігає переважно з утворенням монозаміщених продуктів. Ацильна група, будучи електроноакцепторним замісником, знижує реакційну здатність бензенового кільця відносно електрофільних реагентів. Тому диацилпохідні аренів утворюються лише в жорстких умовах.

### 14.5.2. РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ

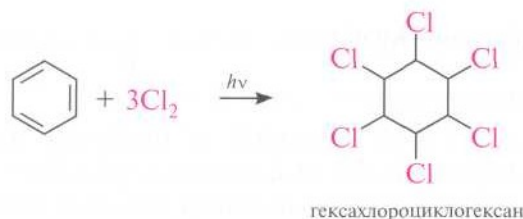
Як зазначалося раніше, реакції приєднання для ароматичних вуглеводнів не характерні. Проте за жорстких умов вони все ж таки можливі.

**Гідрювання.** Бензен і його гомологи при підвищених температурі і тиску в присутності каталізаторів (найчастіше використовують нікель Ренея) приєднують три молекули водню, утворюючи циклогексан та його похідні:



Зупинити реакцію на стадії утворення продуктів часткового гідрювання (циклогексадієну, циклогексену) неможливо, оскільки останні гідруються значно легше за самий бензен.

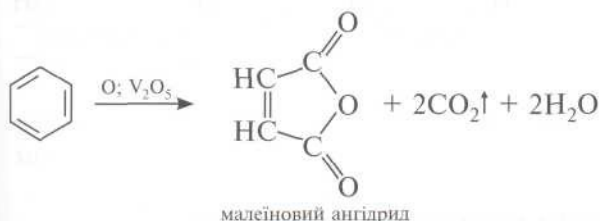
**Хлорювання.** При інтенсивному сонячному освітленні або при ультрафіолетовому опроміюванні бензен приєднує хлор. Реакція перебігає за радикальним механізмом з утворенням суміші стереоізомерів гексахлороциклогексану (*гексахлорану*):



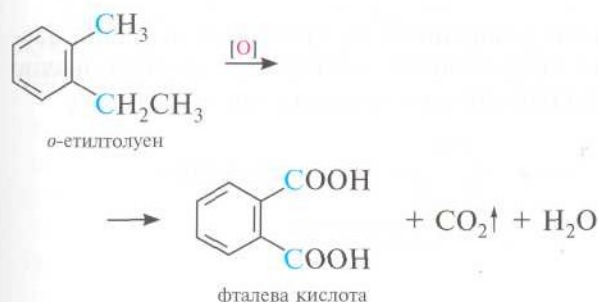
### 14.5.3. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ

**Окиснення бензенового циклу.** Бензенове кільце дуже стійке до дії окисників. За звичайних умов такі сильні окисники, як калій перманганат, нітратна кислота, хром(VI) оксид, гідроген пероксид і такі інші, не окиснюють бензен. Але за жор-

стких умов, наприклад при дії кисню повітря в присутності ванадій(V) оксиду як каталізатора, при температурі 400–500°C бензенове ядро окиснюється, утворюючи малеїновий ангідрид:



**Окиснення гомологів бензену.** Алкілбензени, на відміну від незамішеного бензену, окиснюються значно легше. При дії сильних окисників (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і под.) окиснюванню піддаються бокові вуглецеві ланцюги. Продуктами окиснення є ароматичні карбонові кислоти. Причому кожен алкільний радикал у бензеновому кільці, незалежно від довжини вуглецевого ланцюга, окиснюється до карбоксильної групи.



Якщо в бензеновому кільці є кілька замісників, то шляхом підбору оптимальних умов можна провести їх послідовне окиснення. Алкільні групи за реакційною здатністю до дії окисників розташовуються в такій послідовності:



Третинні алкільні групи при бензеновому ядрі до карбоксильної групи не окиснюються.

Окиснення алкілбензенів — важливий спосіб добування ароматичних карбонових кислот.

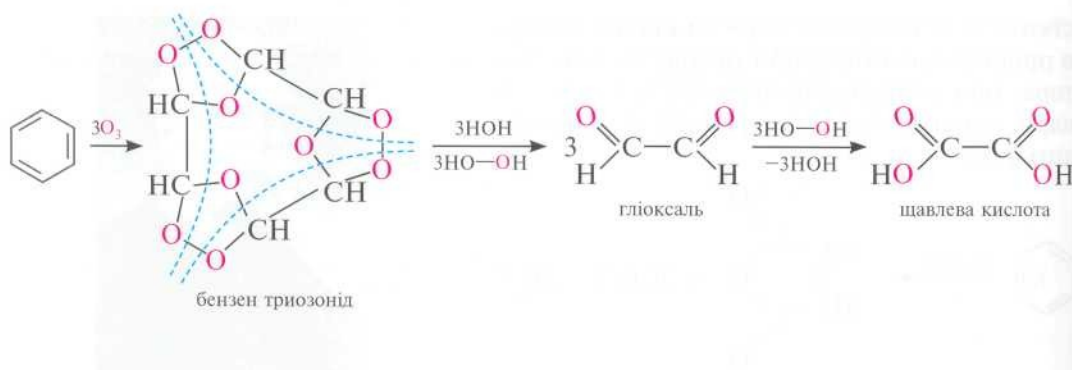
**Озонування.** Подібно до алкенів, бензен та його гомологи реагують з озоном, утворюючи вибухонебезпечні продукти приєднання — *триозоніди*. Під дією води триозоніди розкладаються з утворенням дикарбонільних сполук і продуктів їх подальшого окиснення — дикарбонових кислот:



Джеймс Мейсон КРАФТС  
(1839–1917)

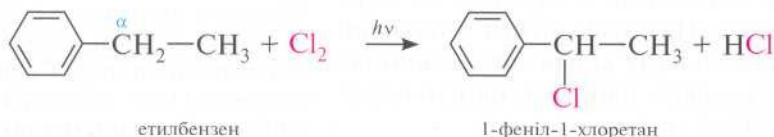
Американський хімік, член Національної академії наук США з 1872 року. Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії. Разом із Фріделем досліджував (з 1863) силіцій-органічні сполуки, установив чотиривалентність Титану і Силіцію, а також розробив (1877) метод алкілювання та ацилювання ароматичних сполук відповідними алкіл- і ацилгалогенідами в присутності алюмінію хлориду (реакція Фріделя—Крафтса).

Займався також дослідженнями газових термометрів і вніс величезний вклад у термометрію.



#### 14.5.4. ГАЛОГЕНУВАННЯ ГОМОЛОГІВ БЕНЗЕНУ ЗА УЧАСТІ БОКОВОГО ЛАНЦЮГА

Взаємодія гомологів бензену з галогенами (хлором або бромом) за умов вільнорадикального заміщення (див. с. 133) здійснюється за участі бокового ланцюга. При цьому на атом галогену заміщується, як правило, атом Гідрогену при атомі Карбону, безпосередньо зв'язаному з бензеновим кільцем ( $\alpha$ -положення):



Такий напрям заміщення зумовлено утворенням як проміжної активної частинки вільного радикала бензильного типу, в якому електронна густина значно делокалізована за рахунок кон'югації з бензеновим кільцем (див. с. 124):



#### 14.6. ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ У БЕНЗЕНОВОМУ КИЛЬЦІ НА НАПРЯМ І ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ

У молекулі незаміщеного бензену електронна густина розподілена рівномірно, тому електрофільний реагент може атакувати в однаковій мірі будь-який із шести атомів Карбону.

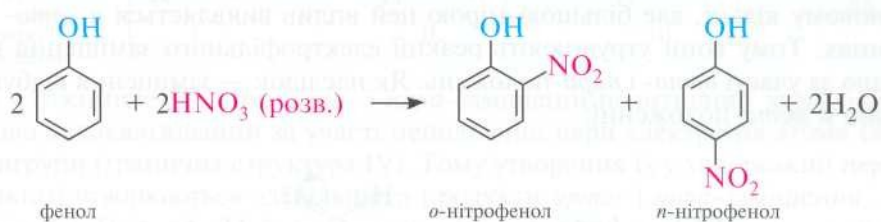
Якщо в бензеновому кільці міститься будь-який замісник, то під його впливом відбувається перерозподіл  $\pi$ -електронної густини циклу, і нова група вступає вже в певні положення відносно наявного замісника. У реакціях електрофільного заміщення монозаміщених бензену, залежно від електронної природи замісника, група, що вступає, може займати переважно *орто*-, *мета*- або *пара*-положення, а реакція відповідно перебігати швидше або повільніше, ніж з незаміщеним бензеном.

За впливом на напрям реакцій електрофільного заміщення і реакційну здатність бензенового кільця замісники можна поділити на дві групи — *замісники I роду* (*орто-*, *пара-орієнтанти*) і *замісники II роду* (*мета-орієнтанти*).

До замісників I роду належать атоми й атомні групи, що виявляють позитивний індуктивний або позитивний мезомерний ефекти:  $-\text{O}^-$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ ,  $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ ,  $-\ddot{\text{O}}\text{COR}$ ,  $-\ddot{\text{S}}\text{R}$ ,  $-\ddot{\text{F}}$ ,  $-\ddot{\text{Cl}}$ ,  $-\ddot{\text{Br}}$ ,  $-\ddot{\text{I}}$ ,  $-\text{Alk}$  тощо.

Замісники I роду (за винятком галогенів) збільшують електронну густину в бензеновому кільці і тим самим активують його в реакціях електрофільного заміщення.

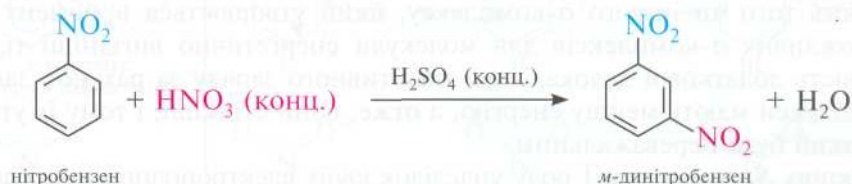
Замісники I роду направляють заміщення переважно в *орто-* і *пара-*положення:



До замісників II роду належать групи, які виявляють негативний індуктивний або негативний мезомерний ефекти:  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CCl}_3$  тощо.

Замісники II роду зменшують електронну густину у бензеновому кільці і знижують швидкість реакції електрофільного заміщення порівняно з незаміщеним бензеном.

Замісники II роду направляють заміщення переважно в *мета-*положення:



Слід зазначити, що наведена вище орієнтація заміщення не є абсолютною, а свідчить лише про головний напрям реакції з переважним утворенням того чи іншого ізомеру. Так, при нітруванні нітробензену утворюється 93% *мета-*, 6% *орто-* і 1% *пара-*динітробензену.

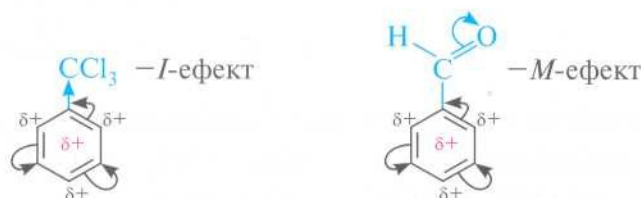
Механізм впливу замісників у бензеновому кільці на напрям і швидкість реакцій електрофільного заміщення можна пояснити з огляду на електронні ефекти, які відіграють суттєву роль як у розподілі електронної густини в стаціонарному стані молекули (*статичний фактор*), так і в стабілізації  $\sigma$ -комплексів, що утворюються в процесі реакції (*динамічний фактор*).

Замісники I роду (крім галогенів) за рахунок *+I-* або *+M-* ефекту виявляють електродонорні властивості. Вони підвищують електронну густину на всіх атомах Карбону бензенового кільця, але більшою мірою на атомах Карбону в *орто-* і *пара-*положеннях (*статичний фактор*):



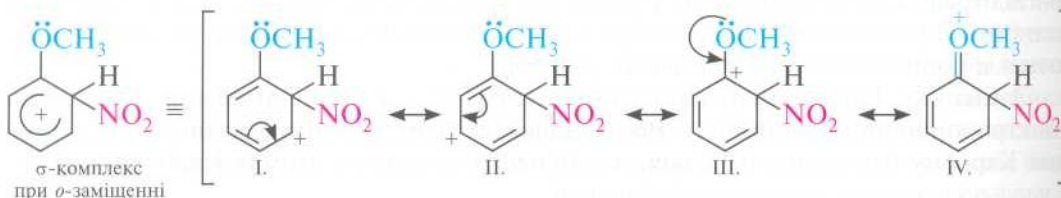
Це сприяє електрофільному заміщенню порівняно з реакціями  $S_E$  у незаміщеному бензені і переважній атаці електрофільною частинкою *орто*- і *пара*-положень.

Замісники II роду, навпаки, за рахунок  $-I$  або  $-M$ -ефектів виявляють електроноакцепторні властивості, викликаючи загальне зменшення електронної густини в бензеновому кільці, але більшою мірою цей вплив виявляється в *орто*- і *пара*-положеннях. Тому вони утруднюють реакції електрофільного заміщення взагалі, а особливо за участі *орто*- і *пара*-положень. Як наслідок — заміщення відбувається переважно в *мета*-положенні:

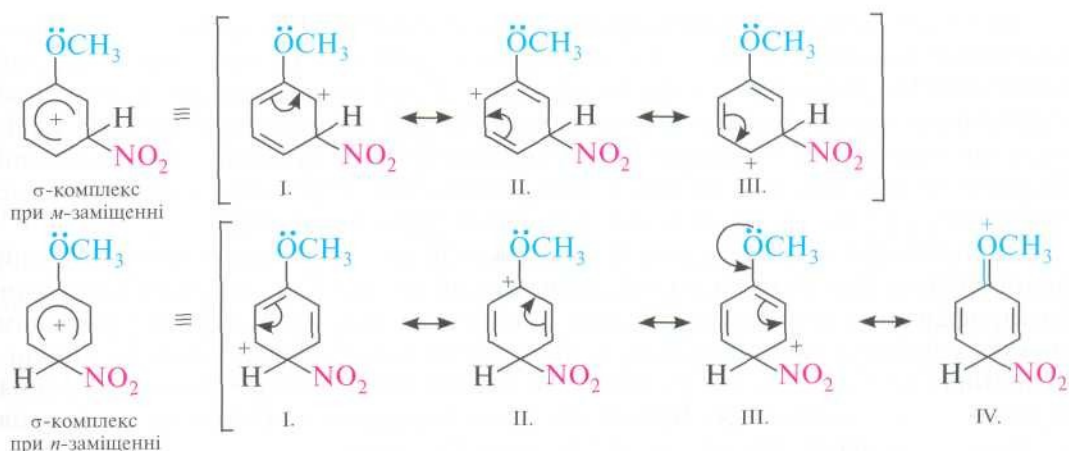


Слід зазначити, що поряд зі статичним фактором істотний, а іноді й вирішальний вплив на напрям електрофільного заміщення здійснює динамічний фактор. Його суть визначається впливом уже наявного в бензеновому кільці замісника на стійкість того чи іншого  $\sigma$ -комплексу, який утворюється в момент реакції. З усіх можливих  $\sigma$ -комплексів для молекули енергетично вигідніші ті, в яких є можливість додаткової делокалізації позитивного заряду за рахунок замісника. Ці  $\sigma$ -комплекси мають меншу енергію, а отже, вони стійкіші, і тому їх утворення в ході реакції буде переважальним.

У реакціях  $S_E$  замісники I роду унаслідок своїх електронодонорних властивостей підвищують стійкість усіх  $\sigma$ -комплексів порівняно з незаміщеним бензеном і, таким чином, збільшують швидкість реакції, але в більшій мірі вони стабілізують  $\sigma$ -комплекси, що відповідають продуктам *орто*- і *пара*-заміщення. Наприклад, при нітруванні метоксибензену кожний з  $\sigma$ -комплексів, який утворюється внаслідок *орто*-, *мета*- і *пара*-заміщення, стабілізований за рахунок делокалізації позитивного заряду між атомами Карбону бензенового кільця (граничні структури I, II, III):



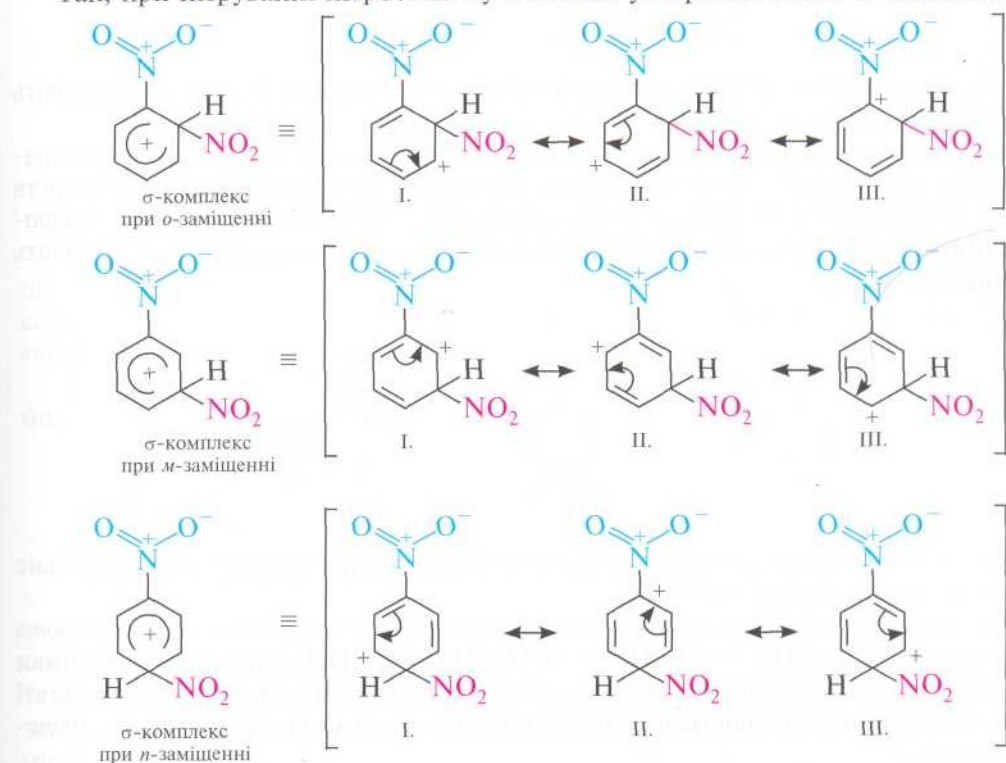




Але в  $\sigma$ -комплексах при *орто*- і *пара*-заміщенні позитивний заряд може бути додатково делокалізований за участі неподіленої пари електронів атома Оксигену метоксигрупи (гранична структура IV). Тому утворення їх у ході реакції переважає. У результаті утворюються здебільшого продукти *орто*- і *пара*-заміщення.

Замісники II роду внаслідок своїх електроноакцепторних властивостей дестабілізують у тій чи іншій мірі всі три можливих  $\sigma$ -комплекси і тим самим утруднюють електрофільне заміщення порівняно з незаміщеним бенzenом. Однак  $\sigma$ -комплекс у *мета*-положенні дестабілізується меншою мірою, ніж  $\sigma$ -комплекс в *орто*- і *пара*-положеннях.

Так, при нітруванні нітробензену можливе утворення таких  $\sigma$ -комплексів:



Як бачимо, серед наведених граничних структур (I—III), які показують делокалізацію позитивного заряду в  $\sigma$ -комплексах, структура III при *орто*-заміщенні і структура II при *пара*-заміщенні містять позитивні заряди на сусідніх атомах. Такі структури енергетично надзвичайно не вигідні і роблять невеликий внесок у резонансний гібрид. Тому  $\sigma$ -комплекси за участі *орто*- і *пара*-положень дестабілізовані більшою мірою, ніж  $\sigma$ -комплекс у *мета*-положенні. У результаті електрофільне заміщення утруднене і проходить переважно в *мета*-положенні.

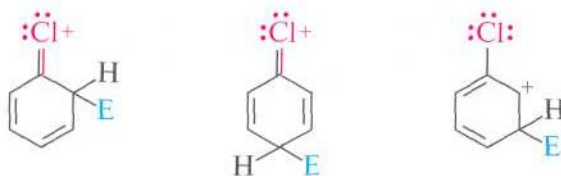
Здебільшого статичний і динамічний фактори діють узгоджено. Але якщо їхній вплив виявляється в протилежних напрямках, то вирішальне значення на напрям електрофільного заміщення здійснює динамічний фактор. Наочним прикладом можуть слугувати арилгалогеніди, в яких атоми галогену виявляють електроноакцепторні властивості, але разом з тим направляють електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення. Причиною такої поведінки галогенів як замісників є неузгоджена дія статичного та динамічного факторів.

Як відомо, атом галогену в бензеновому ядрі виявляє негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефекти, причому в статичному стані  $-I$ -ефект більший за  $+M$ -ефект. У результаті відбувається зміщення електронної густини бензенового кільця вбік атома галогену і, отже, реакційна здатність циклу відносно електрофільних реагентів знижується:



Отже, у статичному стані галогени, подібно до орієтантів II роду, утруднюють електрофільне заміщення.

Однак у процесі реакції неподілені пари електронів атома галогену, що знаходяться в кон'югації з  $\pi$ -електронною системою бензенового кільця, беруть участь у додатковій стабілізації  $\sigma$ -комплексів, які утворюються при *орто*- і *пара*-заміщенні, але не беруть участь у стабілізації *мета*- $\sigma$ -комплексу (про що і свідчать граничні структури):



Тому галогени виступають як замісники I роду і спрямовують електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

Крім замісників I і II роду існує невелика кількість замісників, які виявляють змішану дію ( $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{Hal}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CHHal}_2$  тощо). Ці замісники дещо утруднюють електрофільне заміщення в бензеновому ядрі, але в результаті реакції, як правило, утворюється суміш приблизно рівних кількостей *орто*-, *мета*- і *пара*-ізомерів.

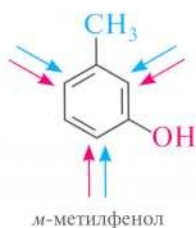
14.6.1. ОРІЄНТАЦІЯ В ДИЗАМІЩЕНИХ БЕНЗЕНУ

За наявності в бензеновому кільці двох замісників їх орієнтуючий вплив здійснюється складніше, але й у цьому разі часто можна правильно передбачити кращий напрям входження нового замісника.

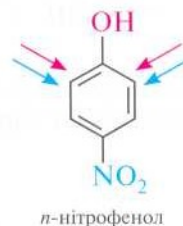
Залежно від електронної природи замісників і їх взаємного розміщення розрізняють *узгоджену і неузгоджену орієнтації*.

При *узгодженій орієнтації* обидва наявні замісники *направляють нову групу в одні і ті ж положення бензенового кільця*. Узгоджена орієнтація характерна для дизаміщених бензену, в яких замісники знаходяться:

➤ в *мета*-положенні один відносно одного і належать до орієтантів одного роду (переважні місця входження нового замісника зазначені стрілками):

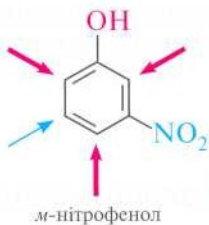


➤ *орто*- або *пара*-положенні один відносно одного, але один з них є замісником I роду, а другий — замісником II роду.



При *неузгодженій орієнтації* один із замісників *направляє нову групу в одні, а другий — в інші положення бензенового кільця*. У результаті, як правило, утворюються кілька різних ізомерів. Однак *переважний напрям заміщення можна визначити, використовуючи такі правила*:

1. Якщо один із замісників є замісником I роду, то переважний напрям заміщення визначає саме він:



2. Якщо обидва замісники є замісниками I роду, то переважний напрям заміщення визначається сильнішим електронодонорним замісником.

За силою орієнтуючого впливу замісники I роду можна розмістити в ряд:



Так, при нітруванні 2-бромфенолу утворюються переважно 2-бром-4-нітрофенол і 2-бром-6-нітрофенол.



3. Якщо обидва замісники є замісниками II роду, електрофільне заміщення здійснюється дуже важко, а переважне місце входження третього замісника визначається сильнішим орієнтантом.

За силою орієнтуючого впливу у реакціях  $S_E$  замісники II роду можна розмістити в ряд:



Наприклад, в *o*-нітробензойній кислоті заміщення спрямоване переважно в *meta*-положення відносно карбоксильної групи



Слід також зазначити, що поряд з електронною природою замісників на співвідношення продуктів заміщення впливають просторові чинники. За інших рівних умов через стеричні перешкоди входження третьої групи між двома вже присутніми замісниками малоймовірно.

## 14.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОНОЯДЕРНИХ АРЕНІВ

Для ідентифікації моноядерних аренів найчастіше використовують спектральні методи — УФ-, ІЧ-, ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрію.

Бензену і його гомологам притаманне характерне поглинання в УФ-ділянці: інтенсивне поглинання в діапазоні 180—210 нм і малоінтенсивне — в діапазоні 230—270 нм. При високій роздільовальній здатності приладу малоінтенсивна смуга виявляється у вигляді ряду вузьких піків (тонка структура). Малоінтенсивне поглинання в ділянці 230—270 нм із тонкою структурою дуже характерне для ароматичних вуглеводнів, тому часто його називають *смугою бензенового поглинання* (рис. 14.3).

У ІЧ-спектрах бензену та його гомологів є характерні смуги поглинання в ділянці 3100—3000  $\text{см}^{-1}$ , що пов'язані з валентними коливаннями ароматичних зв'язків С—Н і смуги в ділянці 1600—1500  $\text{см}^{-1}$ , зумовлені валентними коливаннями зв'язків С $\cdots$ С бензенового ядра. Наявність зазначених смуг свідчить про присутність у структурі сполуки бензенового кільця. За характером інших смуг поглинання, особливо в ділянках 2000—1650 і 1225—950  $\text{см}^{-1}$ , можна установити кількість і взаємне розташування замісників у бензеновому ядрі.

Сигнали ароматичних протонів у спектрі ПМР бензену і його гомологів виявляються в слабкому полі ( $\delta = 6,5\text{...}8,0$  млн $^{-1}$ ). Це пов'язано з дезекрануванням протонів за рахунок кільцевого струму, який утворюється при дії зовнішнього магнітного поля.

У мас-спектрах бензену і його гомологів спостерігається інтенсивний пік молекулярного іона.

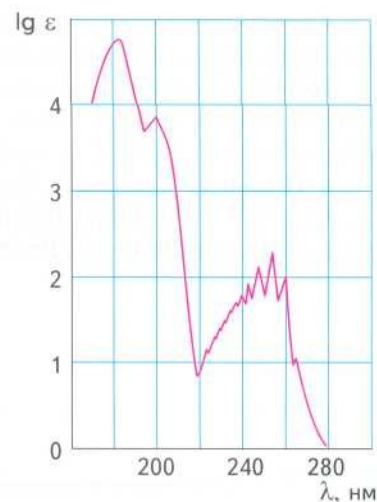


Рис. 14.3. УФ-спектр бензену в газовій фазі: 180—210 нм — інтенсивне; 230—270 нм — малоінтенсивне поглинання

#### 14.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Бензен.** Безбарвна рідина з характерним запахом (т. кип. 80,1°C), нерозчинний у воді, горить дуже коптявим полум'ям. Бензен сильно отруйний. У хімічній промисловості широко використовується як розчинник і вихідна сировина для виробництва стирену, фенолу, циклогексану, аніліну, барвників, лікарських препаратів.

**Толуен** (метилбензен). Безбарвна рідина з характерним запахом (т. кип. 110,6°C). Толуен практично нерозчинний у воді, змішується з етиловим спиртом і діетиловим етером. Використовується у виробництві лаків, друкарських фарб, бензойної кислоти, вибухових речовин, лікарських препаратів тощо, а також як добавка до моторного пального для підвищення октанового числа бензинів. Має слабку наркотичну дію.

**Ксилени** (*o*-, *m*- і *p*-диметилбензени). Безбарвні рідини з запахом бензену. Змішуються з етанолом, діетиловим етером, ацетоном, хлороформом, бензеном. Суміш ізомерних ксиленів, так званий технічний ксилен (т. кип. 138—144°C), використовується в промисловості як розчинник і високооктанова добавка до моторного пального.

**Стирен** (вінілбензен). Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип.  $145,2^{\circ}\text{C}$ ). Використовується у виробництві полістиролу, синтетичного каучуку.

**Кумен** (ізопропілбензен). Безбарвна рідина (т. кип.  $152,4^{\circ}\text{C}$ ). Нерозчинний у воді, змішується з етанолом, діетиловим етером, бенzenом. Використовується у виробництві фенолу й ацетону.

**п-Цимен** (1-ізопропіл-4-метилбензен). Безбарвна рідина з приємним запахом (т. кип.  $177,4^{\circ}\text{C}$ ). Нерозчинний у воді, розчиняється в етанолі, хлороформі, ацетоні, діетиловому етері. Входить до складу жирних олій багатьох рослин.

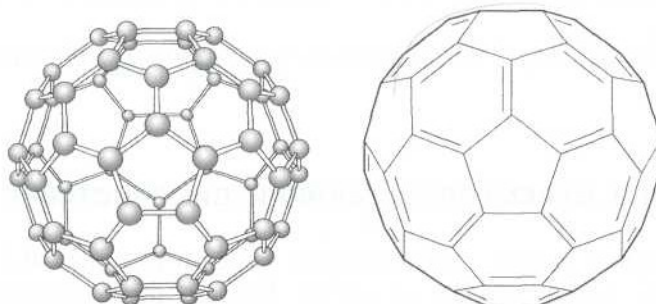


### Фулерени

У жовтні 1996 року Харольд В. Крото (Великобританія), Річард Сmolлі і Роберт Керл (США) були удостоєні Нобелівської премії за відкриття нової модифікації Карбону —  $\text{C}_{60}$ .

Сполуку  $\text{C}_{60}$  було названо «бакмінстерфулерен» або «бакі-бол» на честь відомого архітектора Бакмінстера Фуллера. Він розробив незвичайні сферичні будівлі, основним фрагментом яких є повторювані гексагональні фрагменти. Для того щоб геометричне тіло набуло сферичної поверхні, необхідно в певні положення ввести п'ятикутні фрагменти.

Структура  $\text{C}_{60}$  нагадує футбольний м'яч, зшитий із 20 шести- і 12 п'ятикутних фрагментів.



Молекула фулерену  $\text{C}_{60}$

У молекулі фулерену  $sp^2$ -гібридизовані карбонові атоми утворюють  $\sigma$ -зв'язки з трьома сусідніми атомами Карбону. У результаті перекривання негібридизованих  $2p_z$ -орбіталей формується делокалізована МО. Кожен атом Карбону надає в систему делокалізованих МО по одному електрону. Таким чином, 20 шестикутних циклів у складі  $\text{C}_{60}$  є бенzenовими кільцями. Наявність таких кілець — аргумент, що пояснює стійкість нової модифікації Карбону.

Виникло уявлення про групу сполук за назвою «фулерени» як про нову групу ароматичних сполук. Вони більш реакційноздатні порівняно з аренами. Вступають у реакції нуклеофільного приєднання, що не характерно для аренів.

Фулерени  $\text{C}_{60}$  мають високу електронну спорідненість і легко акцептують електрони з лужних металів. Отримано сіль  $\text{C}_{60}\text{K}$ , що має надпровідні властивості.

Дослідження у сфері фулеренів тривають.

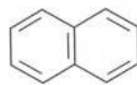
## Глава 15

# БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З КОНДЕНСОВАНИМИ (АНЕЛЬОВАНИМИ) БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ

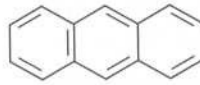
*Багатоядерні аरени з конденсованими циклами містять у своєму складі два або більше бензенових ядра, що мають спільні атоми Карбону.*

Залежно від способу зчленування циклів розрізняють два основних типи конденсованих систем:

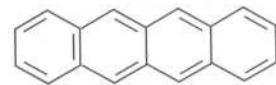
➤ *конденсовані системи з лінійним розміщенням циклів:*



нафтален

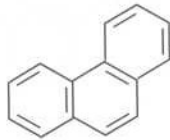


антрацен

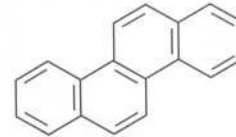


тетрацен

➤ *конденсовані системи з ангулярним (від англ. *angel* — кут) розміщенням циклів:*



фенантрен



хризен

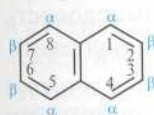
Найважливішими представниками конденсованих аренив є *нафтален*, *антрацен* і *фенантрен*.

### 15.1. НАФТАЛЕН

Уперше нафтален було виділено з кам'яновугільної смоли 1819 року. Елементний склад його молекули встановив російський хімік Олександр Абрамович Воскресенський 1838 року, а будову довів німецький хімік Карл Гребе 1898 року.

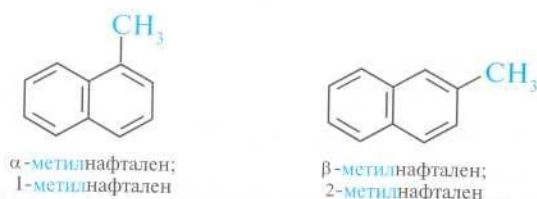
#### 15.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

Молекула нафталену складається з двох конденсованих бензенових кілець. Нумерацію атомів Карбону нафталенового ядра здійснюють відповідно до правил IUPAC.



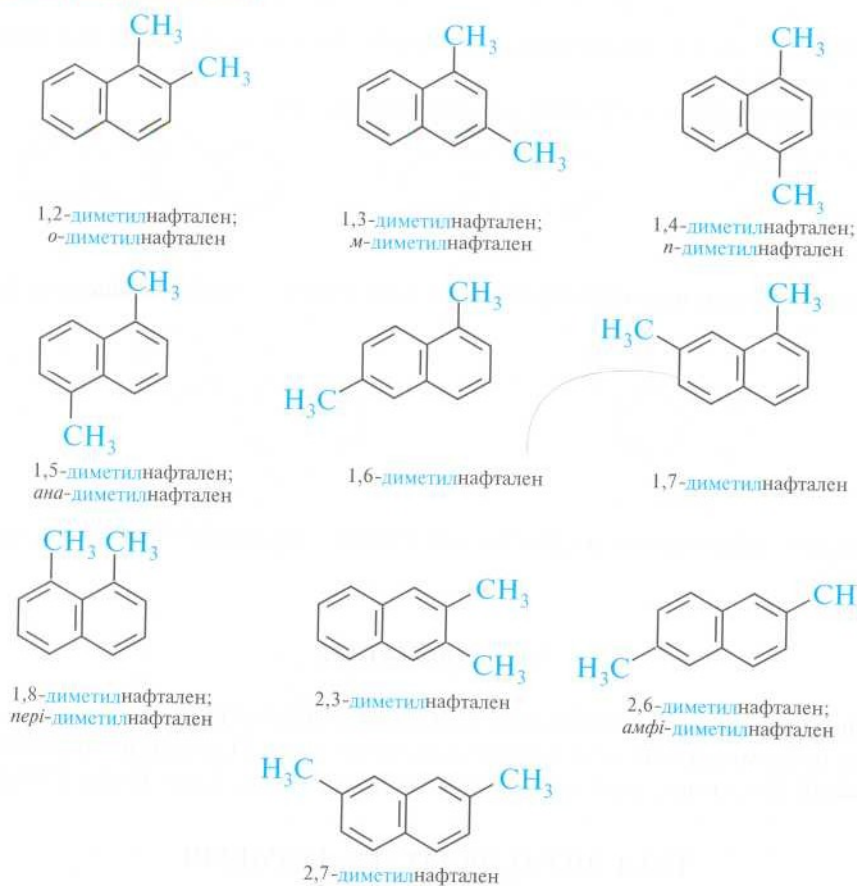
У молекулі нафталену, на відміну від бензену, атоми Карбону не рівнозначні. Атоми Карбону в положеннях 1, 4, 5, 8 прийнято позначати символом  $\alpha$  і називати  *$\alpha$ -положення*, а в положеннях 2, 3, 6, 7 — символом  $\beta$  і називати відповідно  *$\beta$ -положення*.

Унаслідок нерівнозначності положень однозаміщені нафталени існують у вигляді  $\alpha$ - і  $\beta$ -ізомерів:



У номенклатурі дизамішених нафталену поряд з цифровими локантами положень замісників використовують також позначення: *орто*-положення — 1,2; *мета*- — 1,3; *пара*- — 1,4; *ана*- — 1,5; *пері*- — 1,8; *амфі*- — 2,6.

Двозамішені нафталени з однаковими замісниками можуть існувати у вигляді десяти *ізомерів положення*:

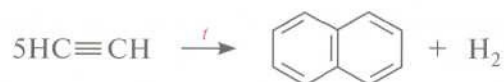


### 15.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

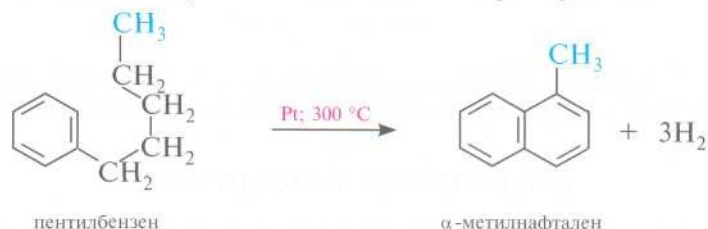
Нафтален, його монометильні та деякі диметильні похідні в промисловості добувають переважно з *кам'яновугільної смоли* (вміст нафталену в кам'яновугільній смолі становить близько 10%).

Крім того, відомий *ряд синтетичних методів* добування нафталену та його гомологів. Так, нафтален поряд з бензеном утворюється при *пропусканні ацетилену через нагріті до 700–800 °С трубки*:





Нафтален і його гомологи одержують шляхом **дегідроциклізації алкілбензенів** з боковим ланцюгом з чотирьох і більше атомів Карбону:



Однак у зв'язку з високим вмістом нафталену і його гомологів у кам'яновугільній смолі синтетичні методи добування не мають практичного значення.

### 15.1.3. БУДОВА НАФТАЛЕНУ

Електронна будова нафталену схожа з будовою бензену. Аналогічно бензену молекула нафталену планарна (плоска). Усі атоми Карбону перебувають у  $sp^2$ -гібридизації. Кожний з десяти атомів Карбону надає  $p$ -атомну орбіталь для утворення замкненої кон'югованої системи, яка охоплює всі атоми Карбону (рис. 15.1).

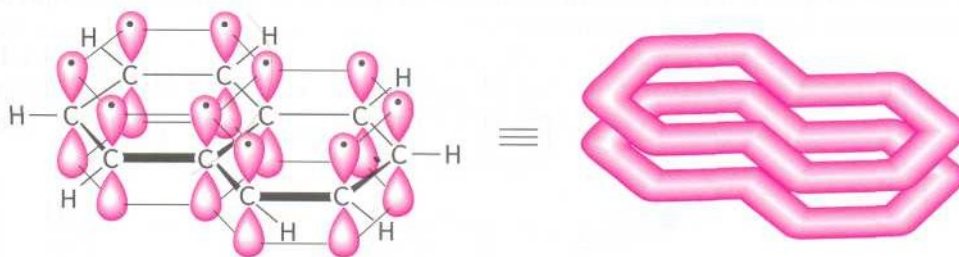
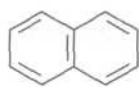


Рис. 15.1. Схема утворення замкненої  $\pi$ -електронної системи в молекулі нафталену

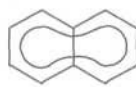
Загальна кількість  $\pi$ -електронів у кон'югованій системі відповідає правилу ароматичності Гюккеля (див. с. 193).

Проте ступінь ароматичності нафталену нижчий, ніж бензену. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в нафталені порушена характерна для бензену вирівняність вуглець-вуглецевих зв'язків: зв'язки  $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$  укорочені, а зв'язки  $\text{C}^\beta\text{—C}^\beta$  видовжені порівняно з вуглець-вуглецевими зв'язками бензену. Так, у молекулі нафталену довжина зв'язку  $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$  становить 0,136 нм, зв'язку  $\text{C}^\beta\text{—C}^\beta$  — 0,142 нм, тоді як у бензені всі вуглець-вуглецеві зв'язки мають довжину 0,139 нм. Як бачимо, у молекулі нафталену хімічні зв'язки між  $\alpha$ - і  $\beta$ -атомами Карбону більше нагадують подвійні (довжина зв'язку  $\text{>C=C<}$  в алкенах 0,134 нм). Унаслідок різної довжини вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі нафталену  $\pi$ -електронна густина розподілена нерівномірно. Електронна густина у  $\alpha$ -атомів Карбону вища, ніж у  $\beta$ -атомів. Відповідно і енергія резонансу нафталену (255,2 кДж/моль) значно менша подвоєної енергії резонансу бензену ( $2 \cdot 150,7 = 301,4$  кДж/моль). Тому нафтален легше за бензен вступає в реакції заміщення, приєднання, окиснення і відновлення.

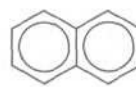
Для зображення молекули нафталену в хімічній літературі використовують структурні формули I—III.



I.



II.



III.

Застосування формули III малообґрунтоване, тому що нафтален не містить у своїй структурі двох незалежних замкнених кон'югованих систем бензену.

#### 15.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

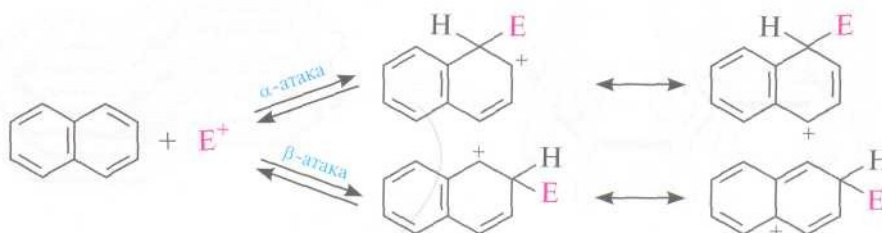
Для нафталену, як і бензену, властиві реакції електрофільного заміщення, приєднання, відновлення та окиснення.

##### РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ( $S_E$ )

У реакції електрофільного заміщення нафтален вступає легше, ніж бензен.

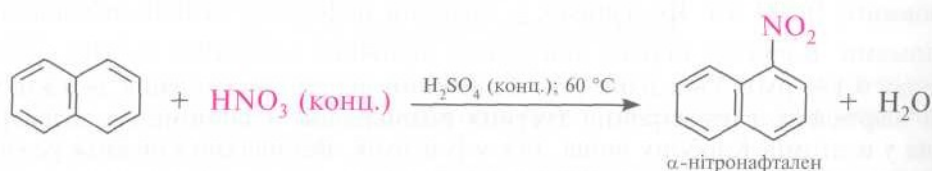
При взаємодії з електрофільними реагентами утворюються переважно продукти  $\alpha$ -заміщення.

Переважний напрям заміщення в  $\alpha$ -положення зумовлений тим, що, по-перше, в  $\alpha$ -положенні нафталену електронна густина вища, ніж у  $\beta$ -положенні (*статичний фактор*), а по-друге, при атаці електрофілу в  $\alpha$ -положення утворюється стабільніший, а тому енергетично більш вигідний для молекули  $\sigma$ -комплекс, ніж при атаці в  $\beta$ -положення (*динамічний фактор*):



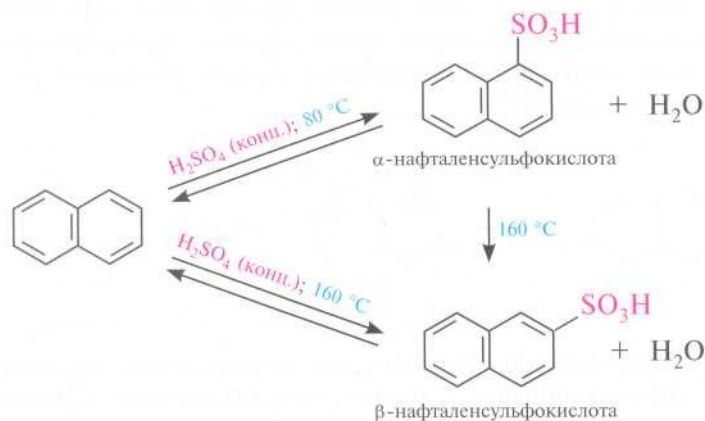
З наведеної схеми видно, що при електрофільному заміщенні в  $\alpha$ -положенні утворюється  $\sigma$ -комплекс, в якому позитивний заряд може бути делокалізований без порушення ароматичної системи сусіднього кільця, тоді як у  $\sigma$ -комплексі, що утворюється при заміщенні в  $\beta$ -положенні, делокалізація позитивного заряду можлива тільки за рахунок порушення ароматичної системи сусіднього кільця, що спричиняє додаткову витрату енергії.

**Нітрування.** Нафтален досить легко нітрується нітруючою сумішшю з утворенням  $\alpha$ -нітронафталену:



За більш жорстких умов здійснюється подальше нітрування, яке приводить до утворення суміші 1,5- і 1,8-динітронафталенів.

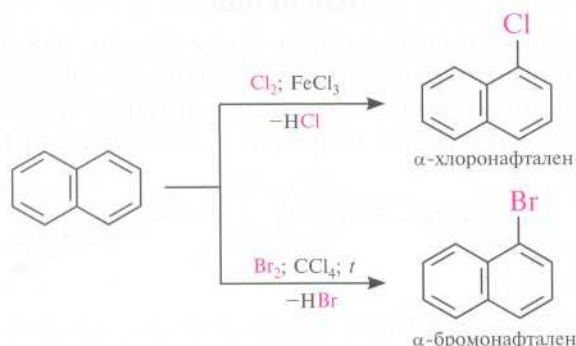
**Сульфування.** Нафтаден піддається сульфуванню при дії концентрованої сульфатної кислоти. Суттєво впливає на напрям реакції сульфування температура реакційного середовища. Залежно від температури реакція сульфування може перебігати переважно в  $\alpha$ - або  $\beta$ -положенні. Так, сульфування нафтадену при температурі  $80^\circ\text{C}$  призводить до утворення  $\alpha$ -нафтаденсульфоїкислоти, а при  $160^\circ\text{C}$  — переважно  $\beta$ -нафтаденсульфоїкислоти:



При нагріванні до температури  $160^\circ\text{C}$   $\alpha$ -ізомер перетворюється в  $\beta$ -ізомер.

У присутності 20%-вого олеуму при  $40^\circ\text{C}$   $\alpha$ -нафтаденсульфоїкислота сульфується далі, утворюючи суміш 1,5- і 1,6-нафтадендисульфоїкислот.

**Галогенування.** Нафтаден хлорується при температурі  $90$ — $110^\circ\text{C}$  в присутності ферум(III) хлориду з утворенням переважно  $\alpha$ -хлоронафтадену. Бромовання нафтадену в  $\alpha$ -положення проходить легко за відсутності каталізатора:

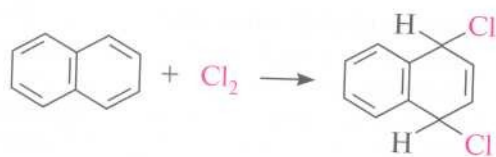


**Алкілювання та ацилювання.** У присутності кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  тощо) нафтаден взаємодіє з галогеналканами і галогенангідрідами карбонових кислот з утворенням суміші  $\alpha$ - і  $\beta$ -заміщених ізомерів.

#### РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ

Нафтаден значно легше, ніж бензен, вступає в реакції приєднання, тому що зв'язки між  $\alpha$ - і  $\beta$ -атомами Карбону в молекулі нафтадену мають більшу ненасиченість, ніж зв'язки  $\text{C}\cdots\text{C}$  у бензені.

Так, при звичайній або пониженій температурі за відсутності каталізатора нафтаден приєднує молекулу хлору з утворенням продукту 1,4-приєднання:



1,4-дигідро-1,4-дихлоронафтален

Розглянута раніше (див. с. 219) реакція бромовання нафталену відбувається за схемою приєднання—відщеплення, тобто спочатку бром приєднується в положення 1 і 4, а потім продукт приєднання при нагріванні відщеплює бромоводень, утворюючи  $\alpha$ -бромонафтален:



1,4-дибром-1,4-дигідронафтален

 $\alpha$ -бромонафтален

У присутності каталізатора Ni нафтален значно легше, ніж бензен, приєднує водень. Процес гідування нафталену проходить ступінчасто. Спочатку при температурі 150 °С утворюється 1,2,3,4-тетрагідронафтален (*тетралін*), який при 200 °С гідується далі з утворенням декагідронафталену (*декаліну*):

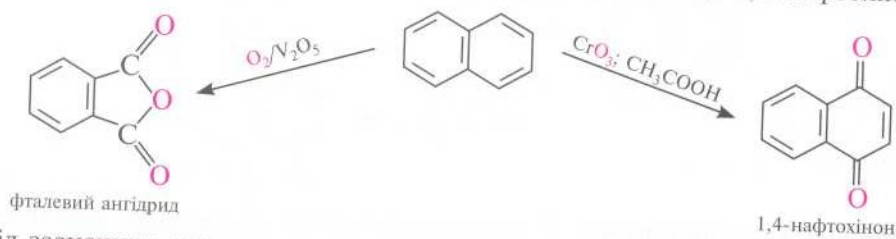


тетралін

декалін

### ОКИСНЕННЯ

Нафтален окиснюється набагато легше, ніж бензен. Залежно від умов окиснювання утворюються різні продукти. При окисненні нафталену киснем повітря в присутності каталізатора  $V_2O_5$  утворюється ангідрид фталевої кислоти. Дією хром(VI) оксиду в оцтовій кислоті нафтален окиснюється до 1,4-нафтохінону:



фталевий ангідрид

1,4-нафтохінон

Слід зазначити, що при окисненні гомологів нафталену, на відміну від гомологів бензену, більш чутливе до дії окисників нафталенове ядро:

 $\beta$ -метилнафтален

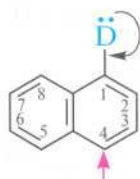
2-метил-1,4-нафтохінон

## 15.1.5. ОРІЄНТАЦІЯ ЗАМІЩЕННЯ В НАФТАЛЕНОВОМУ ЯДРІ

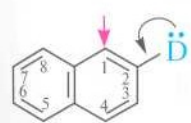
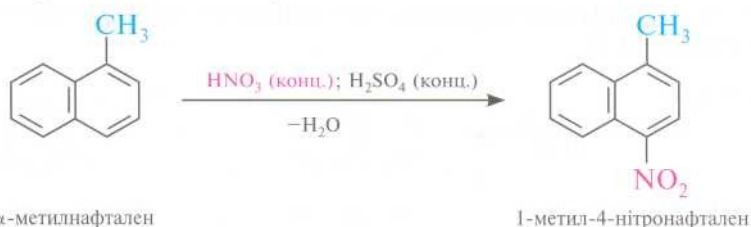
Якщо нафталенове ядро вже містить якийсь замісник, то, як і в разі монозаміщених бензену, при електрофільному заміщенні можна з певною точністю передбачити напрям уходження нового замісника. Однак правила орієнтації в нафталеновому циклі порівняно з правилами орієнтації в бензеновому кільці мають деякі особливості.

*Напрямок електрофільного заміщення в монозаміщених нафталену визначається:*

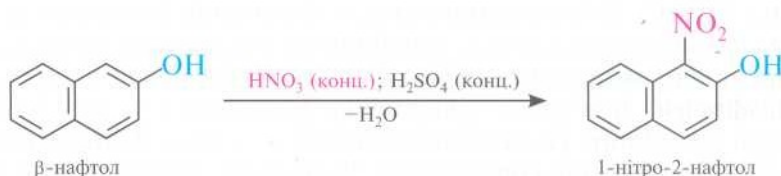
- електронною природою і положенням уже наявного замісника;
- підвищеною реакційною здатністю  $\alpha$ -положення.



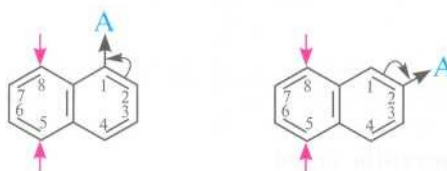
Електронодонорні замісники (*o*-, *n*-орієнтанти), підвищуючи в цілому електронну густину у нафталеновому циклі, у більшій мірі активують кільце, з яким зв'язаний замісник. Тому входження нового замісника відбувається переважно в це ж кільце і в  $\alpha$ -положення як більш реакційноздатне. При наявності електронодонорного замісника в  $\alpha$ -положенні новий замісник вступає здебільшого в положення 4, яке є *para*-положенням відносно наявного замісника і  $\alpha$ -положенням нафталенового циклу:



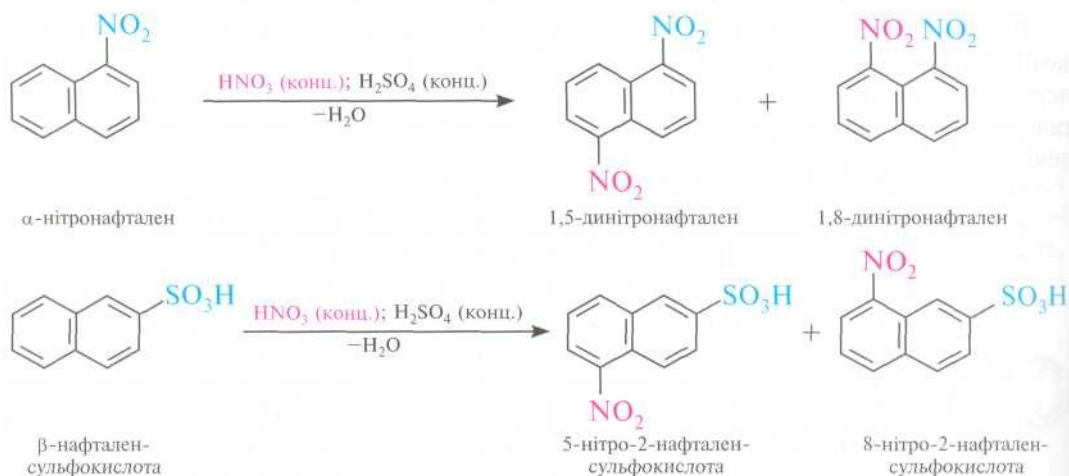
У разі, коли електронодонорний замісник (*o*-, *n*-орієнтант) перебуває в  $\beta$ -положенні, новий замісник при електрофільному заміщенні спрямовується переважно в положення 1, яке є *ortho*-положенням відносно наявного замісника і  $\alpha$ -положенням нафталенового циклу:



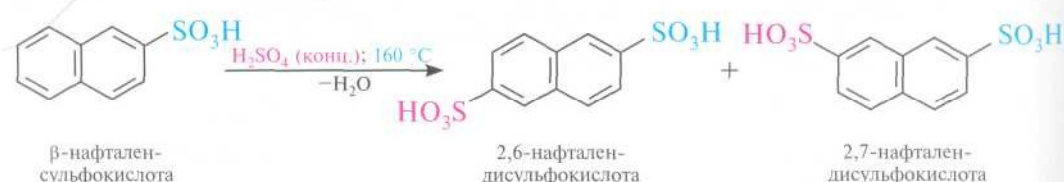
Якщо в нафталеновому циклі міститься електроноакцепторний замісник, то за рахунок *-I*- або *-M*-ефектів він у цілому дезактивує нафталенове ядро відносно електрофільного заміщення, але в більшій мірі дезактивується кільце, з яким зв'язаний цей замісник. Тому новий замісник вступає в сусіднє кільце. З огляду на підвищену реакційну здатність  $\alpha$ -положень заміщення відбувається переважно в положеннях 5 і 8:



Здебільшого при електрофільному заміщенні утворюється суміш ізомерів:



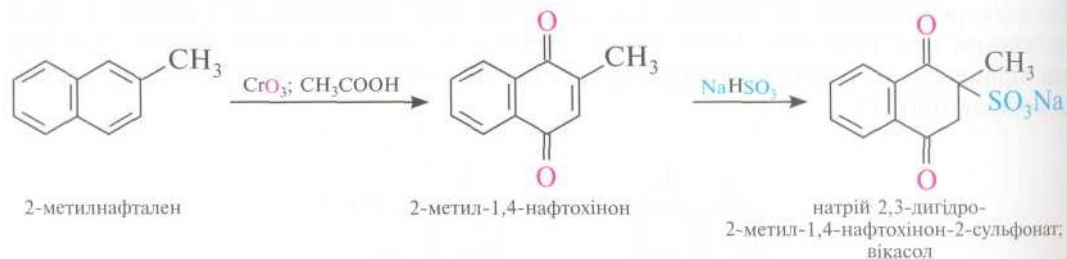
У зв'язку з особливістю реакції сульфування при високих температурах і тривалому нагріванні сульфогрупа направляється переважно в  $\beta$ -положення сусіднього кільця (положення 6 і 7):



### 15.1.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Нафтален.** Безбарвна кристалічна речовина з характерним запахом, має високу леткість, т. пл.  $80,3^\circ C$ . Добре розчиняється в органічних розчинниках, погано — у воді. Нафтален використовують у виробництві фталевого ангідриду, тетраліну, декаліну, барвників, лікарських засобів. Застосовується як інсектицид.

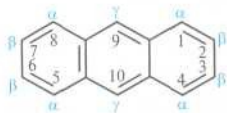
**2-Метилнафтален.** Безбарвна кристалічна речовина з т. пл.  $34,4^\circ C$ . Добре розчиняється в органічних розчинниках, погано — у воді. 2-Метилнафтален використовують переважно для виробництва лікарського препарату «Вікасол» (синтетичний вітамін К). Для цього спочатку 2-метилнафтален окиснюють хром(VI) оксидом, а потім дією  $NaHSO_3$  одержують водорозчинну похідну:



Вікасол підвищує згортання крові.

## 15.2. АНТРАЦЕН

Антрацен уперше було виділено з кам'яновугільної смоли 1832 року французькими хіміками Ж. Дюма і О. Лораном.



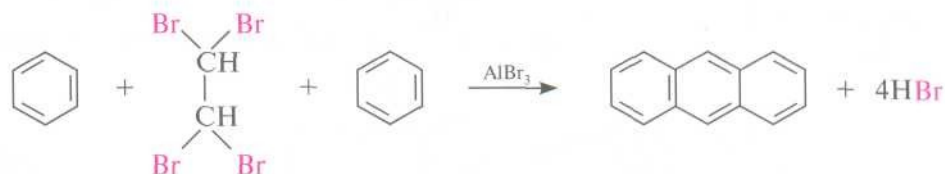
Молекула антрацену складається з трьох лінійно конденсованих бензенових циклів. Нумерацію атомів Карбону проводять, як показано на структурній формулі.

Положення 1, 4, 5 і 8 у молекулі антрацену називають  $\alpha$ -положеннями, положення 2, 3, 6 і 7 —  $\beta$ -, а 9 і 10 —  $\gamma$ - або  $\mu$ - (мезо — середній) положеннями.

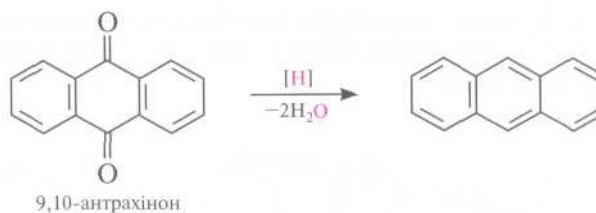
## 15.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У промисловості антрацен добувають з антраценової фракції кам'яновугільної смоли. Антрацен можна одержати і синтетично.

Алкилювання бензену за Фріделем—Крафтсом 1,1,2,2-тетраброметаном:



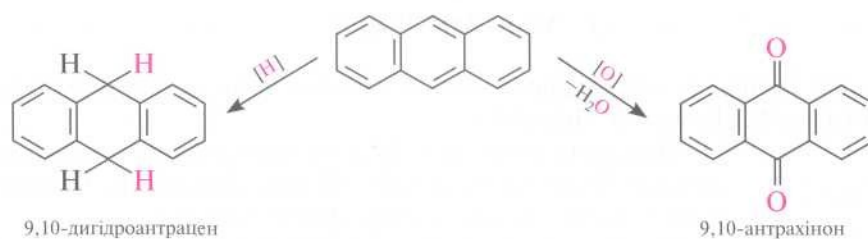
Відновлення 9,10-антрахінону:



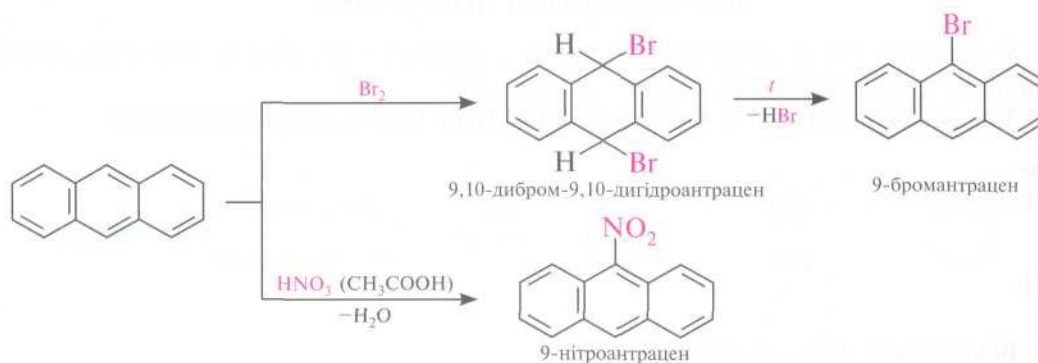
## 15.2.2. БУДОВА. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Молекула антрацену плоска. Усі атоми Карбону знаходяться в  $sp^2$ -гібридизації. Кількість  $\pi$ -електронів (14 електронів) підпорядковується правилу ароматичності Гюккеля. Разом з тим електронна густина в молекулі антрацену розподілена ще нерівномірніше, ніж у нафталені. Енергія резонансу антрацену (351,5 кДж/моль) значно менша потроєної енергії резонансу бензену ( $3 \cdot 150,5 = 451,5$  кДж/моль). Тому антрацен має менш виражену ароматичність, ніж нафтален, і значно меншу за бензен. Антрацен порівняно з нафталеном у більшій мірі схильний до реакцій приєднання та окиснення. Реакції електрофільного заміщення для антрацену проходять легко, але здебільшого вони супроводжуються утворенням проміжних продуктів приєднання, які можна виділити в індивідуальному вигляді. Найбільш реакційноздатними в антрацені є мезо-положення (положення 9 і 10).

Антрацен легко відновлюється воднем у момент виділення й окиснюється концентрованою нітратною кислотою з утворенням відповідно 9,10-дигідроантрацену і 9,10-антрахінону:



Реакції електрофільного заміщення, зокрема галогенування і нітрування, перебігають в положенні 9. При взаємодії з хлором або бромом спочатку утворюються продукти приєднання в положеннях 9 і 10, які при нагріванні відщеплюють галогеноводень, перетворюючись у 9-галогенантрацени:



У результаті сульфування антрацену сульфатною кислотою при нагріванні утворюється суміш 1- і 2-антраценсульфокислот, які є більш стійкими ізомерами, ніж 9-антраценсульфокислота.



Антрацен використовується переважно у виробництві антрахінону і барвників.

### 15.3. ФЕНАНТРЕН

Фенантрен — структурний ізомер антрацену. Його молекула складається з трьох конденсованих ангулярно бензенових циклів. Структурну формулу фенантрена подають двояко:



Нумерацію атомів Карбону в молекулі фенантрена здійснюють, як показано на структурній формулі.



Добувають фенантрен здебільшого з антраценової фракції кам'яновугільної смоли. Відомі також синтетичні методи добування фенантрени та його гомологів.

За фізичними властивостями фенантрен безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 101 °С), нерозчинний у воді, легко розчиняється в органічних розчинниках. Бензенові розчини фенантрени мають блакитну флуоресценцію.

За будовою і реакційною здатністю фенантрен дуже схожий з антраценом. Як і антрацен, він ароматична сполука, однак ароматичний характер фенантрени виражений дещо сильніше. Так, енергія резонансу фенантрени (387 кДж/моль) на 35,5 кДж/моль вища, ніж антрацену.

Фенантрен так само, як і антрацен, легко вступає в реакції електрофільного заміщення, відновлення та окиснення. Найбільш активними є положення 9 і 10. Хімічний зв'язок між С-9 і С-10 у фенантрени надто нагадує подвійний, тому при електрофільному заміщенні в окремих випадках утворюються проміжні продукти приєднання, які можна виділити в індивідуальному вигляді:



При нітруванні фенантрени нітратною кислотою в середовищі оцтової кислоти утворюється 9-нітрофенантрен.

Каталітичне гідрування фенантрени призводить до утворення 9,10-дигідрофенантрени, при окиснюванні утворюється 9,10-фенантренхінон:

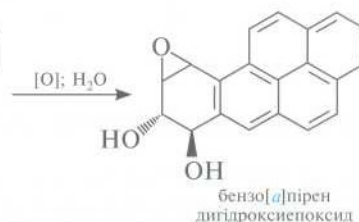
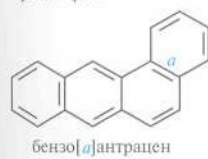


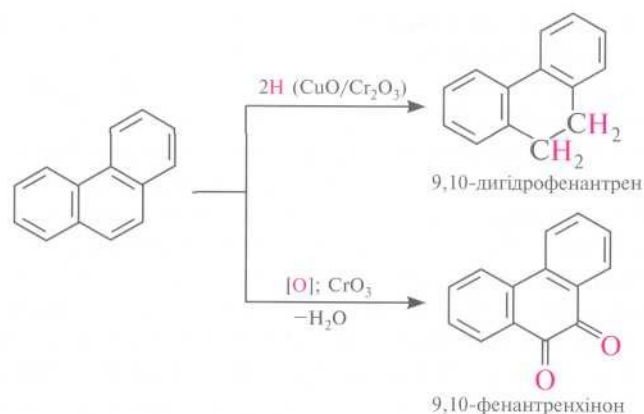
### Промутагени

У ряду конденсованих аренів виявлена численна група промутагенів, тобто речовин, що здобувають мутагенну активність, коли піддаються метаболізму в живому організмі. Високий їх вміст у кам'яновугільній смолі, автомобільних вихлопних газах, тютюновому димі тощо.

У 1933 році здійснений синтез одного з найбільш небезпечних канцерогенів — бензо[а]пірену. Потрапляючи в організм, ця сполука піддається ферментативному розщепленню з утворенням бензо[а]пірен дигідроксиепоксиду.

Наявність у структурі продукту окиснення високореакційного тричленного циклу з атомом Оксигену (див. *Оксиран*, с. 543) визначає взаємодію з основами, які входять до складу ДНК. Як наслідок, відбуваються серйозні порушення процесу поділу клітин і генетичного коду організму.





Сам фенантрен не знайшов значного практичного використання. Однак його частково або повністю гідровані похідні входять до складу багатьох природних сполук, які мають фізіологічну активність,— *стероїдів* (див. розд. 37.3.2), *алкалоїдів* (див. розд. 33.6) тощо. Так, в основі стероїдів покладено скелет стерану, який є конденсованою системою, що складається з повністю гідрованого фенантренового ядра (*пергідрофенантрени*) і циклопентану:



## Глава 16

# БАГАТОЯДЕРНІ АРЕНИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЦИКЛАМИ

До багатоядерних аренив з ізольованими циклами належать вуглеводні, які містять два або більше бензенових цикли, сполучених між собою або  $\sigma$ -зв'язком, або через аліфатичний вуглецевий ланцюг.

Найважливішими представниками цієї групи сполук є біфеніл, дифенілметан і трифенілметан.

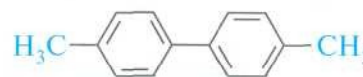
### 16.1. БІФЕНІЛ

Молекула біфенілу містить два бензенових кільця, сполучених  $\sigma$ -зв'язком.

Для позначення положення замісників у молекулі біфенілу використовують цифрові локанти і позначення *o*-(*орто*-), *m*-(*мета*-) і *p*-(*пара*-) відповідно. Атоми Карбону кожного бензенового кільця нумерують окремо, починаючи з атома Карбону, через який здійснюється зв'язок із іншим циклом:



біфеніл



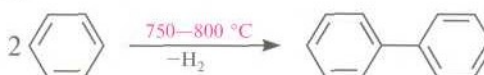
4,4'-диметилбіфеніл;  
*p,p'*-диметилбіфеніл

Наявність замісників у положеннях 2,6,2',6' часто позначають у назві як *орто*-, у положеннях 3,5,3',5' — *мета*-, у 4,4' — *пара*-.

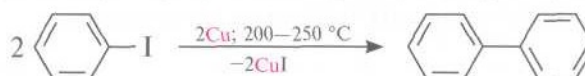
#### 16.1.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У невеликій кількості біфеніл міститься в кам'яновугільній смолі.

В промисловості застосовують кілька синтетичних способів добування біфенілу  
Дегідрування бензену:



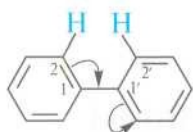
Нагрівання йодобензену в присутності порошку міді (реакція Ульмана):



#### 16.1.2. БУДОВА. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

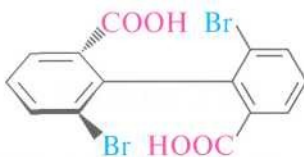
Два бензенових кільця в молекулі біфенілу сполучені між собою  $\sigma$ -зв'язком, довжина якого (0,148 нм) трохи менша від довжини вуглець-вуглецевого зв'язку в алканах (0,154 нм). Зменшення довжини  $\sigma$ -зв'язку зумовлене мезомерною взає-

модією  $\pi$ -електронів бензенових кілець, яка, як відомо, найефективніша при планарному розміщенні циклів.

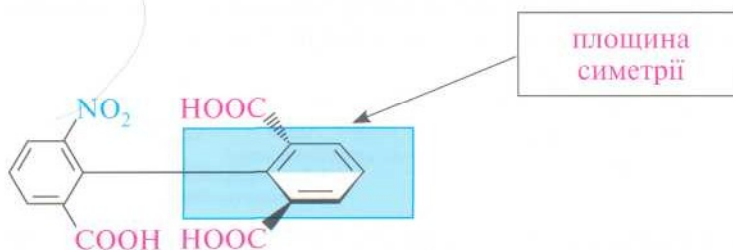


Однак унаслідок взаємного відштовхування атомів Гідрогену в положеннях 2 і 2' мезомерна взаємодія між бензеновими циклами в біфенілі затруднена.

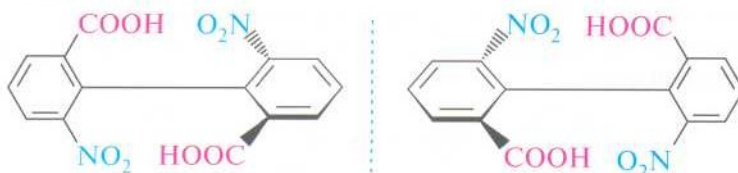
За даними електронографічних досліджень у газовій фазі бензенові кільця біфенілу розташовані під кутом  $45^\circ$  один до одного. Отже, навколо  $\sigma$ -зв'язку в молекулі біфенілу можливе вільне обертання. При відсутності в *орто*-положеннях замісників бар'єр обертання невеликий. Але якщо в *орто*-положеннях обох бензенових кілець містяться об'ємні замісники, то через просторові перешкоди вільне обертання навколо  $\sigma$ -зв'язку, що з'єднує два цикли, стає неможливим і бензенові ядра розміщуються у взаємно перпендикулярних площинах:



Якщо принаймні хоча б в одному з бензенових кілець в *орто*-положеннях є однакові замісники, то така молекула має площину симетрії, а отже, вона ахіральна:



Але якщо в *орто*-положеннях кожного бензенового ядра молекули біфенілу є різні замісники, молекула не має площини симетрії і стає хіральною, що, як відомо, зумовлює появу оптичної ізомерії. Так, 6,6'-динітродифенова кислота існує у вигляді двох енантіомерів:



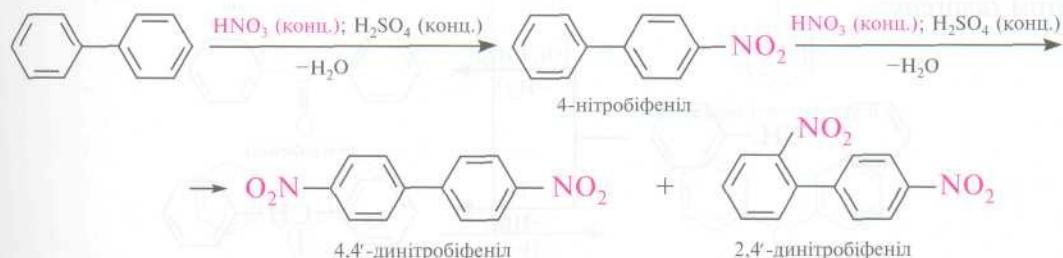
Дзеркальні ізомери в ряду біфенілу можна розглядати як конформери, які стали стабільними внаслідок просторових перешкод обертанню.

*Вид просторової ізомерії, зумовленої обмеженням вільного обертання навколо простого зв'язку, називають атропоізомерією (від грец. атропо — немає повороту).*

Для виявлення атропоізомерії обов'язковою є наявність чотирьох замісників в *орто*-положеннях, іноді досить трьох або навіть двох об'ємних груп.

Хімічні властивості біфенілу аналогічні властивостям моноядерних аренив. Фенільні групи виявляють одна відносно одної слабкі електронодонорні властивості. Тому в реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування тощо) біфеніл

вступає дещо легше, ніж бензен, утворюючи переважно *пара*- і *орто*-заміщені продукти. У монозаміщених біфенілу при електрофільному заміщенні новий замісник входить в незаміщене ядро:

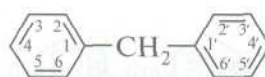


Біфеніл — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 71 °С) зі слабким своєрідним запахом, малорозчинна у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках.

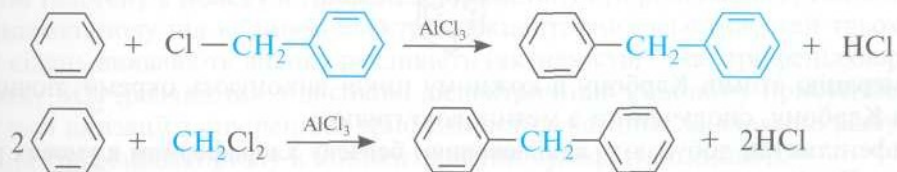
Використовується в суміші з дифеніловим етером як високотемпературний теплоносії для обігрівання хімічних реакторів та інших установок. Похідні біфенілу використовують у виробництві барвників.

## 16.2. ДИФЕНІЛМЕТАН

У молекулі дифенілметану два бензенові цикли зв'язані через метиленову групу:

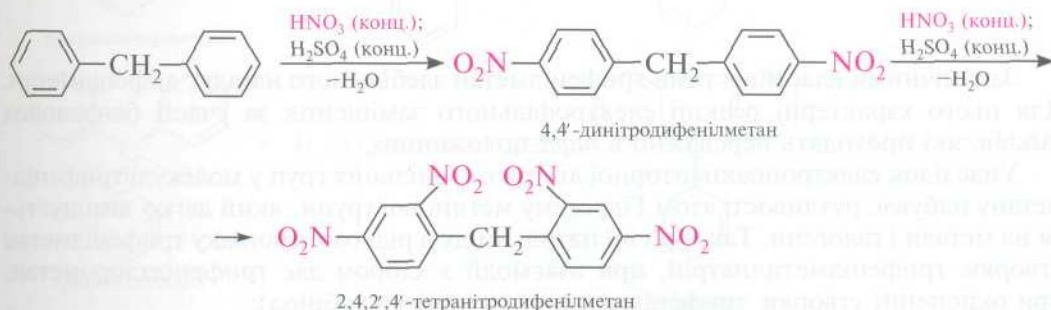


Дифенілметан можна добути алкілюванням бензену бензилхлоридом або дихлорометаном в умовах реакції Фріделя—Краффта:

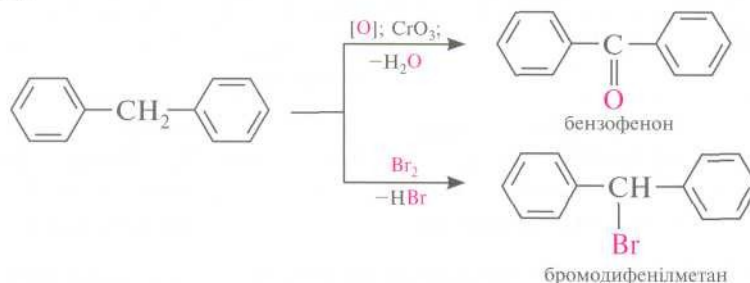


Реакційна здатність дифенілметану зумовлена наявністю в його структурі бензенових циклів і активної метиленової групи.

За участі бензенових кілець дифенілметан вступає в характерні для аренів реакції електрофільного заміщення, утворюючи 4,4'-дизаміщені і 2,4,2',4'-тетразаміщені продукти:



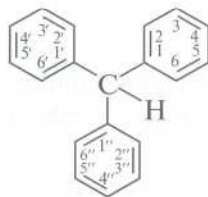
У молекулі дифенілметану внаслідок електроноакцепторної дії фенільних груп набувають рухливості атоми Гідрогену метиленової групи. У результаті метиленова група легко окиснюється, а при галогенуванні атоми Гідрогену заміщуються на атом галогену:



Дифенілметан — безбарвна кристалічна речовина зі слабким приємним запахом (т. пл. 26—27°C), нерозчинна у воді, розчинна у етанолі. Використовується в парфумерній промисловості як віддушка для мила (запах герані).

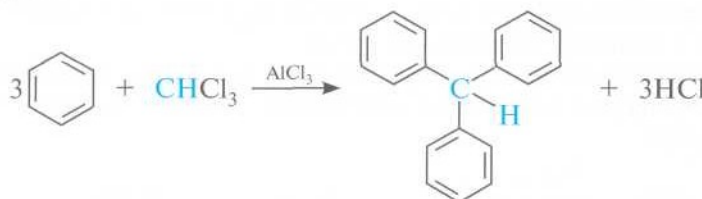
### 16.3. ТРИФЕНІЛМЕТАН

Молекула трифенілметану містить три бензенові цикли, зв'язані через метинову групу:



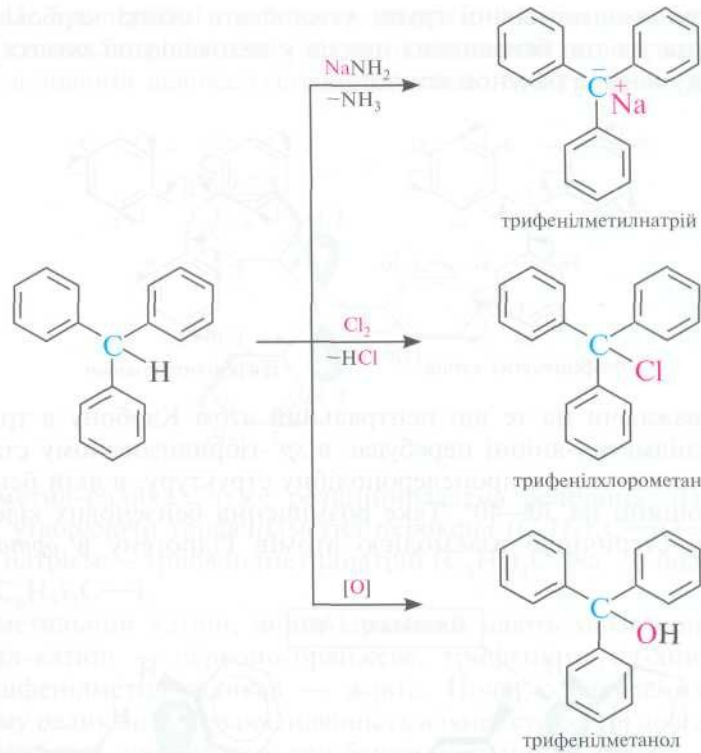
Нумерацію атомів Карбону в кожному циклі виконують окремо, починаючи з атома Карбону, сполученого з метиновою групою.

Трифенілметан добувають алкілюванням бензену хлороформом в умовах реакції Фріделя—Крафтса:



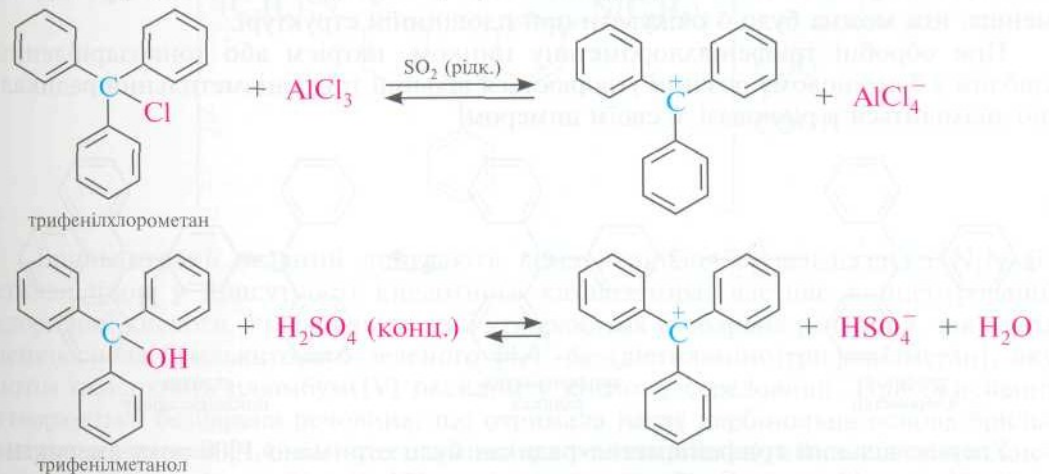
За хімічними властивостями трифенілметан здебільшого нагадує дифенілметан. Для нього характерні реакції електрофільного заміщення за участі бензенових циклів, які проходять переважно в *para*-положеннях.

Унаслідок електроноакцепторної дії трьох фенільних груп у молекулі трифенілметану набуває рухливості атом Гідрогену метинової групи, який легко заміщується на метали і галогени. Так, при дії натрій амід у рідкому амоніаку трифенілметан утворює трифенілметилнатрій, при взаємодії з хлором дає трифенілхлорометан, при окисненні утворює трифенілметанол (трифенілкарбінол):

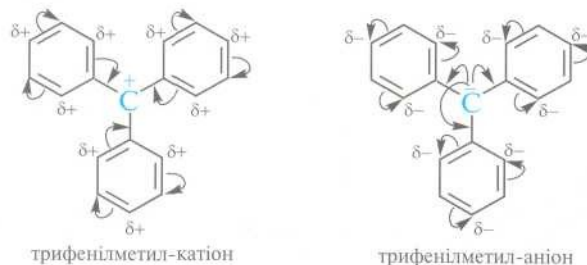


Трифенілметилнатрій має іонну будову. Його молекула складається з катіона Натрію і трифенілметил-аніона. Етерові розчини трифенілметилнатрію проводять електричний струм.

Атом галогену в молекулі трифенілхлорометану і гідроксильна група в молекулі трифенілметанолу під впливом електроноакцепторних властивостей трьох бензенових кілець виявляють високу рухливість (активність). Так, трифенілхлорометан у рідкому  $\text{SO}_2$  (розчинник з високою діелектричною сталою) у присутності  $\text{AlCl}_3$  піддається іонізації з утворенням трифенілметил-катіона. Аналогічно відбувається іонізація трифенілметанолу в концентрованій сульфатній кислоті:



Здатність трифенілметильної групи утворювати стійкі карбокатиони і карб-аніони зумовлена участю бензенівих циклів у делокалізації позитивного або негативного заряду іона за рахунок кон'югації:



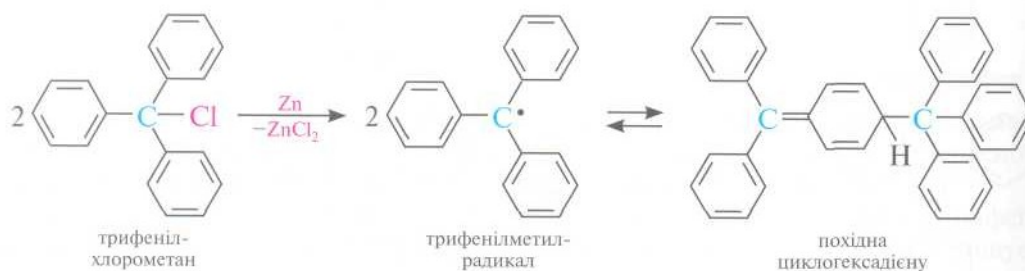
Однак, незважаючи на те що центральний атом Карбону в трифенілметил-катионі і трифенілметил-аніоні перебуває в  $sp^2$ -гібридизованому стані, зазначені іони мають не площинну, а пропелероподібну структуру, в якій бензеніві цикли вивернуті з площини на  $30\text{--}40^\circ$ . Таке розміщення бензенівих кілець у просторі пов'язане зі стеричною взаємодією атомів Гідрогену в *орто*-положеннях (рис. 16.1).



Рис. 16.1. Просторова будова:  
*a* – трифенілметил-катиона; *б* – трифенілметил-аніона

Саме тому кон'югація центрального атома Карбону з кожним ядром дещо менша, ніж можна було б очікувати при площинній структурі.

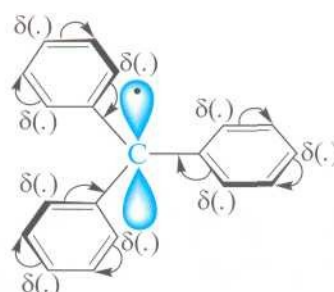
При обробці трифенілхлорметану цинком, натрієм або тонкоздрібленим сріблом у бензенівому розчині утворюється вільний трифенілметильний радикал, що знаходиться в рівновазі зі своїм димером:



Уперше вільний трифенілметил-радикал було отримано 1900 року американським хіміком Мозесом Гомбергом при вивченні хімічних властивостей трифеніл-



хлорометану. Це був перший з радикалів, виділений у вільному вигляді. Причина такої високої стійкості трифенілметил-радикала порівняно з алкільними радикалами полягає в значній делокалізації неспареного електрона по всіх бензенових ядрах.



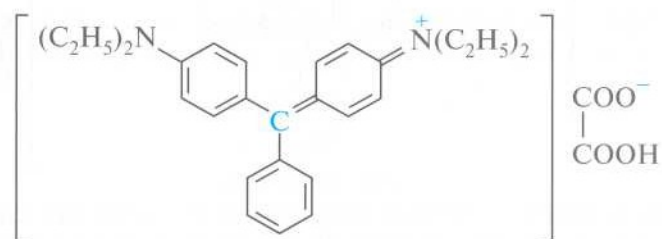
Трифенілметил-радикал дуже реакційноздатна речовина: на повітрі легко окиснюється, утворюючи трифенілметил пероксид  $(C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$ , з металічним натрієм — трифенілметилнатрій  $(C_6H_5)_3C^-Na^+$ , з йодом — йодотрифенілметан  $(C_6H_5)_3C-I$ .

Трифенілметильний катіон, аніон і радикал мають характерне забарвлення: трифенілметил-катіон — червоно-оранжеве, трифенілметил-аніон — червоне, а вільний трифенілметил-радикал — жовте. Появу забарвлення в зазначених іонах і вільному радикалі зумовлює наявність в їхній структурі довгої кон'югованої системи (хромофору), що включає три бензенових цикли.

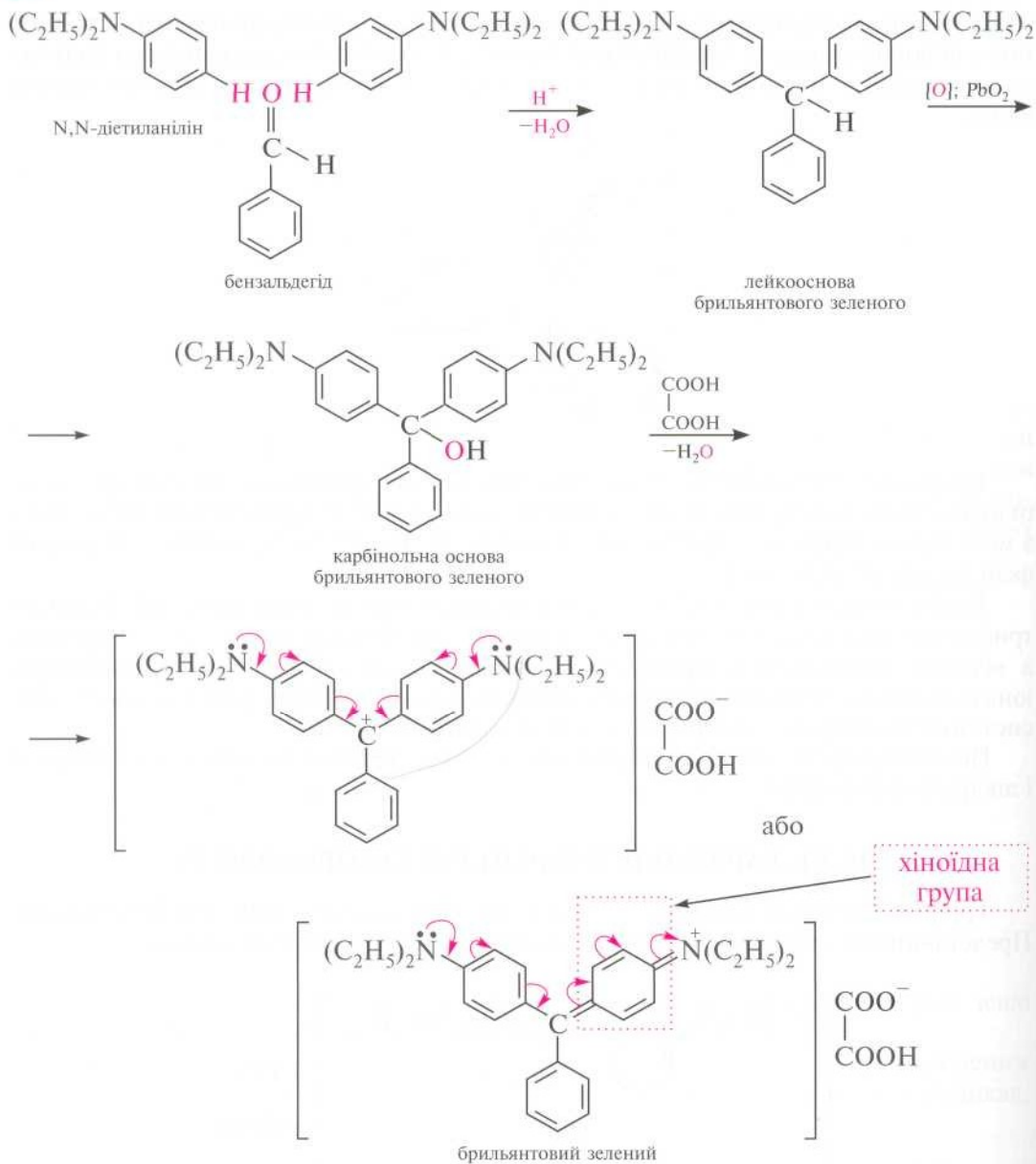
Похідні трифенілметану знайшли широке практичне застосування як барвники і лікарські препарати.

### 16.3.1. БАРВНИКИ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВОГО РЯДУ

Трифенілметанові барвники є аміно- або гідроксипохідними трифенілметану. Представником амінотрифенілметанів є барвник *брильянтовий зелений*:



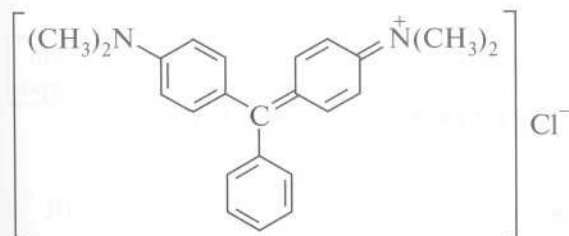
Брильянтовий зелений добувають конденсацією бензальдегіду з N,N-діетиланліном у присутності кислотного каталізатора, частіше концентрованої хлоридної кислоти. Унаслідок реакції утворюється безбарвна речовина, так звана лейкооснова брильянтового зеленого [4,4'-*bis*-(діетиламіно)трифенілметан], яку потім окиснюють плюмбум(IV) оксидом у кислому середовищі. При окисненні утворюється безбарвна речовина, що отримала назву карбінольна основа брильянтового зеленого [4,4'-*bis*-(діетиламіно)трифенілкарбінол], яка зі шавлевою кислотою утворює сіль — барвник брильянтовий зелений:



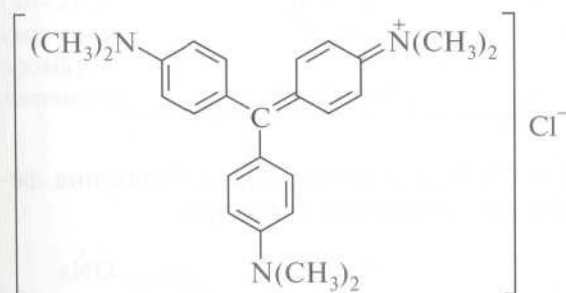
Брильянтовий зелений — кристалічна речовина золотаво-зеленого кольору, розчинний у воді, етанолі, хлороформі. Водні розчини мають інтенсивно зелене забарвлення, носієм якого є катіон, що містить у своєму складі довгу кон'юговану систему, яка включає хіноїдне угруповання (хромофор), а також діетиламіно- і діетиламонійну групи (ауксохроми) (див. с. 314). Забарвлення брильянтовым зеленим малостійке до дії світла і вологих обробок, унаслідок чого барвник використовується переважно для фарбування нетекстильних матеріалів — паперу, деревини і т. ін.

Брильянтовий зелений використовують у медицині у вигляді 1—2%-вих водних або спиртових розчинів як антисептичний засіб, а також при виготовленні бактеріцидних лейкопластирів.

До амінопохідних трифенілметану належать також барвники — *малахітовий зелений* і *кристалічний фіолетовий*:



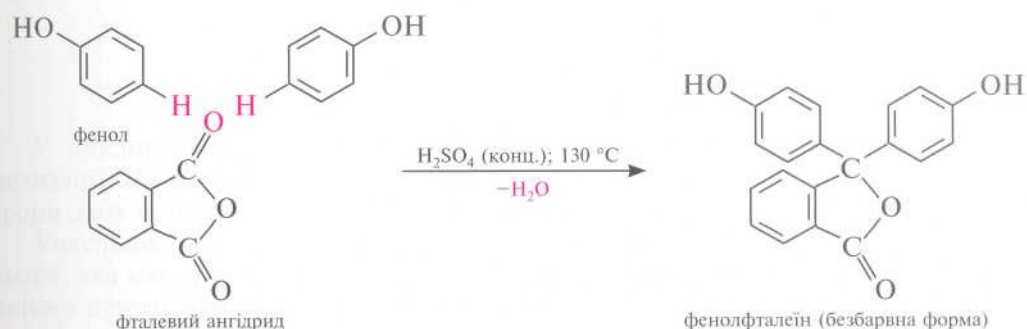
малахітовий зелений



кристалічний фіолетовий

Малахітовий зелений використовують для фарбування тканин (бавовни, вовни, шовку) у зелений колір, а кристалічний фіолетовий — переважно як кислотно-основний індикатор для титрування у водних і неводних середовищах. У водному середовищі він має два переходи забарвлення: в інтервалах рН = 0...1,0 жовте забарвлення переходить у зелене, а при рН = 1,0...2,6 — зелене переходить у фіолетове.

Представником гідроксипохідних трифенілметану є фенолфталеїн. Одержують його конденсацією фенолу з фталевим ангідридом у присутності концентрованої сульфатної кислоти. Унаслідок реакції утворюється безбарвна (лактонна) форма фенолфталеїну:



Фенолфталеїн — біла кристалічна речовина (т. пл. 259—263 °С), практично нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі. Фенолфталеїн використовують



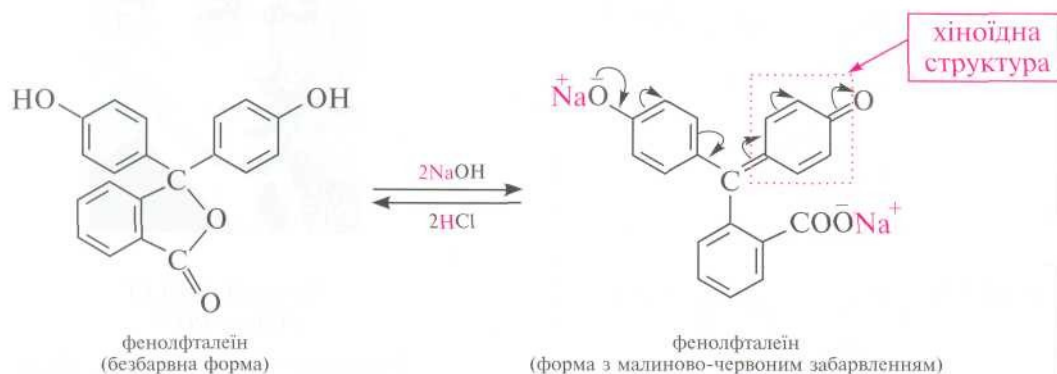
Мозес ГОМБЕРГ  
(1866—1947)

Американський хімік. Член Національної академії наук США.

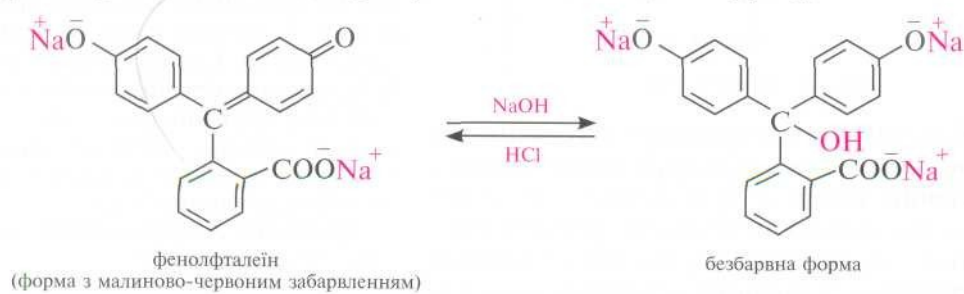
Засновник хімії вільних радикалів. Уперше одержав (1897) тетрафенілметан. Відкрив (1900) існування вільних радикалів. Вивчав також металорганічні сполуки. Спільно зі своїм учнем В. Бахманом розробив спосіб конденсації двох арильних радикалів з утворенням похідних дифенілу (реакція Гомберга). Створив перший удалий антифриз для автомобілів.

Президент Американського хімічного товариства (1931).

в аналітичній практиці як кислотно-основний індикатор. У кислому і нейтральному середовищах він перебуває в безбарвній лактонній формі, у лужному середовищі (при  $\text{pH} = 8,2 \dots 10,0$ ) набуває малиново-червоного забарвлення внаслідок утворення хіноїдної структури:



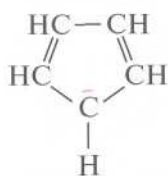
У сильнолужному середовищі ( $\text{pH} > 12$ ) малиново-червоне забарвлення фенолфталеїну зникає внаслідок утворення солі бензоїдної структури:



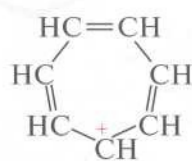
Фенолфталеїн використовують у медицині як проносний засіб при хронічних запорах (*пурген*).

## НЕБЕНЗОЇДНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

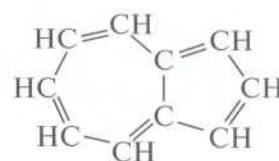
Як уже зазначалося, критерієм ароматичності сполуки є наявність у її структурі плоского циклу, що має замкнену кон'юговану систему, яка містить  $(4n+2)$   $\pi$ -електронів. Цим вимогам задовольняє ряд сполук, які не містять у своєму складі бензенових циклів. Найважливішими представниками небензоїдних ароматичних систем є *циклопентадієніл-аніон*, *циклогептатриєніл-катион* (*тропілій-катион*) та біциклічний вуглеводень *азулен*.



циклопентадієніл-аніон  
6  $\pi$ -електронів ( $n = 1$ )



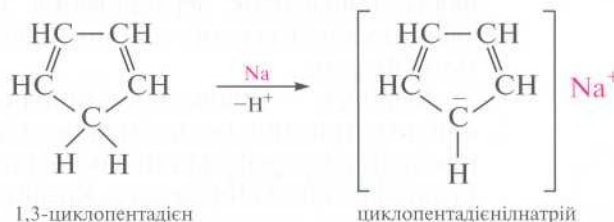
циклогептатриєніл-катион;  
тропілій-катион  
6  $\pi$ -електронів ( $n = 1$ )



азулен  
10  $\pi$ -електронів ( $n = 2$ )

## 17.1. ЦИКЛОПЕНТАДІЄНІЛАНІОН

При взаємодії 1,3-циклопентадієну з металічним натрієм у киплячому ксилені активна метиленова група відщеплює протон, утворюючи циклопентадієнілнатрій, який містить ароматичний *циклопентадієніл-аніон*:



1,3-циклопентадієн

циклопентадієнілнатрій

У циклопентадієніл-аніоні всі п'ять атомів Карбону знаходяться в  $sp^2$ -гібридизації. На п'ятох  $p$ -орбіталях розміщуються шість  $p$ -електронів (чотири електрони двох  $\pi$ -зв'язків і два електрони аніонного центру) (рис. 17.1).

Унаслідок перекривання  $p$ -орбіталей утворюється замкнена  $\pi$ -електронна хмара, яка має ароматичний секстет електронів. При цьому негативний заряд аніонного центру рівномірно розподіляється поміж п'ятьма атомами Карбону.

Ароматичні властивості циклопентадієніл-аніона підтверджуються його здатністю вступати в реакції електрофільного заміщення (сульфування, азосполучення), а також утворювати стійкі  $\pi$ -комплекси з катіонами двовалентних металів

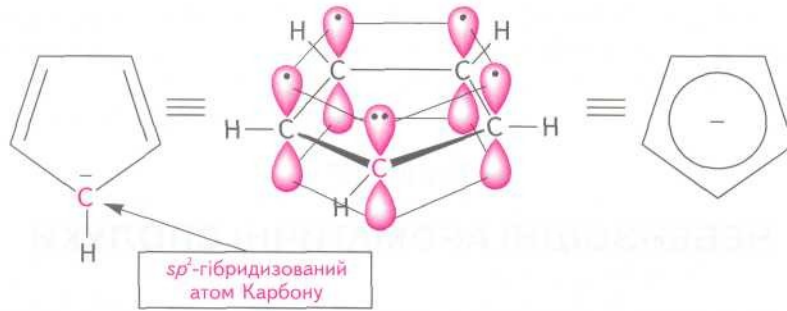
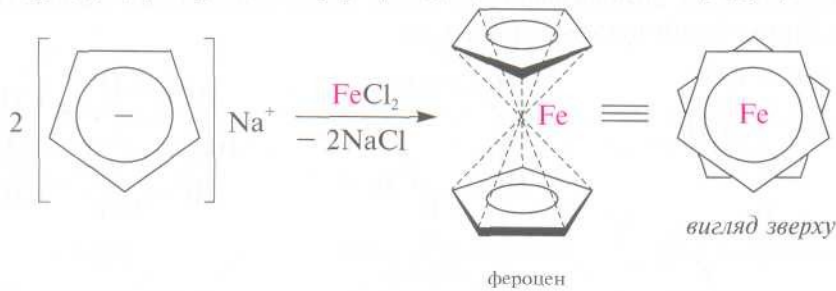


Рис. 17.1. Схема утворення ароматичної системи циклопентадієніл-аніона

групи Феруму (Ферум, Кобальт, Нікол). При взаємодії циклопентадієнілнатрію із солями Феруму(II) утворюється *фероцен* (дициклопентадієнілферум):



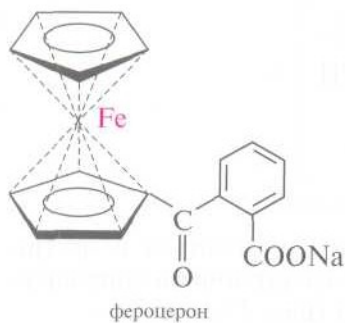
Фероцен — представник групи металорганічних сполук, які отримали загальну назву «металоцени».

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що циклопентадієнільні аніони у фероцені розміщені один над одним у двох паралельних площинах, між якими розташований атом Феруму. Така будова, яка нагадує намазане масло між двома скибками хліба в бутерброді, отримала назву «сэндвічевої структури» (від англ. *sandwich* — бутерброд).

Молекула фероцену — це  $\pi$ -комплекс, який утворюється внаслідок перекривання зв'язуючих  $\pi$ -МО двох циклопентадієніл-аніонів з вакантними АО катіона Феруму.

Фероцен — типова ароматична сполука. Він стійкий до нагрівання і каталітичного гідрування, вступає в реакції електрофільного заміщення — алкілювання та ацилювання за Фріделем—Крафтсом, сульфування.

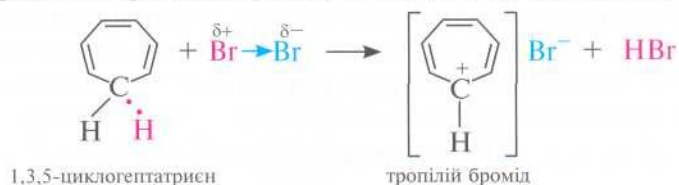
У техніці фероцен використовують як антидетонатор і термічно стійкий теплоносіє. Похідна фероцену — *фероцерон* — застосовується в медицині для лікування залізодефіцитних анемії.



## 17.2. ЦИКЛОГЕПТАТРИЄНІЛ-КАТІОН

Циклогептатриєніл-катіон (*тропілій-катіон*) утворюється при відщепленні гідрид-іона (атома Гідрогену з двома електронами) від метиленової групи

1,3,5-циклогептатриєну (тропілідену). Так, при взаємодії 1,3,5-циклогептатриєну з бромом утворюється тропілій бромід, який містить циклогептатриєніл-катион:



Тропілій-катион має ароматичність. У семичленній циклічній структурі тропілієвого іона всі атоми Карбону перебувають у  $sp^2$ -гібридизованому стані. Унаслідок перекривання шести одноелектронних  $p$ -орбіталей подвійних зв'язків і однієї вакантної  $p$ -орбіталі атома Карбону катіонного центру утворюється замкнена  $\pi$ -електронна хмара (ароматичний секстет), яка охоплює всі атоми Карбону циклу. При цьому позитивний заряд катіонного центру рівномірно розподіляється між сімома атомами Карбону (рис. 17.2).

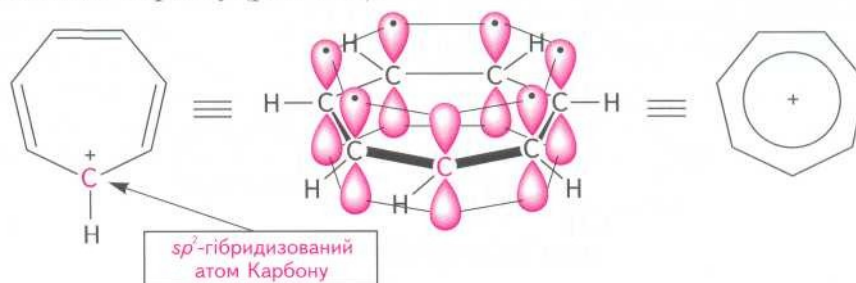
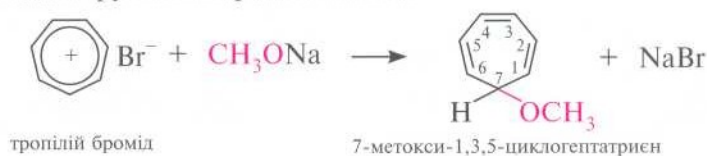


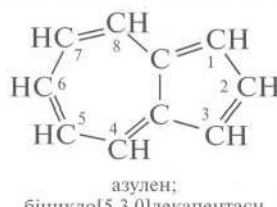
Рис. 17.2. Схема утворення ароматичної системи циклогептатриєніл-катиона

Унаслідок ароматичності тропілій-катион досить стійкий. Маючи дефіцит електронної густини, тропілій-катион виявляє електрофільні властивості і легко вступає в реакції з нуклеофільними реагентами, утворюючи продукти приєднання, які призводять до порушення ароматичності:



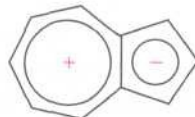
### 17.3. АЗУЛЕН

Азулен — біциклічна конденсована система, що складається з циклопентадієнового і циклогептатриєнового кілець:



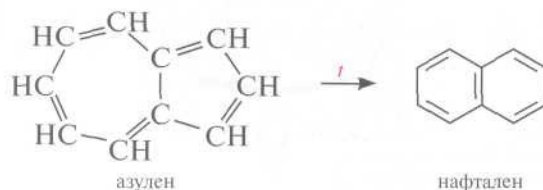
Молекула азулену має біполярну будову — атоми Карбону п'ятичленного циклу несуть частковий негативний, а семичленного — частковий позитивний заряд.

Утворення біполярної структури зумовлено намаганням кожного кільця мати ароматичний секстет  $p$ -електронів. Така можливість з'являється при переході одного електрона із семичленного циклу в п'ятичлений, унаслідок чого п'ятичленне кільце набуває негативного заряду, а семичленне — позитивного.



Тому азулен можна розглядати як конденсовану систему, що складається з циклопентадієніл-аніона і тропілій-катиона. Азулен має ароматичність. Ароматичний характер азулену виявляється в схильності до реакцій електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфонування, ацилювання), які перебігають по п'ятичленному кільцю в положеннях 1 або 1 і 3.

При нагріванні азулен ізомерується в нафтаген:



Алкілпохідні азулену містяться в ефірних оліях низки лікарських рослин (ромашки, деревію, полину, евкаліпта тощо). Їх присутністю зумовлена протизапальна дія цих рослин.



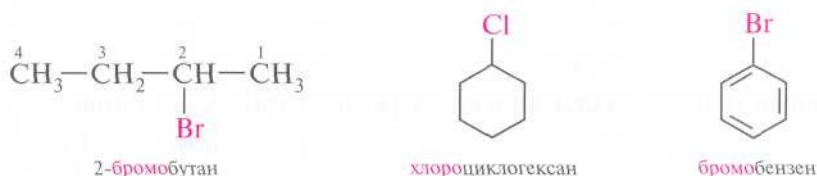
## ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

*Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти заміщення у вуглеводнях одного або кількох атомів Гідрогену атомами галогенів.*

Галогенопохідні вуглеводнів залежно від природи вуглеводневого радикала поділяють на *аліфатичні*, *аліциклічні* та *ароматичні*. У ряді аліфатичних галогенопохідних вуглеводнів розрізняють насичені (*галогеналкани*) і ненасичені (*галогеналкени*, *галогеналкіни*). Ароматичні галогенопохідні вуглеводнів поділяють на сполуки, в яких атом галогену безпосередньо зв'язаний з ароматичним ядром (*галогенарени*), і речовини, що містять атом галогену в боковому ланцюзі (*арилалкілгалогеніди*). Відповідно до природи атома галогену галогенопохідні вуглеводнів підрозділяють на *флуоро-*, *хлоро-*, *бромо-*, *йодопохідні*. За кількістю атомів галогену в молекулі розрізняють *моно-*, *ди-*, *три-* та *полігалогенопохідні вуглеводні*.

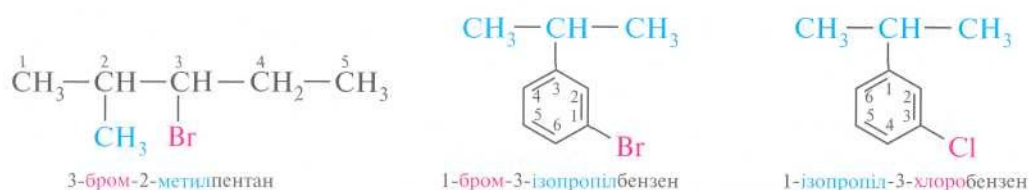
## 18.1. НОМЕНКЛАТУРА

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви галогенопохідних вуглеводнів складають аналогічно назвам відповідних вуглеводнів. Атоми галогенів, які входять до їх складу, позначають у назві у вигляді префікса, до якого додають назву родоначальної структури. В аліфатичних галогенопохідних вуглеводнів за родоначальну структуру обирають головний вуглецевий ланцюг, в аліциклічних і ароматичних — цикл:

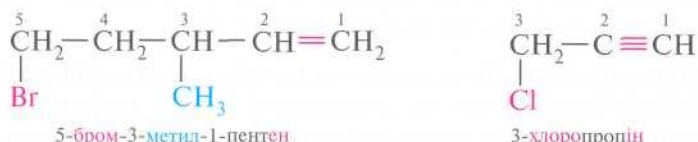


Якщо при родоначальній структурі є кілька замісників, якими, крім атомів галогенів, можуть бути і вуглеводневі радикали, то в назві їх перелічують за алфавітним порядком. Атоми Карбону родоначальної структури нумерують у цьому разі таким чином, щоб замісник, позначений у назві першим, отримав якомога менший номер:

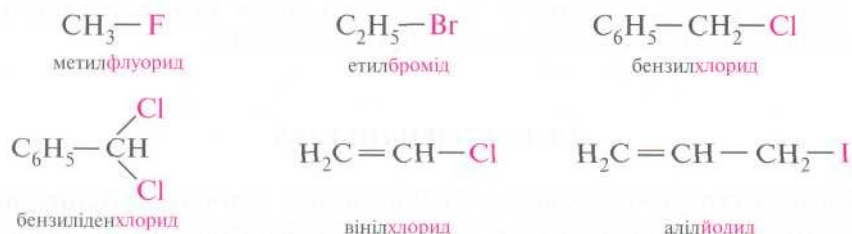




У галогеналкенах і галогеналкінах нумерацію атомів Карбону головного ланцюга здійснюють так, щоб якомога менші номери отримали атоми Карбону кратного зв'язку:



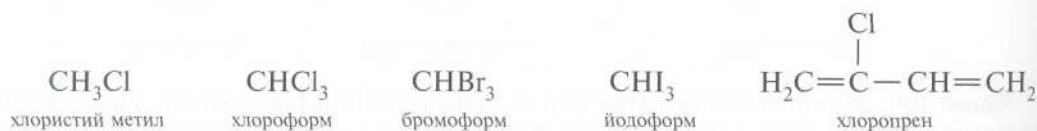
Для найпростіших галогенопохідних вуглеводнів широко використовують *радикало-функціональну номенклатуру*, за якою назву складають з назви вуглеводневого радикала, зв'язаного з атомом галогену, і суфікса *-флуорид*, *-хлорид*, *-бромід* або *-йодид*:



Повністю галогеновані вуглеводні (всі атоми Гідрогену заміщені атомами галогену) називають *пергалогенованими* (у назвах використовують префікс *пер-*):



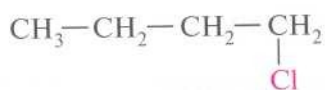
За деякими галогеновуглеводнями збереглися тривіальні назви:



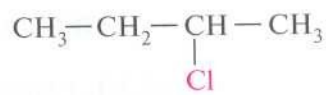
## 18.2. ІЗОМЕРІЯ

Для галогенопохідних вуглеводнів характерні структурна, геометрична та оптична ізомерії.

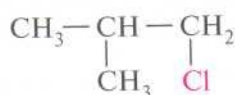
*Структурна ізомерія* обумовлена різною структурою вуглецевого скелета молекули і різним положенням атомів галогенів у ланцюзі. Так, хлоробутан  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  існує у вигляді чотирьох структурних ізомерів:



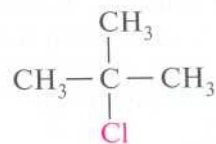
1-хлоробутан



2-хлоробутан

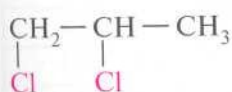


2-метил-1-хлоропропан

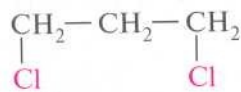


2-метил-2-хлоропропан

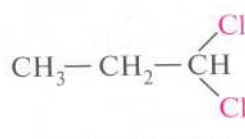
Дигалогенопохідні можуть бути представлені кількома структурними ізомерами, які відрізняються взаємним розташуванням атомів галогенів:



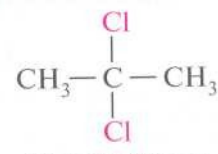
1,2-дихлоропропан



1,3-дихлоропропан

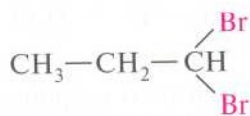


1,1-дихлоропропан

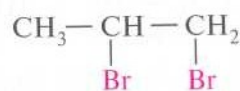


2,2-дихлоропропан

Дигалогенопохідні вуглеводнів з атомами галогенів біля одного і того ж атома Карбону називають *гемінальними* (скорочено *гем*), біля сусідніх атомів Карбону — *віцинальними* (скороч. *віц*).

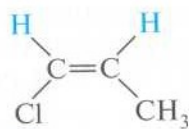


*гем*-дибромопропан

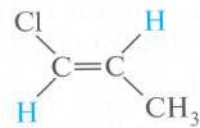


*віц*-дибромопропан

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

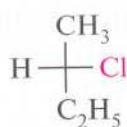


*цис*-1-хлоропропен

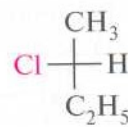


*транс*-1-хлоропропен

Для галогеналканів, що містять у своїй структурі асиметричний атом Карбону, характерна *оптична ізомерія* (див. розд. 5.2.2). Так, 2-хлоробутан  $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{HClCH}_3$  існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів (енантіомерів):



*D*-2-хлоробутан;  
*S*-2-хлоробутан



*L*-2-хлоробутан;  
*R*-2-хлоробутан

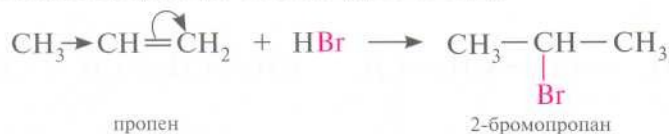
## 18.3. ГАЛОГЕНАЛКАНИ

## 18.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Галогенування алканів.** Взаємодія алканів з галогенами здійснюється при УФ-опромінуванні за вільнорадикальним механізмом  $S_R$  (див. с. 133). Метод дозволяє одержати хлор- і бромалкани. Вадою цього способу є утворення суміші моно-, ди- і полігалогеналканів:



**Приєднання галогеноводнів до алкенів** (див. с. 147).



Метод дозволяє одержати флуор-, хлор-, бром- і йодалкани.

**Добування зі спиртів.** Для одержання галогеналканів зі спиртів як галогенуючі реагенти використовують галогеноводні (HCl, HBr, HI), галогеніди фосфору (PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>) і тіонілхлорид SOCl<sub>2</sub>.

Взаємодія спиртів з галогеноводнями відбувається за такою схемою:



Зазвичай галогеноводні виділяються безпосередньо в процесі взаємодії солей галогеноводневих кислот з концентрованою сульфатною кислотою:



За допомогою цієї реакції можна одержати хлор-, бром- та йодалкани. Особливості перебігу реакції залежно від будови спирту і природи галогеноводню, а також механізм взаємодії розглянуто в розд. 22.1.5.

З більш високими виходами галогеналкани утворюються при взаємодії спиртів з фосфор(III) або фосфор(V) галогенідами, а також з тіонілхлоридом SOCl<sub>2</sub>:



Реакція з тіонілхлоридом найзручніша, тому що всі побічні продукти є газоподібними речовинами і легко виходять з реакційного середовища.

**Взаємодія галогеналканів із солями галогеноводневих кислот (реакція Фінкельштейна).** При дії на хлор- або бромалкани натрій йодиду в середовищі ацетону відбувається заміщення атома Хлору або Броду на атом Йоду:



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

## 18.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов нижчі галогеналкани — безбарвні гази або рідини зі своєрідним солодкуватим запахом, середні — рідини, вищі — тверді речовини (табл. 18.1).

Таблиця 18.1

Фізичні характеристики галогеналканів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
CH <sub>3</sub> F	Флуорометан	-141,8	-78,6
CH <sub>3</sub> Cl	Хлорометан	-96,7	-23,8
CH <sub>3</sub> Br	Бромометан	-93,6	-3,6
CH <sub>3</sub> I	Йодометан	-66,1	42,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	Флуоретан	-143,2	-37,7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Хлоретан	-138,7	12,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	Брометан	-119	38,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	Йодетан	-108,5	72,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1-Хлоропропан	-122,8	47,2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Дихлорометан	-96,7	40,1
CHCl <sub>3</sub>	Трихлорометан	-63,5	61,3
CBrCl <sub>3</sub>	Трибромометан	8	150
CHI <sub>3</sub>	Трийодометан	119	210 (розклад)
CCl <sub>4</sub>	Тетрахлорометан	-22,8	76,8

Температура кипіння зростає зі збільшенням атомної маси галогену, кількості атомів галогену (за винятком флуоропохідних) і довжини вуглецевого ланцюга молекули. Нижчі галогеналкани практично нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Деякі з них є ефективними розчинниками. Багато галогеналканів мають наркотичну дію.

## 18.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогеналкани — досить реакційноздатні речовини. Найбільш характерні для них *реакції нуклеофільного заміщення (S<sub>N</sub>)* і *відщеплення (E)*. Вони також здатні до *взаємодії з металами* і *відновлення*.

РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S<sub>N</sub>)

Галогеналкани є електрофільними реагентами. Їх електрофільні властивості зумовлені полярністю зв'язку C—Hal. Оскільки атом галогену виявляє більшу електронегативність, ніж атом Карбону, електронна густина зв'язку C—Hal у галогеналканів зміщена до атома галогену. У результаті атом галогену набуває часткового негативного (δ<sup>-</sup>), а атом Карбону — часткового позитивного (δ<sup>+</sup>) заряду (C<sup>δ+</sup>—Hal<sup>δ-</sup>). Електронодефіцитний атом Карбону стає електрофільним центром молекули галогеналкану і може бути атакований нуклеофільним реагентом. У процесі атаки нуклеофіл надає пару електронів для утворення хімічного зв'язку з елек-

тронодефіцитним атомом Карбону, а атом галогену відщеплюється від молекули галогеналкану з електронною парою зв'язку C—Hal:

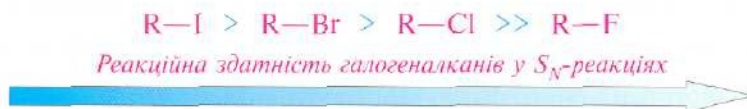


Таку реакцію називають *реакцією нуклеофільного заміщення* і позначають символом  $S_N$ . Нуклеофільними реагентами можуть бути речовини, які містять у молекулах атоми з неподіленими парами електронів ( $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ ,  $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$  тощо), або речовини, що утворюють при дисоціації аніони (нуклеофільні частинки):  $\text{NaOH}$  ( $\text{OH}^-$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ),  $\text{KCN}$  ( $\text{CN}^-$ ),  $\text{NaSH}$  ( $\text{SH}^-$ ),  $\text{NaNO}_2$  ( $\text{NO}_2^-$ ),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ),  $\text{KBr}$  ( $\text{Br}^-$ ),  $\text{KI}$  ( $\text{I}^-$ ) тощо.

У результаті нуклеофільного заміщення в структуру нуклеофілу вводиться алкільний замісник, тобто відбувається *алкілювання нуклеофілу*. Тому галогеналкани є *алкілюючими реагентами*.

Схильність галогеналканів до реакцій  $S_N$  визначається полярністю зв'язку C—Hal (*статичний фактор*). Виходячи з величин електронегативностей атомів галогенів (див. с. 47), полярність зв'язку C—Hal збільшується в ряду:  $\text{C—I} < \text{C—Br} < \text{C—Cl} < \text{C—F}$ . Отже, можна припустити, що флуоропохідні галогеналканів мають бути більш реакційноздатні, ніж хлоропохідні, а останні — більш активними, ніж бром- і йодопохідні.

Реально ж реакційна здатність галогеналканів у реакціях  $S_N$  зменшується в ряду:



Закономірність, що спостерігається, пояснюється поляризованістю зв'язку C—Hal, тобто здатністю зв'язку збільшувати полярність при підході нуклеофільного реагенту (*динамічний фактор*). Як відомо, поляризованість зв'язку тим більша, чим більш об'ємиста і рухлива електронна оболонка атомів, які утворюють зв'язок. Серед галогенів найвищу поляризованість має атом Йоду, найменшу — атом Флуору, а тому зв'язок C—I більш схильний до гетеролітичного розриву, ніж зв'язок C—F. Через низьку поляризованість зв'язку C—F флуоралкани практично не вступають у реакцію нуклеофільного заміщення. Активність інших галогеналканів відносно нуклеофілів знижується в ряду:



Залежно від будови галогеналкану, природи нуклеофілу і розчинника реакції нуклеофільного заміщення перебігають за двома основними механізмами: механізмом  $S_N2$  і механізмом  $S_N1$ .

**Механізм  $S_N2$  (бімолекулярне нуклеофільне заміщення).** За механізмом  $S_N2$  реакція відбувається в одну стадію через утворення перехідного стану, у побудові якого бере участь як молекула галогеналкану, так і нуклеофільний реагент.

У механізмі  $S_N2$  нуклеофіл атакує електрофільний центр молекули галогеналкану (атом Карбону, зв'язаний з атомом галогену) з боку, протилежного зв'язку C—Hal (атака з тилу). При зближенні нуклеофілу з галогеналканом у їх молекулах відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв'язків. У результаті

утворюється перехідний стан як край нестійке сполучення двох реагентів, в якому зв'язок C—Hal послаблюється і починає формуватися зв'язок C—Nu. Перехідний стан перебуває в рівновазі з вихідними реагентами. Йому відповідає максимум на енергетичній діаграмі реакції. У міру подальшого зближення реагентів у перехідному стані відбувається синхронний процес розриву зв'язку C—Hal і утворення зв'язку C—Nu:



З позицій теорії МО при утворенні перехідного стану відбувається перегібридизація центрального атома Карбону, а саме: вихідна  $sp^3$ -гібридизація змінюється на  $sp^2$ -гібридизацію. Унаслідок цього три нереагуючі зв'язки атома Карбону розташовуються в одній площині, перпендикулярно якій знаходиться негібридизована  $p$ -орбіталь. Одна частина цієї  $p$ -орбіталі частково перекривається з орбіталлю атакуючого нуклеофілу, а друга — з орбіталлю атома галогену (рис. 18.1).

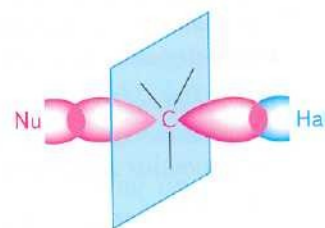
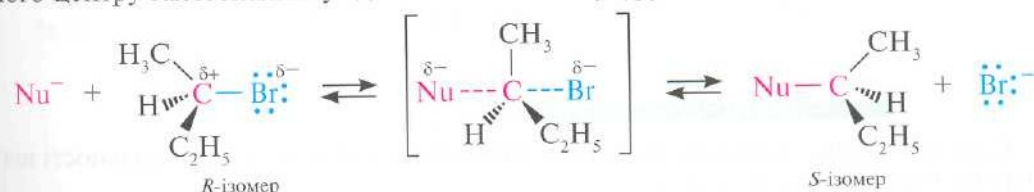


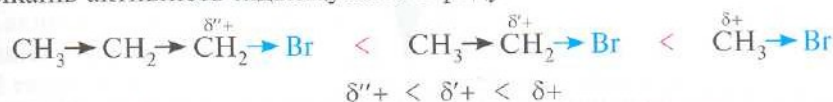
Рис. 18.1. Схема перекривання  $p$ -орбіталі атома Карбону в перехідному стані з орбіталлю атакуючого нуклеофілу і атома галогену

Якщо електрофільним центром у молекулі галогеналкану є асиметричний атом Карбону, то нуклеофільне заміщення атома галогену супроводжується *оберненням конфігурації*. Це підтверджує, що в механізмі  $S_N2$  нуклеофільна атака електрофільного центру галогеналкану здійснюється з тилу (фронтально):



За пропозицією англійського хіміка К. Інгольда описаний механізм одержав позначення  $S_N2$ . Буква  $S$  указує на заміщення,  $N$  — на нуклеофільний тип реакції, а цифра 2 позначає, що реакція є *бімолекулярною*, тобто в стадії, яка визначає швидкість реакції в цілому (у цьому випадку утворення перехідного стану), беруть участь два реагенти (галогеналкан і нуклеофіл). Швидкість реакцій, які перебігають за механізмом  $S_N2$ , залежить від концентрації обох реагентів і описується кінетичним рівнянням другого порядку  $v = k[\text{R—Hal}][\text{Nu}]$ .

**Чинники, які сприяють перебігу реакцій за механізмом  $S_N2$ .** Реакційна здатність галогеналканів за механізмом  $S_N2$  тим вища, чим більший частковий позитивний заряд на атомі Карбону, зв'язаному з атомом галогену. Тому серед первинних галогеналканів активність підвищується в ряду:



Реакційна здатність галогеналканів у  $S_N2$ -реакціях



Однак поряд з електронними факторами значно більше впливають на реакційну здатність галогеналканів за механізмом  $S_N2$  просторові чинники. Чим більші кількість і об'єм замісників при атомі Карбону, зв'язаному з атомом галогену, тим важче утворюється перехідний стан через просторові перешкоди. У зв'язку з цим за механізмом  $S_N2$  легко реагують первинні і дещо важче — вторинні галогеналкани. Третинні галогеналкани через просторові перешкоди в реакції нуклеофільного заміщення за механізмом  $S_N2$  не вступають.

Для реакцій, які перебігають за механізмом  $S_N2$ , важливе значення має природа нуклеофілу, тому що він бере участь в утворенні перехідного стану. Чим вища реакційна здатність нуклеофілу, тим легше проходить реакція за механізмом  $S_N2$ .

*Під нуклеофільністю (нуклеофільною силою) реагенту розуміють його здатність утворювати за рахунок неподіленої пари електронів ковалентний зв'язок з електрондефіцитним атомом Карбону.*

*Нуклеофільність реагенту залежить від низки чинників: електронегативності і поляризованості нуклеофільного центру (атома з неподіленою парою електронів, або негативним зарядом), характеру замісників, зв'язаних з нуклеофільним центром, і розчинника.*

При рівних інших факторах зі збільшенням електронегативності атома нуклеофільного центру в межах одного і того ж періоду Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва неподілені пари електронів утримуються міцніше і, отже, нуклеофільність реагенту зменшується. Так, нуклеофільність таких сполук і відповідних їм аніонів знижується в рядах:



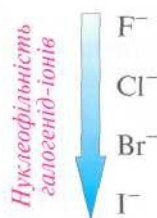
Нуклеофільність



Слід зазначити, що нуклеофільність іона значно вища від нуклеофільності відповідної нейтральної молекули:



У межах групи Періодичної системи елементів нуклеофільність збільшується згори вниз відповідно до зростання поляризованості нуклеофільного центру. Так, нуклеофільність галогенід-іонів збільшується в ряду:

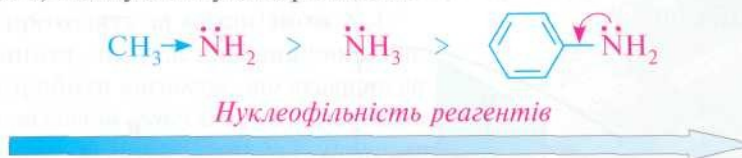


Аналогічно нуклеофільність сульфуровмісних нуклеофілів вища, ніж в оксигеновмісних аналогів:





На нуклеофільність реагенту впливають замісники, зв'язані з нуклеофільним центром. Електронодонорні замісники підвищують електронну густину в нуклеофільному центрі і приводять до збільшення нуклеофільності, а електроноакцепторні, навпаки, знижують нуклеофільність:



Вплив розчинника на нуклеофільність визначається ефектом сольватації.

Розчинник, молекули якого містять атом Гідрогену, здатний до утворення водневого зв'язку або до взаємодії з основою, називають **протонним**.

Протонні полярні розчинники (вода, спирти, мурашина кислота, оцтова кислота тощо) добре сольватують як катіони, так і аніони. Сольватуючи нуклеофіл, вони знижують його реакційну здатність і, отже, сповільнюють реакції, що йдуть за механізмом  $S_N2$ .

Розчинник, молекули якого не містять атом Гідрогену, здатний до утворення водневого зв'язку або до взаємодії з основою, називають **апротонним**.

Апротонні полярні розчинники (диметилформаїд  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , ацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ацетонітрил  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$  тощо) сольватують тільки катіони, тому швидкість реакцій  $S_N2$  у них суттєво підвищується.

**Механізм  $S_N1$  (мономолекулярне нуклеофільне заміщення).** На відміну від механізму  $S_N2$ , де розрив зв'язку  $\text{C—Hal}$  і утворення зв'язку  $\text{C—Nu}$  відбувається синхронно, у механізмі  $S_N1$  розрив зв'язку  $\text{C—Hal}$  передує утворенню зв'язку  $\text{C—Nu}$ .

За механізмом  $S_N1$  реакція перебігає через дві стадії:



На стадії I відбувається іонізація молекули галогеналкану з утворенням карбокатиона і галогенід-іона. Процес іонізації проходить повільно, а тому він визначає швидкість усієї реакції. Іонізації галогеналкану сприяє розчинник.

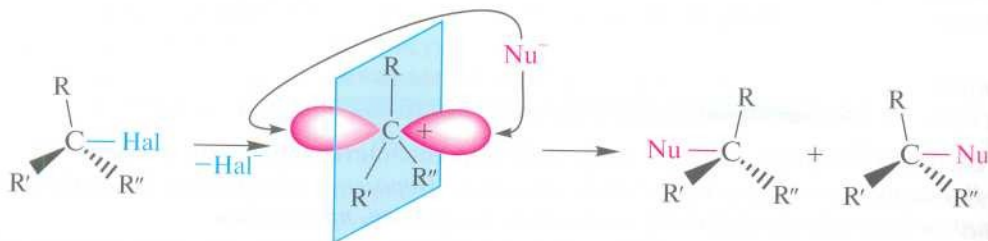
На стадії II катіон, що утворився, швидко взаємодіє з нуклеофільним реагентом, утворюючи кінцевий продукт реакції.

Механізм нуклеофільного заміщення, який здійснюється за розглянутою схемою, називають **мономолекулярним**, оскільки на стадії, яка визначає швидкість усього процесу (стадія I), бере участь молекула лише одного реагенту — галогеналкану. Такий механізм позначають  $S_N1$ .

Швидкість реакцій, які перебігають за механізмом  $S_N1$ , залежить лише від концентрації галогеналкану та описується кінетичним рівнянням першого порядку:  $v = k[\text{R—Hal}]$ .

Оптично активні третинні галогеналкани, в яких атом галогену зв'язаний з асиметричним атомом Карбону, у реакціях  $S_N1$  здебільшого утворюють раце-

мічні форми. Це зв'язано з тим, що утворений на стадії I реакції карбокатион має площинну конфігурацію (катіонний центр перебуває в  $sp^2$ -гібридації) і може бути атакований нуклеофільним реагентом з однаковою імовірністю з обох боків площини. А це приводить до утворення рівних кількостей двох стереоізомерів, тобто до рацемізації:



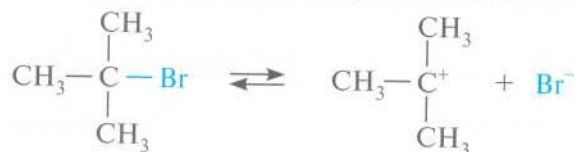
Указані експериментальні дані підтверджують механізм  $S_N1$ .

**Чинники, що сприяють перебігу реакцій за механізмом  $S_N1$ .** Проходженню реакцій за механізмом  $S_N1$  сприяють такі чинники:

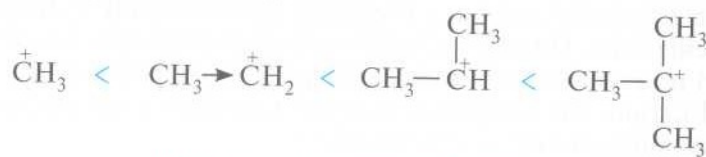
- просторові перешкоди для атаки нуклеофілом електронодефіцитного атома Карбону галогеналкану;
- здатність сполук утворювати дуже стійкі карбокатиони;
- висока іонізуюча і сольватуєча здатність розчинника.

За механізмом  $S_N1$  відбувається нуклеофільне заміщення в третинних і за певних умов — у вторинних галогеналканах.

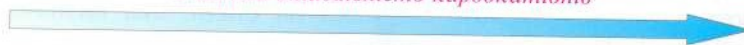
У молекулі третинного галогеналкану *трет*-бутилброміду  $(CH_3)_3C-Br$  три метильні групи створюють просторову перешкоду для підступу нуклеофілу до електрофільного центру, і, отже, його атака з тилу стає неможливою. Разом з тим третинні галогеналкани в сильнополярних середовищах здатні до іонізації:



Як відомо, іонізація сполуки тим легша, чим стабільніші іони, що утворюються. Стійкість алкільних карбокатионів зумовлена делокалізацією позитивного заряду за рахунок  $+I$ -ефекту алкільних груп:



Відносна стабільність карбокатионів



Тому утворення третинного карбокатиона для молекули енергетично вигідніше, ніж вторинного, і тим більше — первинного. Звідси третинні галогеналкани легше піддаються іонізації, ніж вторинні та первинні, і тому найбільше реакційноздатні в реакціях, які проходять за механізмом  $S_N1$ .

Вплив розчинника на перебіг реакцій за механізмом  $S_N1$  зумовлений ефектом сольватації. Протонні полярні розчинники, такі як вода, спирти, мурашина

кислота, оцтова кислота, сприяють іонізації галогеналкану і добре сольватують карбокатиони та аніони, що утворюються, підвищуючи їх стійкість. Ці розчинники прискорюють реакції, які проходять за механізмом  $S_N1$ .

Таким чином, на підставі вищевикладеного можна зробити *висновок, що первинні галогеналкани зазвичай реагують за механізмом  $S_N2$ , третинні — за механізмом  $S_N1$ . Вторинні галогеналкани, залежно від природи нуклеофілу і розчинника, можуть реагувати як за механізмом  $S_N2$ , так і за механізмом  $S_N1$ .*

Сильні нуклеофільні реагенти і апротонні полярні розчинники (нітробензен, диметилформамід, ацетонітрил тощо) сприяють перебігу реакції за механізмом  $S_N2$ , а протонні полярні розчинники (вода, метиловий спирт, етиловий спирт, мурашина кислота, оцтова кислота тощо), які мають високу сольватуючу здатність, сприяють взаємодії за механізмом  $S_N1$ .

Деякі нуклеофільні реагенти містять аніони, що мають у своєму складі два і більше нуклеофільних центри: нітрит-іон  $[\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}]^-$ , ціанід-іон  $[\text{C}\equiv\ddot{\text{N}}]^-$  тощо. Такі іони виявляють двояку реакційну здатність і називаються *амбідентними*.

У реакціях, які проходять за механізмом  $S_N2$ , амбідентні іони атакують електрофільний реагент реакційним центром з більшою нуклеофільністю, тобто атомом Нітрогену в нітрит-іоні та атомом Карбону в ціанід-іоні.

У реакціях, які йдуть за механізмом  $S_N1$ , утворений проміжний карбокатион активніше взаємодіє з реакційним центром з вищою електронною густиною, а саме атомом Оксигену в нітрит-іоні та атомом Нітрогену в ціанід-іоні. Досить часто заміщення в галогеналканах здійснюється паралельно за механізмами  $S_N2$  і  $S_N1$ .

Галогеналкани вступають у численні *реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ )*.

**Гідроліз галогеналканів.** Галогеналкани при гідролізі утворюють спирти. Реакція з водою відбувається повільно і є оборотною:



Тому зазвичай гідроліз проводять у присутності водних розчинів лугів або карбонатів лужних металів:



**Взаємодія з алкоголями та фенолями (реакція Вільямсона).** При дії на галогеналкани алкоголів і фенолів утворюються етери. Третинні галогеналкани утворюють алкени як побічні продукти:



Александр Вільям ВІЛЬЯМСОН  
(1824—1904)

Англійський хімік-органік. Навчався в Х. Г. Гмеліна (з 1840) і Ю. Лібіха (з 1844).

Основні наукові праці присвячені дослідженню реакцій одержання етерів. Довів (1851), що етери утворюються в результаті міжмолекулярної дегідратації спиртів. Розробив спосіб одержання етерів, який ґрунтується на взаємодії алкілгалогенідів з алкоголями і фенолями (синтез Вільямсона). Уперше синтезував (1851) змішані етери. Запропонував (1852) спосіб одержання кетонів нагріванням змішаних солей різних кислот. Президент Лондонського хімічного товариства (1863, 1865, 1869—1871).



Реакція відкрита 1851 року англійським хіміком Александером Вільямом Вільямсоном і використовується як один з кращих методів добування етерів.

**Взаємодія із солями карбонових кислот.** При дії на галогеналкани солей карбонових кислот у середовищі апротонного полярного розчинника (диметилформаміду, диметилсульфоксиду) з високим виходом утворюються естери (за механізмом  $S_N2$ ):



**Взаємодія з амоніаком, алкіл- і ариламинами.** При взаємодії галогеналканів з надлишком амоніаку утворюється суміш первинних, вторинних і третинних амінів, а також солі четвертинних амонієвих основ (опис реакції див. на с. 282).

Утворення первинного аміну відбувається за схемою:



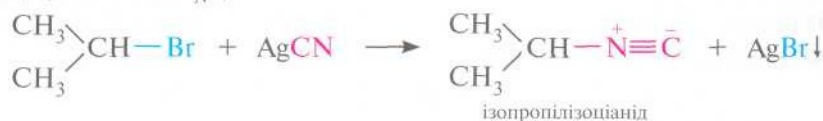
Аналогічно реагують галогеналкани з алкіл- і ариламинами (див. с. 286, 292).

**Взаємодія із солями ціанідної кислоти.** Оскільки ціанід-іон є амбідентним нуклеофілом, при взаємодії галогеналканів із солями ціанідної кислоти утворюються нітрили або ізонітрили (ізоціаніди) залежно від умов проведення реакції.

Первинні і вторинні галогеналкани із солями лужних металів ціанідної кислоти (KCN, NaCN) у середовищі апротонного полярного розчинника з високим виходом утворюють нітрили (механізм  $S_N2$ ):



Основними продуктами реакції вторинних і третинних галогеналканів з аргентум ціанідом у середовищі протонного полярного розчинника є ізонітрили (ізоціаніди) (механізм  $S_N1$ ).

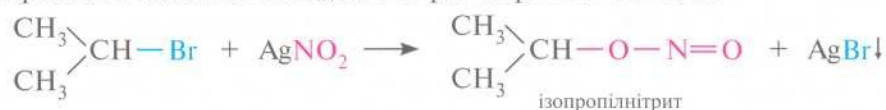


**Взаємодія із солями нітритної кислоти.** Взаємодія галогеналканів із солями нітритної кислоти, що містять амбідентний нітрит-іон, відбувається залежно від умов проведення реакції з утворенням нітросполук або естерів нітритної кислоти.

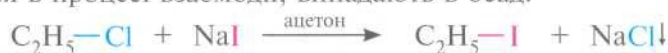
Первинні і вторинні галогеналкани з натрій нітритом в умовах реакції  $S_N2$  утворюють переважно нітросполуки:



Вторинні і третинні галогеналкани з аргентум нітритом  $\text{AgNO}_2$  в умовах реакції  $S_N1$  утворюють з високим виходом естерів нітритної кислоти:



**Взаємодія із солями галогенідних кислот (реакція Фінкельштейна).** Ця реакція дозволяє замінити в молекулі галогеналкану один атом галогену іншим. Взаємодія галогенів із солями галогенідних кислот — процес оборотний. Для зсуву рівноваги вправо використовують різну розчинність вихідних речовин і продуктів реакції. Реакція має практичне значення для одержання первинних флуор- і йодалканів з більш доступних хлоро- і бромпохідних. Для одержання йодидів реакцію проводять в ацетоні, тому що натрій йодид розчинний в ацетоні, а  $\text{NaCl}$  або  $\text{NaBr}$ , які утворюються в процесі взаємодії, випадають в осад:

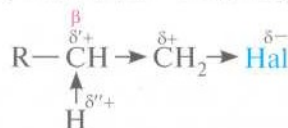


**Взаємодія з гідросульфідами і сульфідами лужних металів.** При дії на первинні і вторинні галогеналкани гідросульфідів лужних металів утворюються тиоспирти (меркаптани), при дії сульфідів — тиоетери.

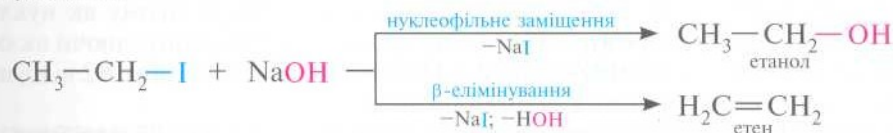


#### РЕАКЦІЇ ЕЛІМІНУВАННЯ (E)

Кожний реагент, що містить атом з неподіленою парою електронів або негативним зарядом, нарівні з нуклеофільними виявляє також і основні властивості (див. с. 93). Отже, він здатний не тільки надавати пари електронів для утворення зв'язку з електрофільним атомом Карбону, але і відщеплювати від молекули, яка має рухливі атоми Гідрогену, протон  $\text{H}^+$ . У молекулі галогеналкану набувають рухливості атоми Гідрогену при  $\beta$ -атомі Карбону внаслідок  $-I$ -ефекту атома галогену:



Тому в більшості випадків разом з реакцією нуклеофільного заміщення атома галогену паралельно проходить реакція відщеплення галогеноводню з утворенням алкену. Реакції відщеплення, в яких аніон галогену  $\text{Hal}^-$  і протон  $\text{H}^+$  відщеплюються від сусідніх атомів Карбону з утворенням  $\pi$ -зв'язку між ними, називають  $\beta$ -елімінуванням.

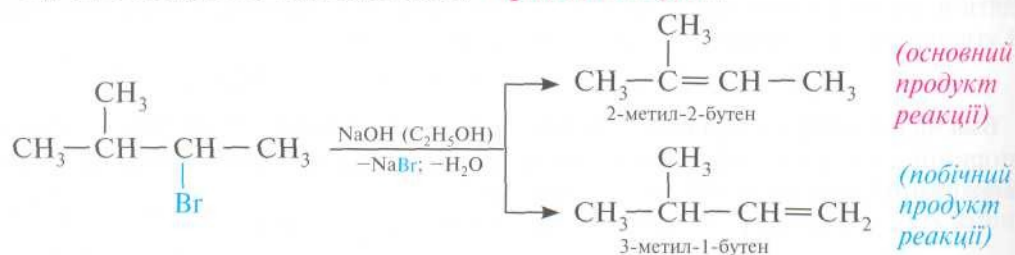


Реакції нуклеофільного заміщення та елімінування конкурують одна з одною і за певних умов кожна з них може стати домінуючою. Відщеплення галогеноводню від галогеналкану стає переважним процесом у присутності нуклеофільних

реагентів, які мають високу основність. До них належать спиртові розчини гідроксидів лужних металів (спиртовий розчин NaOH, KOH) або алкоголяти лужних металів ( $C_2H_5ONa$ ,  $C_2H_5OK$  і т. ін.). Елімінуванню сприяють також підвищення температури реакційної суміші і концентрації реагентів. Сприятливо впливає збільшення кількості замісників біля електрофільного атома Карбону. Тому найлегше елімінування відбувається в ряду третинних галогеналканів.

*Якщо в молекулі галогеналкану є кілька альтернативних шляхів відщеплення галогеноводню, то реалізується з них переважно той, на якому подвійний зв'язок утворюється при найбільш заміщеному атомі Карбону, тобто разом з галогеном відходить Гідроген від найменш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону.*

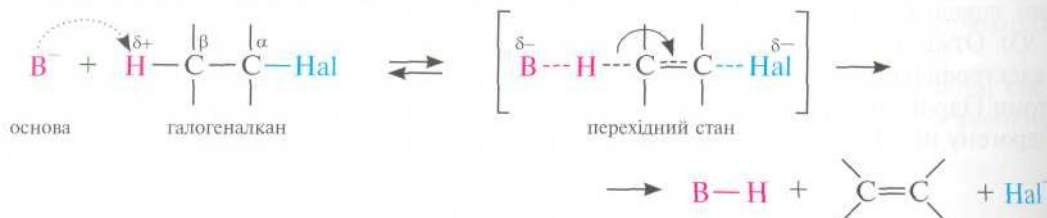
Ця закономірність отримала назву «**правило Зайцева**»:



Аналогічно нуклеофільному заміщенню елімінування галогеналканів може проходити за бімолекулярним ( $E2$ ) і мономолекулярним ( $E1$ ) механізмами.

**Механізм  $E2$  (бімолекулярне елімінування).** Механізм бімолекулярного елімінування  $E2$  подібний до механізму бімолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N2$ .

Механізм  $E2$  зображується такою схемою:



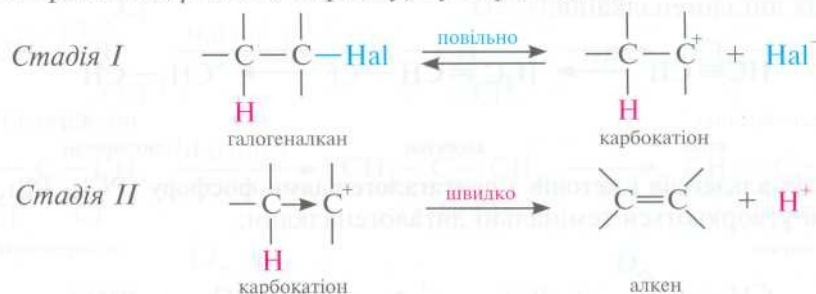
Як бачимо, реакція за механізмом  $E2$  аналогічно механізму  $S_N2$  проходить в одну стадію з утворенням перехідного стану, у формуванні якого беруть участь молекули двох реагентів. Тому швидкість такої реакції залежить від концентрації обох реагентів і описується кінетичним рівнянням другого порядку. Процеси розриву й утворення зв'язків у перехідному стані відбуваються синхронно.

Різниця між механізмами  $S_N2$  і  $E2$  полягає в тому, що в механізмі  $S_N2$  частинка з неподіленою парою електронів або яка несе негативний заряд, атакує електрофільний атом Карбону молекули галогеналкану, діючи при цьому як нуклеофіл, а в механізмі  $E2$  вона атакує атом Гідрогену при  $\beta$ -атомі Карбону, діючи як основа. Тому процеси  $S_N2$  і  $E2$  є конкурентними. Найлегше за механізмом  $E2$  відбувається елімінування в ряду первинних галогеналканів.

**Механізм  $E1$  (мономолекулярне елімінування).** Як механізм  $E2$  подібний до механізму  $S_N2$ , так і механізм  $E1$  має велику схожість з  $S_N1$  і конкурує з ним.

Реакція, яка проходить за механізмом  $E1$ , складається з двох стадій. На стадії I, як і в реакціях за механізмом  $S_N1$ , під дією розчинника відбувається іонізація мо-

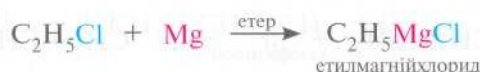
лекули галогеналкану з утворенням карбокатиона. Процес іонізації йде повільно і визначає швидкість реакції в цілому. На стадії II карбокатион стабілізується, відщеплюючи протон від  $\beta$ -атома Карбону, і утворює алкен:



Акцептором протона часто служить сам розчинник, наприклад вода, тому реакція, яка перебігає за механізмом  $E1$ , звичайно не вимагає присутності основи як реагенту. У реакції елімінування за механізмом  $E1$  найлегше вступають третинні галогеналкани.

#### ВЗАЄМОДІЯ З МЕТАЛАМИ

Галогеналкани реагують з деякими металами (найчастіше — з магнієм), утворюючи металорганічні сполуки. При взаємодії галогеналканів з металічним магнієм у середовищі безводного діетилового етеру утворюються магнійорганічні сполуки, відомі як *реактиви Гриньяра*.

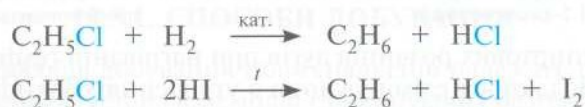


Реактиви Гриньяра — надто реакційноздатні речовини. Їх активність зумовлена полярністю зв'язку  $\text{C}-\text{Mg}$ . Оскільки атом Карбону має більшу електронегативність, ніж Магній, зв'язок поляризований таким чином, що на атомі Карбону локалізується частковий негативний заряд  $\text{CH}_3-\overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\delta+}{\text{Mg}}\text{Cl}$ . Магнійорганічні сполуки є сильними нуклеофільними реагентами і сильними основами.

При взаємодії галогеналканів з металічним натрієм металорганічні сполуки утворюються як проміжний продукт (див. *реакцію Вюрца*, с. 131).

#### ВІДНОВЛЕННЯ ГАЛОГЕНАЛКАНІВ

При відновленні галогеналканів утворюються алкани. Як відновник використовують водень у присутності каталізаторів гідрування або йодоводень:

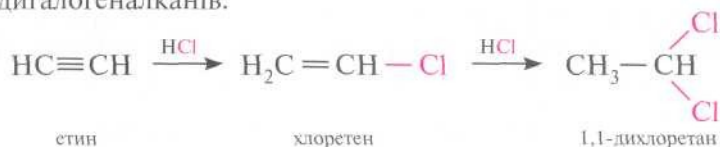


### 18.4. ДИГАЛОГЕНАЛКАНИ

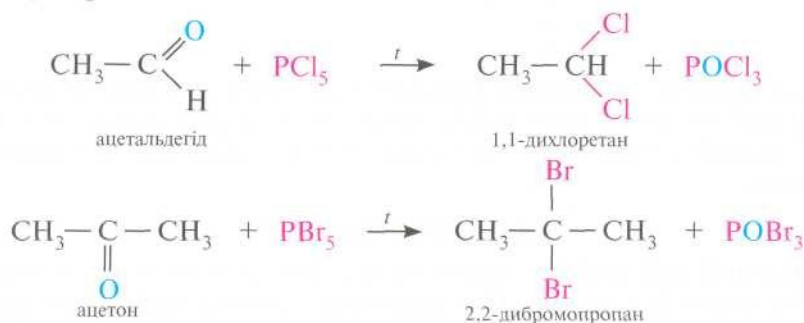
Дигалогеналкани містять у своєму складі два атоми галогену. Атоми галогенів можуть знаходитися біля одного і того ж атома Карбону (*гемінальні дигалогеналкани*), біля сусідніх атомів Карбону (*віцинальні дигалогеналкани*) або розділені кількома вуглець-вуглецевими зв'язками.

## 18.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

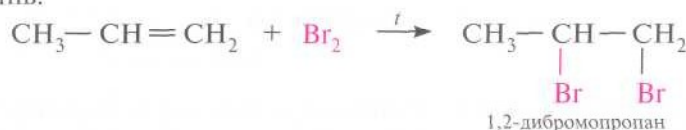
Приєднання галогеноводнів до алкінів (див. с. 169) призводить до утворення гемінальних дигалогеналканів:



Взаємодія альдегідів і кетонів з пентагалогенідами фосфору ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ). У процесі реакції утворюються гемінальні дигалогеналкани:



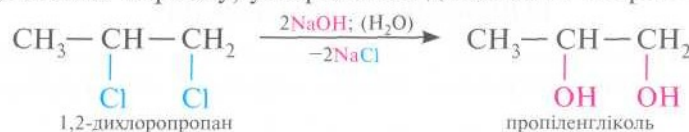
Приєднання галогенів до алкенів (див. с. 146) веде до утворення віцинальних дигалогеналканів.



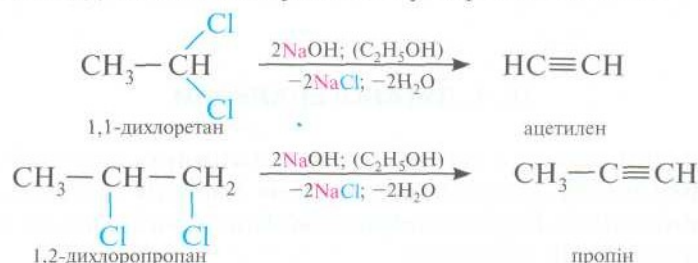
## 18.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості дигалогеналканів аналогічні властивостям моногалогеналканів: вступають у реакції нуклеофільного заміщення і відщеплення.

Так, при лужному гідролізі дигалогеналканів, в яких атоми галогену перебувають при різних атомах Карбону, утворюються двоатомні спирти — гліколі:

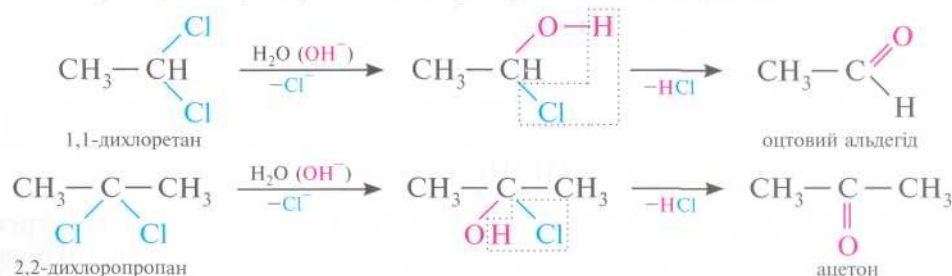


У присутності спиртових розчинів лугів при нагріванні гемінальні і віцинальні дигалогеналкани піддаються елімінуванню з утворенням алкінів:





Однак гемінальні дигалогеналкани в хімічному поведженні мають деякі особливості — при лужному гідролізі вони утворюють альдегіди або кетони:



### 18.5. ГАЛОГЕНАЛКЕНИ

*Галогеналкенами називають похідні алкенів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.*

За взаємним розміщенням подвійного зв'язку й атома галогену галогеналкени можна умовно розділити на три групи:

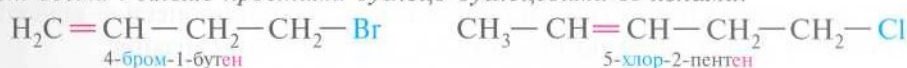
➤ *вінілгалогеніди* — сполуки, що містять атом галогену біля атома Карбону, який утворює подвійний зв'язок:



➤ *алілгалогеніди* — сполуки, в яких атом галогену знаходиться в α-положенні до атома Карбону, що утворює подвійний зв'язок:



➤ *сполуки, в яких атом галогену й атом Карбону, що утворює подвійний зв'язок, розділені двома і більше простими вуглець-вуглецевими зв'язками:*



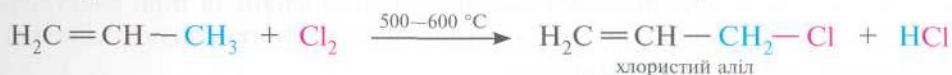
#### 18.5.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

До основних способів добування галогеналкенів належать гідрогалогенування алкінів, галогенування алкенів і взаємодія галогенуючих реагентів з ненасиченими спиртами.

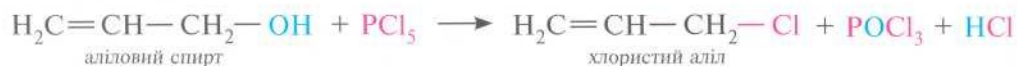
**Гідрогалогенування алкінів** (див. с. 169):



**Галогенування алкенів в алільне положення** (див. с. 155):



**Взаємодія галогенуючих реагентів ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  тощо) з ненасиченими спиртами** (див. взаємодію з галогенідами фосфору і галогенангідрідами неорганічних кислот, с. 327):



### 18.5.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості галогеналкенів обумовлені наявністю в їхній структурі подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку і зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$ . Будучи біфункціональними сполуками, галогеналкени по подвійному зв'язку здатні вступати в реакції, характерні для алкенів (приєднання, полімеризація тощо, див. с. 146), а по зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$  — у реакції заміщення і відщеплення, властиві галогеналканам. Однак *реакційна здатність галогеналкенів переважно залежить від взаємного розташування функціональних груп у молекулі*. Якщо в сполуці атом галогену та подвійний зв'язок досить віддалені один від одного (розділені двома і більше простими вуглець-вуглецевими зв'язками), то кожна з цих функціональних груп поводить себе незалежно від іншої.

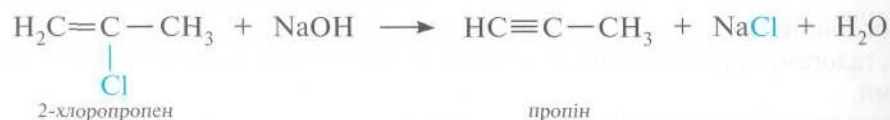
Разом з тим галогеналкени, що містять атом галогену біля атома Карбону, який утворює подвійний зв'язок (*вінілгалогеніди*), *унаслідок взаємного впливу функціональних груп характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$  і подвійного зв'язку*. Атом галогену в цих сполуках малорухливий і дуже важко заміщується на інші атоми та групи. Реакції приєднання по подвійному зв'язку також йдуть гірше, ніж в алкенах.

Причиною низької реакційної здатності зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$  є кон'югація неподіленої пари електронів атома галогену з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку (атом галогену виявляє +M-ефект):

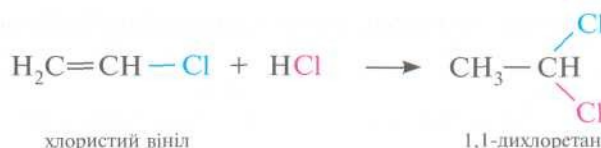


У результаті кон'югації зв'язок  $\text{C}-\text{Hal}$  вкорочується і стає значно міцнішим, ніж у галогеналканів. Тому *реакції нуклеофільного заміщення для вінілгалогенідів у більшості випадків здійснити не вдається*. При звичайній температурі вони практично не проходять, а при нагріванні перебігають побічні процеси — відщеплення галогеноводню, приєднання по подвійному зв'язку, полімеризація.

У присутності концентрованих розчинів лугів вінілгалогеніди, які містять атом Гідрогену біля атома Карбону, що утворює подвійний зв'язок, відщеплюють галогеноводень і перетворюються в алкіни:



Поряд з цим у молекулі вінілгалогеніду атом галогену за рахунок сильного негативного індуктивного ефекту зменшує електронну густину подвійного зв'язку і тим самим знижує її реакційну здатність у реакціях електрофільного приєднання ( $A_E$ ). Тому вінілгалогеніди приєднують галогени, галогеноводні та інші електрофільні реагенти важче, ніж відповідні алкени. Приєднання галогеноводнів здійснюється відповідно до правила Марковникова:



У присутності каталізаторів вінілгалогеніди легко вступають у реакції полімеризації, які широко використовуються у виробництві полімерних матеріалів:

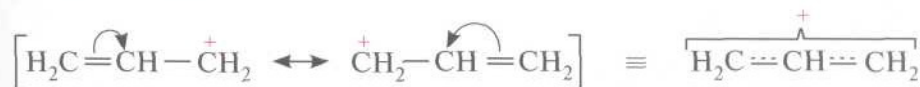


*У молекулах алілгалогенідів, на відміну від вінілгалогенідів, атом галогену має підвищену рухливість.* Алілгалогеніди вступають у реакції нуклеофільного заміщення легше, ніж галогеналкани. Заміщення, як правило, відбувається за механізмом  $S_N1$ .

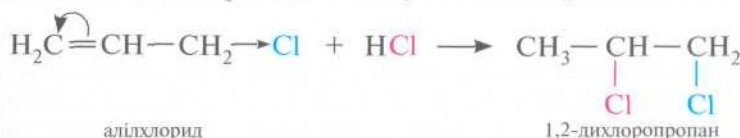
Висока активність алілгалогенідів у реакціях нуклеофільного заміщення пояснюється їх схильністю до іонізації, оскільки при цьому утворюється досить стійкий алільний катіон:



Стабільність алільного катіона зумовлена делокалізацією позитивного заряду по кон'югованій системі:



Унаслідок електроніоакцепторного впливу атома галогену реакційна здатність подвійного зв'язку в алілгалогенідах трохи нижча, ніж у відповідних алкенах, однак приєднання галогеноводнів проходить за правилом Марковникова:

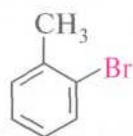


### 18.6. АРОМАТИЧНІ ГАЛОГЕНОВУГЛЕВОДНІ

*Ароматичними галогеновуглеводнями називають похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.*

Залежно від положення атомів галогену ароматичні галогеновуглеводні поділяють на дві групи:

➤ **галогенарени** — сполуки, в яких атоми галогену безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром:



o-бромотолуен



α-бромонафтален

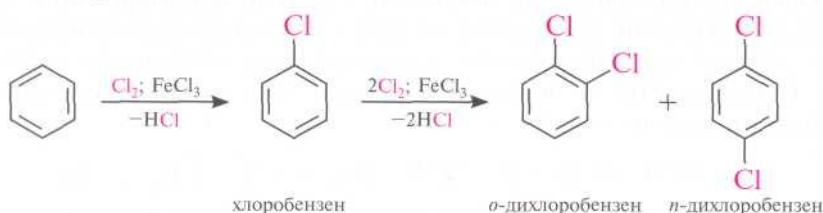
➤ **арилалкілгалогеніди** — сполуки, які містять атоми галогену в боковому вуглецевому ланцюзі:



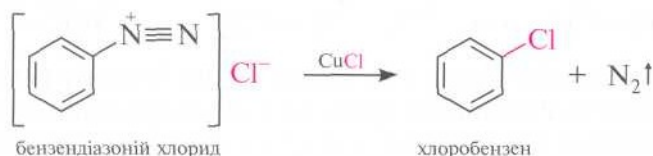
### 18.6.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування галогенаренів найчастіше використовують два методи.

**Пряме галогенування ароматичних вуглеводнів** (див. с. 201). Реакція проходить за механізмом  $S_E$ . У надлишку галогену утворюються ди- і тригалогенарени:

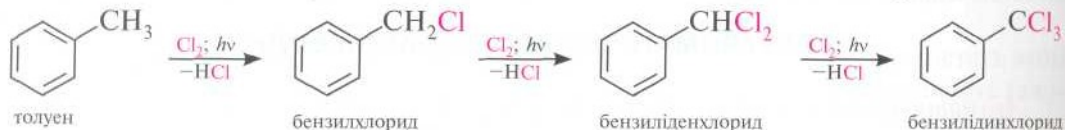


**Заміщення діазогрупи в солях арилдіазонію на атом галогену (реакція Зандмейєра,** див. с. 307):

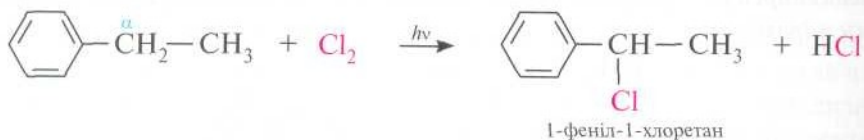


Для введення атома галогену в боковий вуглецевий ланцюг аренив застосовують такі методи, як галогенування алкіларенів і реакцію хлорометилування.

**Галогенування алкіларенів.** На відміну від галогенування в ароматичне ядро, галогенування в боковий ланцюг відбувається без каталізатора при високих температурах або при УФ-опроміненні. Реакція перебігає за механізмом  $S_R$  (див. с. 133):

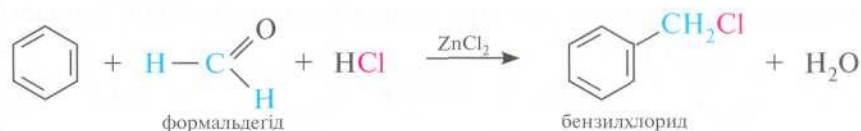


Галогенування в боковий ланцюг іде, як правило, в  $\alpha$ -положенні відносно бензенового ядра, оскільки в цьому разі утворюється стійкий вільний радикал бензильного типу (див. с. 124):

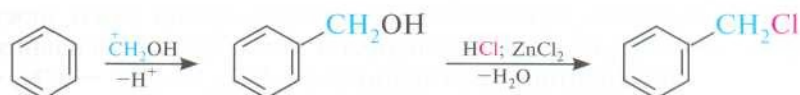
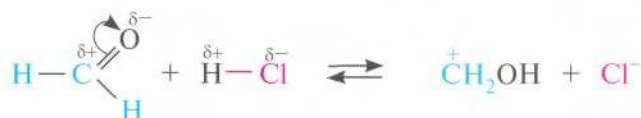


У надлишку галогену всі атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону в молекулі можуть бути заміщені на атоми галогену.

**Реакцію хлорометилування** використовують для одержання арилметилхлоридів. Вона ґрунтується на взаємодії аренів з формальдегідом і хлороводнем у присутності каталізатора ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ). У процесі реакції атом Гідрогену бензенового кільця заміщується на хлорометильну групу:



Хлорометилування належить до реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду. Атакуючою електрофільною частинкою є гідроксиметил-катион  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ :



Для добування ароматичних галогеновуглеводнів з атомами галогену в боковому ланцюзі придатні всі способи одержання галогенопохідних аліфатичного ряду.

### 18.6.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогенопохідні бензолу та його гомологів — це рідини або кристалічні речовини. Температури кипіння галогенаренів зростають у ряду: флуоро-, хлоро-, бромо-, йодопохідні. Усі сполуки цього ряду нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Арилалкілгалогеніди з атомами галогену в  $\alpha$ -положенні бокового ланцюга, маючи подразнюючу дію на слизові оболонки, викликають сльозотечу.

### 18.6.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для ароматичних галогеновуглеводнів характерні реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) за участю зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$ , реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ) по ароматичному ядру і реакції з металами (металювання).

#### РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ( $S_N$ )

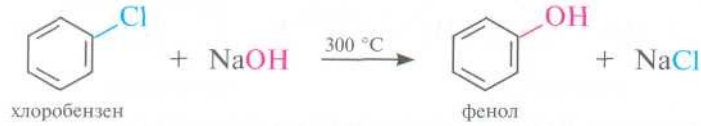
Галогеновуглеводні, які містять атом галогену, безпосередньо зв'язаний з бензеновим кільцем, характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$ . Атом галогену в цих сполуках малорухливий і заміщується дуже важко. У цьому відношенні галогенарени подібні до вінілгалогенідів.



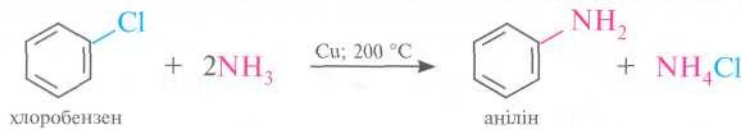
Низька активність зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$  у галогенаренів, як і у вінілгалогенідів, зумовлена взаємодією неподіленої пари електронів атома галогену з  $\pi$ -електронною системою бензенового кільця ( $p, \pi$ -кон'югація).

Унаслідок кон'югації відбувається укорочення або зменшення полярності зв'язку C—Hal, що приводить до його зміцнення. Тому нуклеофільне заміщення атома галогену в галогенаренах відбувається лише за дуже жорстких умов.

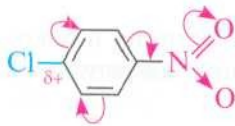
Так, у молекулі хлоробензену атом Хлору заміщується на гідроксильну групу під дією концентрованого розчину лугу при температурі понад 300°C і тиску 150 атм:



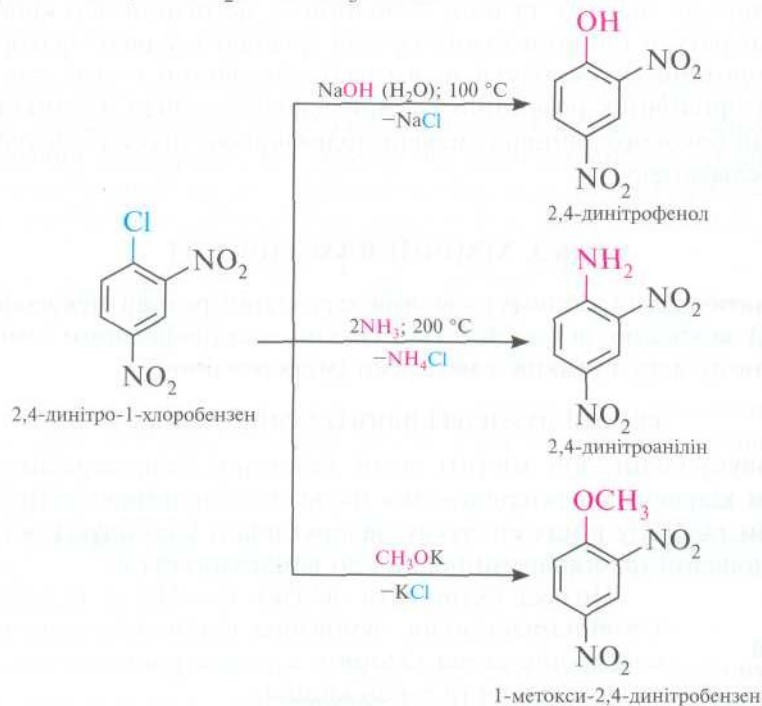
Реакція з амоніаком відбувається при температурі 200°C в присутності каталізатора — порошку міді або солей одновалентного Купруму (реакція Ульмана):



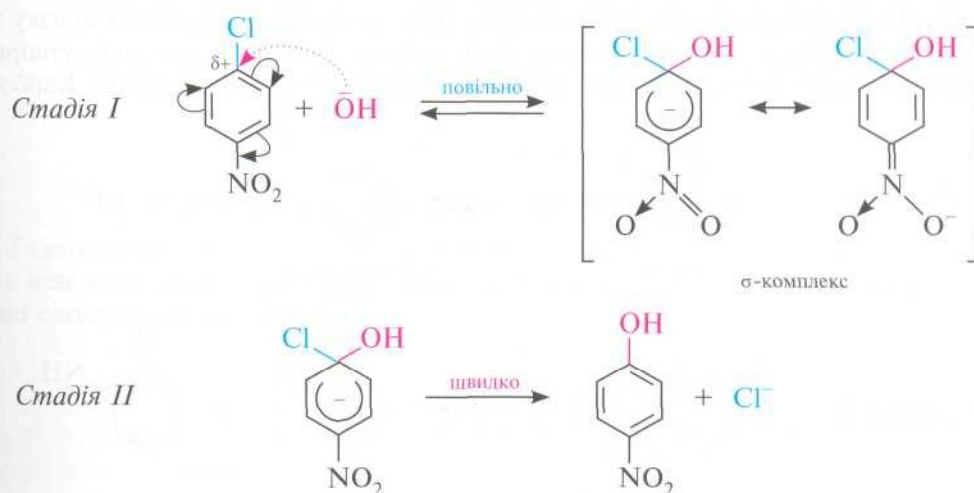
Разом з тим рухливість атома галогену в галогенаренах різко зростає за наявності в *орто*- або *пара*-положеннях відносно атома галогену сильних електроноакцепторних замісників (—NO<sub>2</sub>, —NO, —CN, —COOH, —SO<sub>3</sub>H тощо). Такі сполуки називають *активованими галогенаренами*. Підвищення реакційної здатності зв'язку C—Hal в активованих галогенаренах пов'язане зі збільшенням часткового позитивного заряду на атакованому атомі Карбону під дією електроноакцепторного замісника.



Так, у молекулі 2,4-динітро-1-хлоробензену атом Хлору досить легко заміщується на групи —OH, —NH<sub>2</sub>, —OCH<sub>3</sub> тощо:

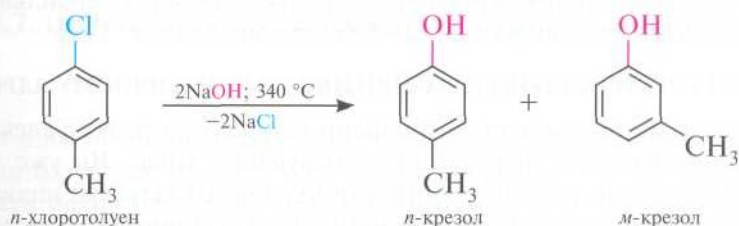


Реакції нуклеофільного заміщення активованого атома галогену перебігають за механізмом  $S_N2$ . Однак на відміну від реакцій  $S_N2$  в аліфатичному ряду, які проходять в одну стадію і супроводжуються синхронними процесами розриву зв'язку  $C-Hal$  і утворення зв'язку  $C-Nu$ , бімолекулярне нуклеофільне заміщення в ароматичному ряду відбувається в дві стадії. На стадії I атакуюча нуклеофільна частинка приєднується до електрофільного атома Карбону, зв'язаного з атомом галогену, утворюючи карбаніон ( $\sigma$ -комплекс). Електроноакцепторні групи в складі карбаніона беруть участь у делокалізації негативного заряду і тим самим підвищують його стійкість. Стадія I проходить повільно і лімітує швидкість усього процесу. На стадії II реакції карбаніон відщеплює галогенід-іон з утворенням продукту заміщення:

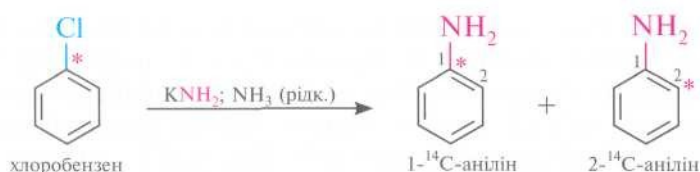


На відміну від реакцій  $S_N2$  в аліфатичному ряду, при бімолекулярному нуклеофільному заміщенні в ароматичному ряду процеси утворення зв'язку  $C-Nu$  і розриву зв'язку  $C-Hal$  відбуваються несинхронно, оскільки новий зв'язок утворюється раніше, ніж розривається старий.

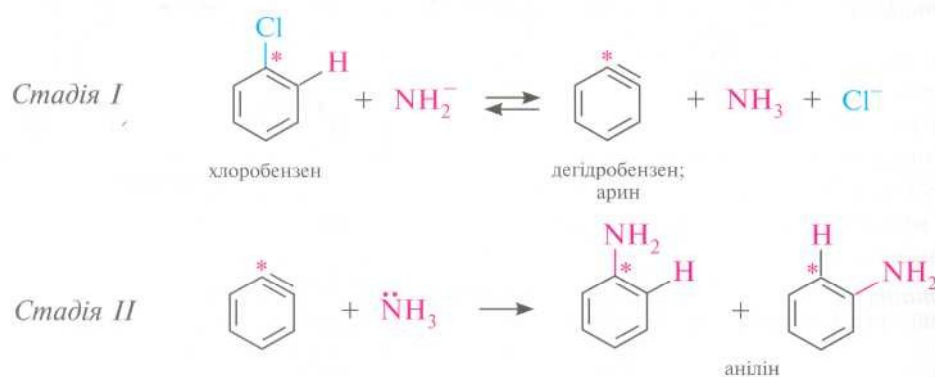
Якщо атом галогену в галогенарені не активований електроноакцепторною групою, то при нуклеофільному заміщенні атакуюча частинка не завжди займає місце галогену. Так, при лужному гідролізі *n*-хлоротолуєну утворюється еквімолярна суміш двох ізомерних продуктів — *мета*- і *пара*-крезолів:



При взаємодії калій аміду  $KNH_2$  з міченим  $1-^{14}C$ -хлоробенzenом утворюється майже рівна кількість аніліну, міченого в положеннях 1 і 2:



Усі ці факти можна пояснити з позицій так званого *аринового механізму* взаємодії. За цим механізмом заміщення атома галогену на нуклеофіл іде не прямо, а через попереднє відщеплення галогеноводню і наступне приєднання нуклеофілу. Спочатку нуклеофільний реагент, будучи сильною основою, відщеплює від молекули галогенарену галогеноводень, утворює нестійкий, досить реакційноздатний проміжний продукт — *дегідробензен (арин)*, що містить у своєму складі потрійний зв'язок. Потім дегідробензен миттєво приєднує за місцем потрійного зв'язку нуклеофільний реагент, причому ковалентний зв'язок з нуклеофілом може утворити однаковою мірою кожний із двох зв'язаних потрійним зв'язком атомів Карбону:



Цей механізм називають ще *механізмом елімінування—приєднання*.

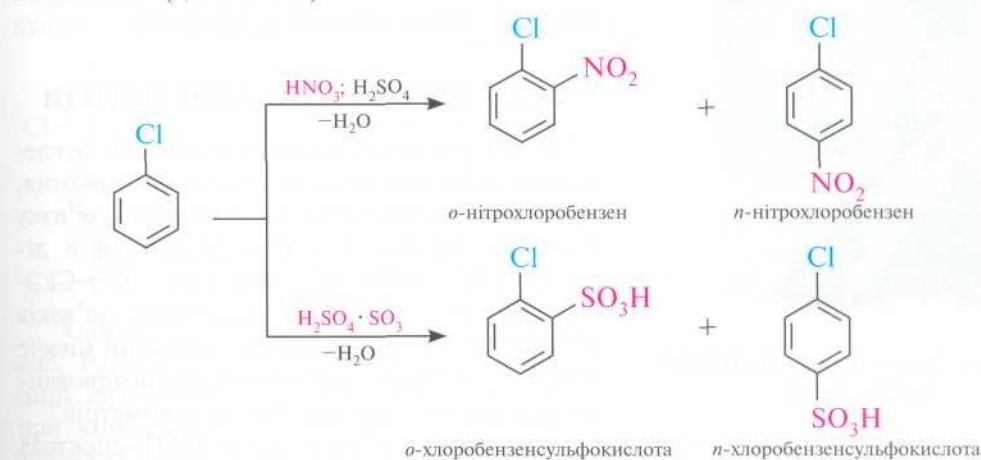
Ароматичні галогеновуглеводні з атомом галогену в боковому ланцюзі легко вступають у різні реакції нуклеофільного заміщення. Сполуки, в яких атом галогену ізольований від бензенового кільця двома і більше вуглець-вуглецевими зв'язками, за активністю в реакціях  $S_N$  нагадують галогеналкани. Галогеновуглеводні, які містять атом галогену при  $\alpha$ -атомі Карбону бокового ланцюга (бензилгалогеніди), мають підвищену реакційну здатність зв'язку  $\text{C}-\text{Hal}$ . За активністю в реакціях  $S_N$  бензилгалогеніди подібні до алілгалогенідів. Нуклеофільне заміщення атома галогену відбувається в них за механізмом  $S_N1$ . Висока рухливість атома галогену в бензилгалогенідах зумовлена більшою стійкістю бензильного катіона, який утворюється після відщеплення галогенід-іона (див. с. 119).

#### РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНОМУ ЯДРІ ( $S_E$ )

За участі ароматичного ядра галогенарени вступають у реакції електрофільного заміщення: галогенування, нітрування, сульфонування тощо. Як уже зазначалося, атом галогену, безпосередньо зв'язаний з ароматичним кільцем, виявляє негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефекти, причому в статичному стані  $-I$ -ефект  $>$   $+M$ -ефекту. Тому атоми галогену в цілому виявляють електроноакцепторні властивості відносно бензенового кільця і тим самим знижують його реакційну здатність у реакціях  $S_E$ . Беручи участь у стабілізації  $\sigma$ -комплексів, які утворюються при заміщенні в *орто*- і *пара*-положеннях, атоми галогенів виступа-

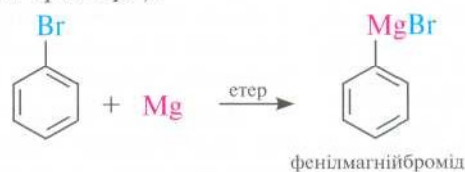


ють як замісники I роду і спрямовують електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення (див. с. 210):

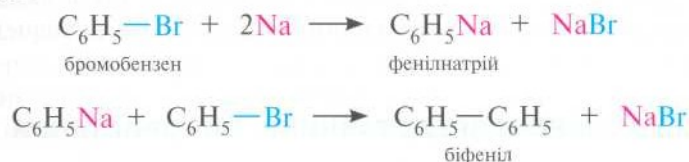


### РЕАКЦІЇ З МЕТАЛАМИ (МЕТАЛЮВАННЯ)

Галогенарени легко вступають у реакцію з металами — літійом, натрієм, магнієм. При взаємодії з магнієм у середовищі діетилового етеру утворюються магнійорганічні сполуки (*реактиви Гриньяра*):



В умовах *реакції Вюрца—Фіттіга* металорганічні сполуки утворюються як проміжний продукт:



## 18.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

### 18.7.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

Найпростішим методом виявлення галогену в органічній сполуці є *проба Бейльштейна*. Вона базується на здатності галогеновуглеводнів при нагріванні з міддю утворювати леткі купрум(II) галогеніди, які забарвлюють полум'я пальника в зелений колір. Проба Бейльштейна дуже чутлива, проте не дозволяє визначити природу галогену. Не можна також з її допомогою відкрити Флуор, оскільки купрум(II) флуориди нелеткі.

Для визначення природи галогену в органічній речовині застосовують метод сплавлення з металічним натрієм. При сплавленні галогеновуглеводнів з натрієм



**Франсуа Огюст Віктор ГРИНЬЯР**  
(1871—1935)

Французький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені синтезу і вивченню органічних сполук. Здійснив (1900) синтези органічних сполук за допомогою змішаних магнійорганічних сполук, одержуваних з алкілгалогенідів і магнію в етерному середовищі. Установив (1901), що основним реагентом у таких синтезах є реактив, що складається з алкіл-магнійгалогенідів, розчинених в етері (реактив Гриньяра). Використовував магнійорганічні сполуки для синтезу вуглеводнів, спиртів (1901—1903), кетонів, альдегідів (1906), етерів, нітрилів, амінів (1920), кислот тощо. Ці синтези (реакція Гриньяра) широко застосовуються в хімічній практиці.

Лауреат Нобелівської премії (1912).

рієм утворюються натрій галогеніди, в яких галогенід-іон визначають реакцією з аргентум нітратом в кислому середовищі.

### 18.7.2. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

У ІЧ-спектрах галогенопохідних вуглеводнів спостерігаються смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями зв'язку C—Hal. Зв'язок C—F виявляється в ділянці  $1350\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , зв'язок C—Cl —  $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Валентні коливання зв'язків C—Br і C—I знаходяться в діапазоні нижче  $600\text{ см}^{-1}$ , який не доступний для вимірювання більшістю існуючих ІЧ-спектрометрів.

Хімічні зсуви протонів у ПМР-спектрах галогеналканів залежать від природи галогену і розгалуження вуглецевого ланцюга при атомі Карбону, з яким зв'язаний атом галогену. Унаслідок дезекрануючого ефекту атомів галогену сигнали протонів, які знаходяться при тому ж атомі Карбону, що й атом галогену, зміщені в слабке поле і характеризуються хімічним зсувом  $2,8\text{--}4,2\text{ млн}^{-1}$ .

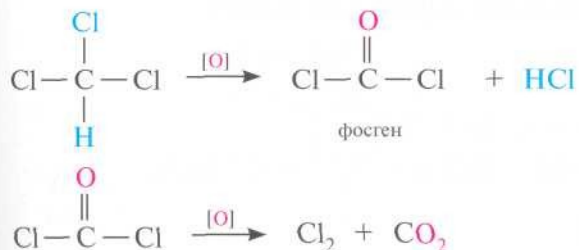
Для ідентифікації галогенаренів широко застосовують метод мас-спектрометрії. Ароматичний характер цих сполук сприяє утворенню досить стабільних молекулярних іонів, інтенсивність піків яких достатня для якісного і кількісного визначення галогену.

## 18.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Хлоретан** (етилхлорид)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Газоподібна речовина, у звичайних умовах при температурі нижче  $12^\circ\text{C}$  безбарвна рідина. Змішується з етанолом і діетиловим етером. Вогнєнебезпечний. Має сильну наркотичну дію. При контакті зі шкірою хлоретан, унаслідок швидкого випаровування, викликає сильне охолодження ділянки шкіри і втрату больової чутливості, що дозволяє використовувати його в медицині для місцевого знеболювання при невралгіях, нейроміозитах, невеликих поверхневих порізах.

**Хлороформ** (трихлорометан)  $\text{CHCl}_3$ . Безбарвна рідина з характерним солодкуватим запахом (т. кип.  $61,2^\circ\text{C}$ ). Хлороформ малорозчинний у воді, добре розчинний в органічних розчинниках. Розчиняє багато органічних речовин і широко застосовується як розчинник у хімічних виробництвах, а також для екстракції багатьох речовин з рослинної сировини, зокрема жирів, алкалоїдів, смол тощо. На світлі хлороформ повільно окиснюється киснем повітря з утворенням високотоксичної

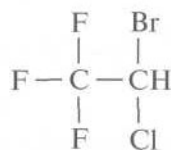
речовини — фосгену і хлороводню. Фосген може окиснюватися далі, утворюючи молекулярний хлор і карбон(IV) оксид:



Хлороформ виявляє сильну наркотичну дію. Раніше його використовували в медицині для посилення дії нітроген(I) оксиду при комбінованому інгаляційному наркозі, але нині через високу токсичність не використовується.

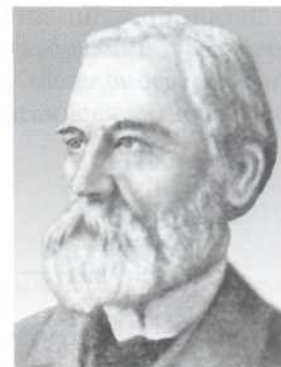
**Йодоформ** (трийодометан)  $\text{CHI}_3$ . Тверда кристалічна речовина лимонно-жовтого кольору з різким характерним стійким запахом (т. пл.  $116^\circ\text{C}$ ). Практично нерозчинний у воді, добре розчинний у хлороформі і діетиловому етері. Йодоформ здавна використовується як антисептичний засіб у стоматології, а також у формі присипок і мазей для лікування інфікованих ран та виразок.

**Флуоретан** (2-бром-1,1,1-трифлуор-2-хлоретан). Безбарвна рухлива рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу (т. кип.  $49\text{--}51^\circ\text{C}$ ). Малорозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, діетиловому етері, хлороформі. Флуоретан має сильну наркотичну дію і низьку токсичність. Він широко використовується в медичній практиці як засіб для комбінованого інгаляційного наркозу.



**Дифлуородихлорометан** (фреон-12)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . За звичайних умов дифлуородихлорометан є газоподібною речовиною без запаху. Він не горючий, не вибухонебезпечний, не токсичний і не викликає корозії металів. Зазначені властивості дозволяють використовувати фреон-12 як холодоагент в холодильних установках, а також як пропелент у виробництві аерозольних лікарських препаратів.

**Хлоробензен**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип.  $132^\circ\text{C}$ ). З водою утворює азеотропну суміш, яка містить 71,6% хлоробензену. Розчиняється в бензені, етанолі, хлороформі та інших органічних розчинниках. Хлоробензен використовується у виробництві фенолу, аніліну, лікарських засобів.

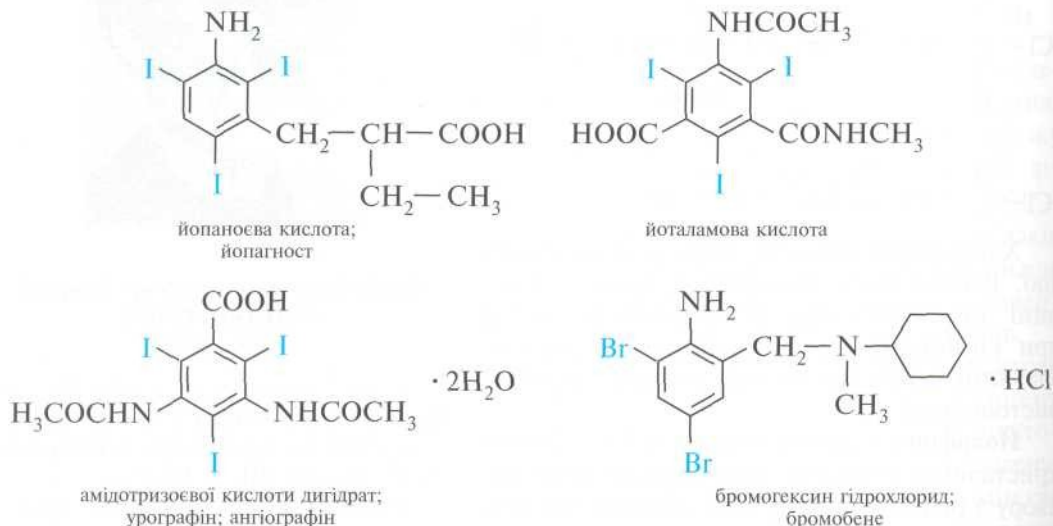


**Федір Федорович (Фрідріх Конрад) БЕЙЛЬШТЕЙН**  
(1838—1906)

Хімік-органік, академік Петербурзької академії наук з 1886 року. Вивчав хімію під керівництвом Р. Бунзена, Ф. Велера, Ш. А. Вюрца.

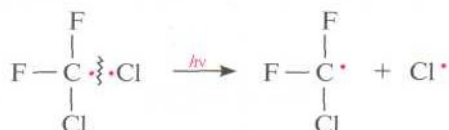
Основна сфера наукових досліджень — хімія ароматичних сполук. Запропонував (1872) якісну реакцію відкриття галогенів в органічних сполуках (проба Бейльштейна). Досліджував кавказьку нафту. Ініціатор створення і перший укладач багатотомного довідника, який включав інформацію про всі відомі на час випуску чергового тому органічні сполуки.

У медичній практиці широко застосовують йодовмісні рентгеноконтрастні засоби (йопаноеву, амідотризоєву, йоталамову кислоти). Відомі лікарські препарати муколітичної (бромогексин гідрохлорид), седативної (бромокамфора, бромізовал), протигрибкової (клотримазол) та інших видів фармакологічної дії.



### Руйнування озонowego шару

Озоновий шар знаходиться над поверхнею Землі на відстані 15–30 км. Він оберігає планету і все живе від небезпечного впливу УФ-променів Сонця. Уперше в сімдесяті роки минулого століття були виявлені «озонові діри». Припускають, що основною причиною, яка викликає зменшення озонowego шару, є група хімічних сполук — флуорохлорокарбони (ФХК). Вони широко використовуються у виробництві холодильників, кондиціонерів, аерозолей, а також як розчинники і піноутворювачі. Для них характерна термічна та окиснююча стійкість. ФХК не здатні розкладатися в нижніх шарах атмосфери і, потрапляючи в стратосферу, беруть участь у фотохімічних реакціях.



Вільний радикал, що утворився, ініціює перебіг ланцюгової радикальної реакції, в якій можуть брати участь молекули озону:



У 1987 році був підписаний Монреальський протокол про захист озонowego шару, який закликає до припинення виробництва ФХК. Як замітники були запропоновані флуорохлоровуглеводні; вони менш стійкі і руйнуються в тропосфері. Однак флуорохлоровуглеводні належать до парникових газів, які сприяють посиленню парникового ефекту. Проблема руйнування озонowego шару і глобального потепління клімату Землі нині залишається надзвичайно актуальною.

## Глава 19

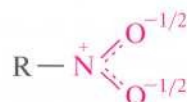
### НІТРОСПОЛУКИ

**Нітросполуками** називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі одну або кілька нітрогруп  $-\text{NO}_2$ .

Нітрогрупа має планарну (плоску) будову. Атоми Нітрогену та Оксигену знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації. Електронну будову нітрогрупи можна показати за допомогою двох граничних структур, в яких один з атомів Оксигену утворює з атомом Нітрогену подвійний, а інший — семіполярний зв'язок:



Однак у реальній молекулі хімічні зв'язки обох атомів Оксигену з атомом Нітрогену рівноцінні.



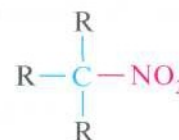
Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють *аліфатичні* і *ароматичні нітросполуки*. Аліфатичні можуть бути *насиченими* (нітроалкани) і *ненасиченими* (нітроалкени, нітроалкіни). Ароматичні нітросполуки можуть містити нітрогрупу, безпосередньо зв'язану з бензеновим ядром (нітроарени), і нітрогрупу в боковому ланцюзі (нітроалкіларени). За розміщенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі нітроалкани і нітроарени з нітрогрупою в боковому ланцюзі поділяють на *первинні*, *вторинні* і *третинні*:



первинна  
нітросполука



вторинна  
нітросполука

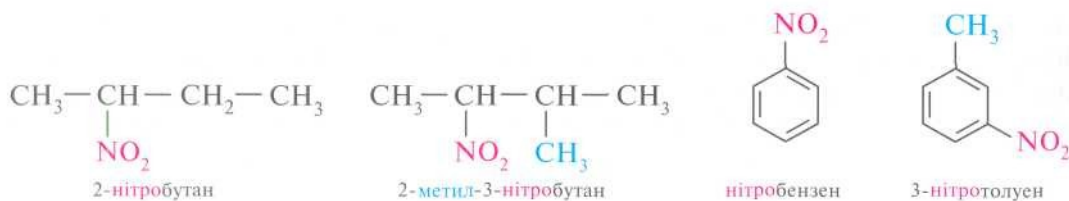


третинна  
нітросполука

У цій главі розглянуто нітроалкани, нітроарени з нітрогрупою в бензеновому кільці і нітроарени з нітрогрупою в боковому ланцюзі.

#### 19.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

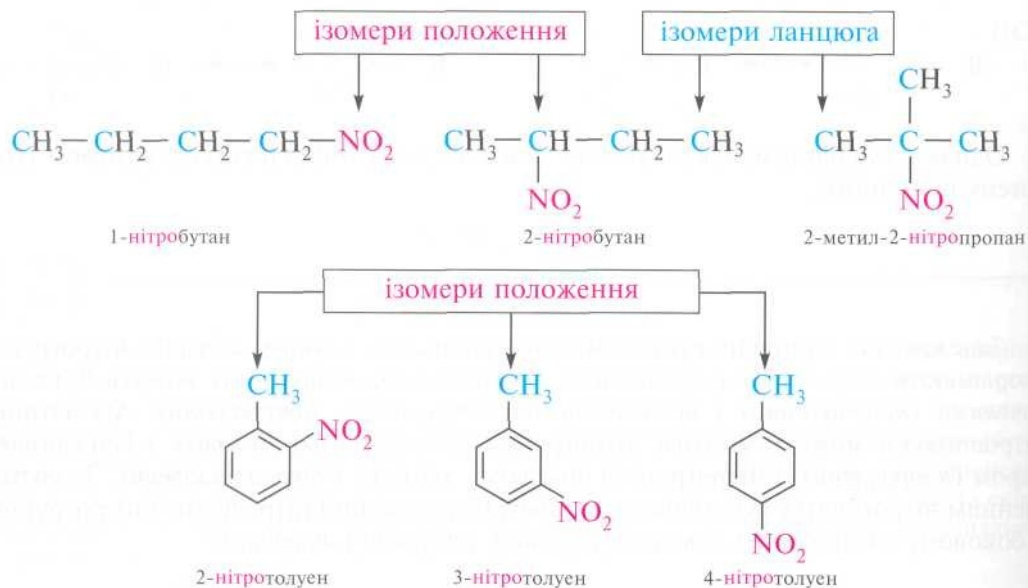
За *замісничовою номенклатурою* назви нітроалканів і нітросполук з нітрогрупою в бензеновому кільці утворюють додаванням префікса *нітро-* до назви родоначального вуглеводню з указівкою положення нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі:



Нітросполуки з нітрогрупою в боковому ланцюзі розглядають як похідні нітроалканів, що містять як замісник ароматичний радикал:



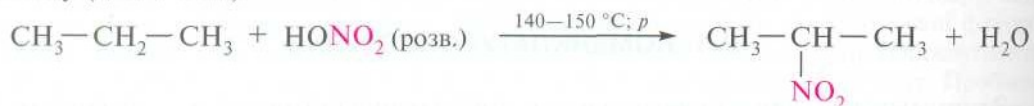
*Ізомерія нітросполук* може бути зумовлена різною структурою вуглецевого скелета (*ізомерія ланцюга*) і різним положенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі (*ізомерія положення*):



## 19.2. НІТРОАЛКАНИ

### 19.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Нітрування алканів (реакція Коновалова).** Реакція перебігає при дії на алкани розведеною нітратною кислотою (10–25%-вою) при підвищених температурі і тиску (див. с. 136):

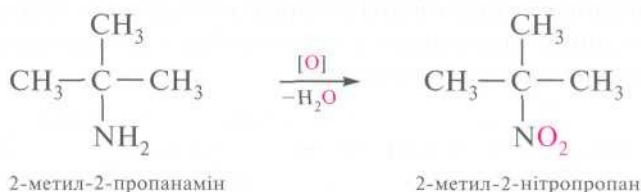


**Взаємодія галогеналканів із солями нітритної кислоти.** Цей метод дозволяє одержати первинні і вторинні нітроалкани (див. с. 252). Для зменшення домішок

естерів нітритної кислоти, які утворюються в процесі реакції, взаємодію первинних і вторинних галогеналканів із солями нітритної кислоти ( $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) здійснюють у середовищі апротонного розчинника — диметилсульфоксиду  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  або диметилформаміду  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ :



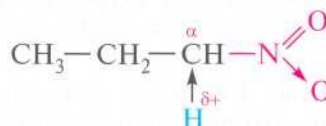
**Окиснення трет-алкіламінів.** Цим способом одержують тільки третинні нітросполуки. Первинні аміни, що містять трет-алкільний вуглеводневий залишок, у присутності органічних пероксикислот окиснюються, утворюючи нітроалкани:



Зазвичай нітроалкани — безбарвні або ледь жовтуваті рідини з приємним запахом, отруйні. Вони малорозчинні у воді, розчинні в більшості органічних розчинників. Це полярні сполуки, для яких характерні великі дипольні моменти (3,15—3,7 Db). Температури кипіння нітроалканів вищі, ніж відповідних спиртів або карбонільних сполук.

### 19.2.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

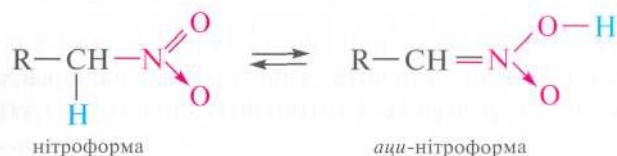
Реакційна здатність нітроалканів визначається наявністю в їх структурі нітрогрупи. Завдяки сильним електроноакцепторним властивостям нітрогрупа активує атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону вуглеводневого радикала



Тому первинні і вторинні нітроалкани є СН-кислотами.

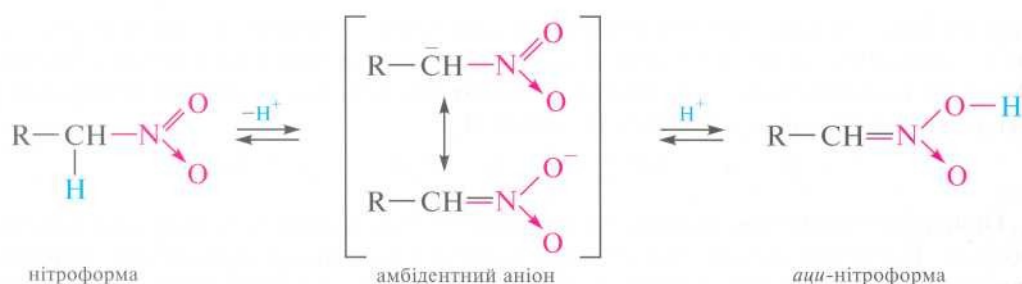
*Хімічні перетворення нітроалканів відбуваються за участі нітрогрупи та  $\alpha$ -атома Карбону.*

**Таутомерія та утворення солей.** Первинні і вторинні нітроалкани є таутомерними сполуками, в яких нітроформа (нітроалкан) знаходиться в рухомій рівновазі з аци-нітроформою (нітроною кислотою):



Така таутомерія одержала назву «*аци-нітротаутомерія*».

У нейтральному середовищі рівновага зазвичай майже повністю зміщена убік нітроформи. Перетворення нітроформи в аци-нітроформу проходить через стадію утворення амбідентного (двоїстого) аніона, стабілізованого за рахунок кон'югації:



У лужному середовищі таутомерна рівновага зміщується вбік *аци*-нітроформи. Так, первинні і вторинні нітроалкани розчиняються у водному розчині луку, утворюючи *солі нітронових кислот (нітронати)*:



Солі нітронових кислот вибухонебезпечні.

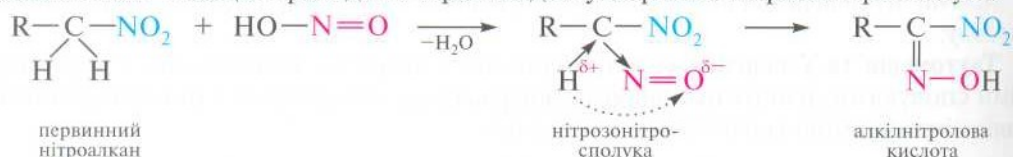
Якщо лужний розчин нітроалкана обробити мінеральною кислотою, спочатку утворюється розчинна у воді нестійка нітронова кислота, яка потім перетворюється в нерозчинний у воді нітроалкан:



Третинні нітроалкани не мають атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону, а отже, для них не характерна *аци*-нітотаутомерія, і тому вони не розчиняються у водних розчинах лугів.

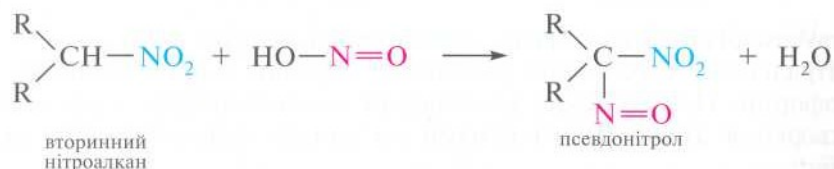
**Реакція з нітритною кислотою.** Взаємодія нітроалканів з нітритною кислотою відбувається за участі рухливих атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону.

Первинні нітроалкани реагують з нітритною кислотою з утворенням *алкілнітролових кислот*. Реакція проходить через стадію утворення нітронітросполуки:



Алкілнітролові кислоти — безбарвні кристалічні речовини. Солі, утворені нітроловими кислотами і лужними металами, у розчині забарвлені в червоний колір.

Вторинні нітроалкани реагують з нітритною кислотою з утворенням *псевдонітролів*:



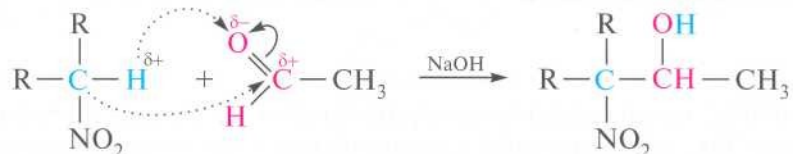


Розчини і розплави псевдонітролів забарвлені в синій колір.

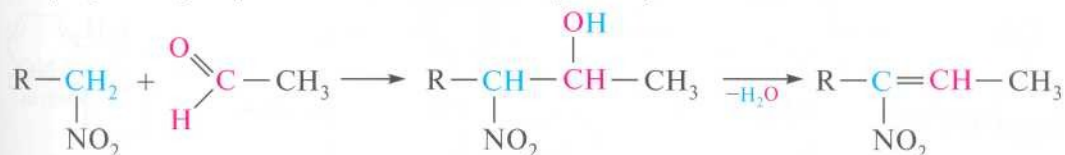
Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують.

*Первинні, вторинні та третинні нітросполуки можна відрізнити одна від одної реакцією з нітритною кислотою.*

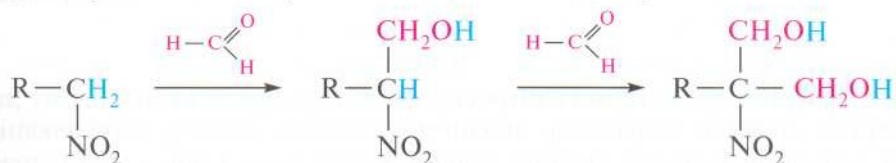
**Реакція з альдегідами і кетонами.** Первинні і вторинні нітроалкани в слабколужному середовищі вступають у реакцію конденсації з альдегідами і кетонами, утворюючи нітроалканоли. Ця реакція проходить за типом альдольної конденсації.



При конденсації первинних нітроалканів з карбонільними сполуками нітроалканоли, які утворюються, здебільшого відщеплюють молекулу води, і реакція завершується утворенням ненасичених нітросполук:



З формальдегідом первинні нітроалкани часто утворюють продукти конденсації з двома, а нітрометан — із трьома молекулами альдегіду:



**Відновлення нітроалканів.** При відновленні нітроалканів утворюються алканаміни:

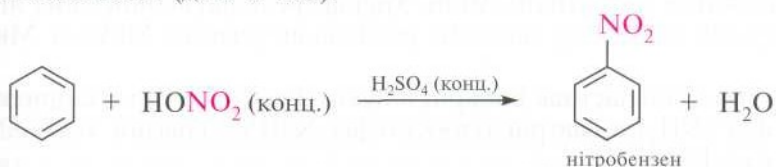


Як відновники використовують станум(II) хлорид, ферум у присутності хлоридної кислоти, сульфіді лужних металів тощо.

### 19.3. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ

#### 19.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

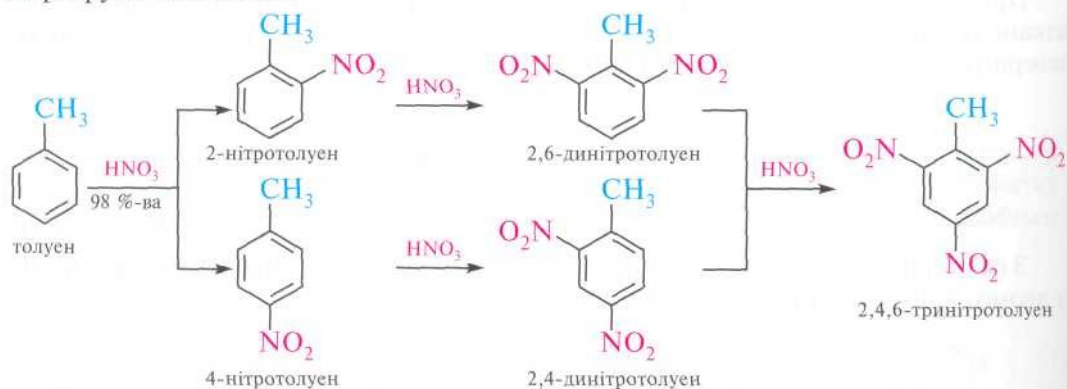
**Нітрування аренів.** Нітросполуки, що містять нітрогрупу, зв'язану з ароматичним радикалом, одержують нітруванням аренів сумішшю концентрованих нітратної і сульфатної кислот (див. с. 200):



Для введення другої нітрогрупи потрібні більш жорсткі умови: висока температура, концентровані кислоти, тривале нагрівання. Уведення третьої нітрогрупи в молекулу бензену відбувається надзвичайно важко при надлишку димучої нітратної і сульфатної кислот:



При наявності в ядрі електродонорних замісників реакція нітрування значно полегшується. Так, при нітруванні толуену можна в звичайних умовах увести три нітрогрупи за схемою:



Для одержання ароматичних нітросполук з нітрогрупою в боковому ланцюзі застосовують способи добування, аналогічні методам синтезу нітроалканів: нітрування гомологів бензену за умов реакції Коновалова (див. с. 136); взаємодія арилалкілгалогенідів із солями нітритної кислоти (див. с. 252) і т. д.

### 19.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нітроарени, що містять у своєму складі одну нітрогрупу, є рідинами або кристалічними речовинами. Вони безбарвні або забарвлені в блідо-жовтий колір, нерозчинні у воді. Рідкі нітросполуки важчі за воду. Нітроарени мають запах гіркого мигдалю. Це полярні речовини, що мають високі температури плавлення.

Нітроарени, які містять кілька нітрогруп (полінітросполуки), — кристалічні речовини, забарвлені в жовтий колір. Вибухові.

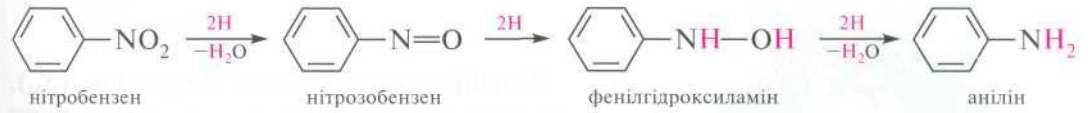
### 19.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**Відновлення нітроаренів (реакція Зініна).** При відновленні ароматичних нітросполук утворюються ароматичні аміни. Уперше реакцію відновлення нітробензену в анілін здійснив 1842 року відомий російський учений Микола Миколайович Зінін.

Як відновники найчастіше використовують Fe, Sn або Zn у хлоридній кислоті, амоній сульфід  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , натрій гідросульфід  $\text{NaHS}$ , гідразин  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  у присутності нікелю Ренея.

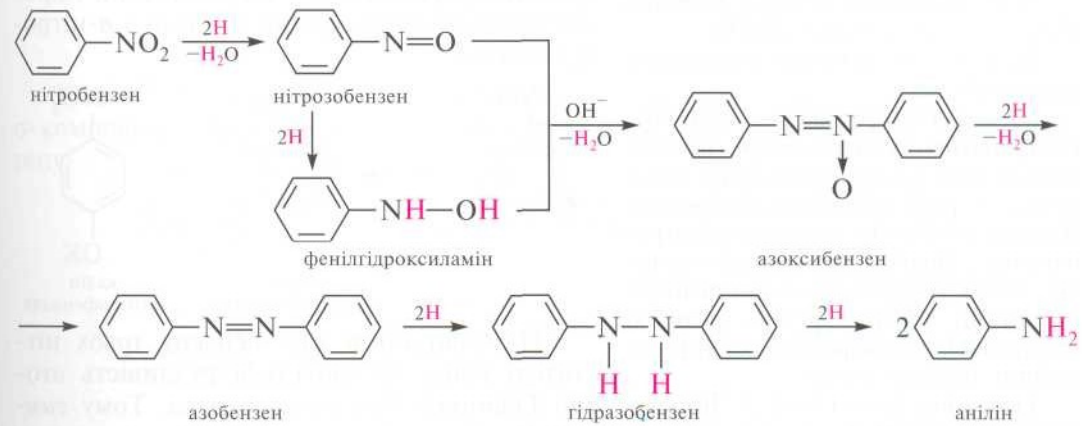
Залежно від рН реакційного середовища процес відновлення може проходити у двох напрямках, які відрізняються утворенням різних проміжних сполук.

У нейтральному і кислому середовищах як проміжні сполуки утворюються ароматичні нітросполуки та арилгідроксиламіни:



При відновленні в нейтральному середовищі реакцію можна зупинити на будь-якій стадії. У кислому середовищі виділити проміжні продукти неможливо.

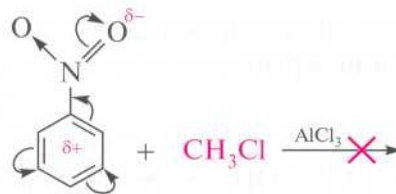
У лужному середовищі відбувається конденсація проміжних продуктів відновлення — нітросполуки з арилгідроксиламіном. Це приводить до появи азокси-сполук, що відновлюються до азосполук. Останні, приєднуючи водень, перетворюються в гідразосполуки, які, у свою чергу, легко перетворюються в ариламіни:



Реакцію відновлення нітроаренів у лужному середовищі можна зупинити на кожній із наведених стадій. Вона слугує основним способом добування азо- і гідразосполук.

РЕАКЦІЇ ПО АРОМАТИЧНОМУ ЯДРУ

**Реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ).** Нітрогрупа, маючи електроноакцепторний вплив ( $-I$ ,  $-M$ -ефект), дезактивує бензенове ядро в реакціях електрофільного заміщення. Так, нітробензен не алкілюється в умовах реакції Фріделя—Крафтса:



Тому часто нітробензен у цих реакціях використовується як розчинник.

Однак він може вступати в реакції нітрування, галогенування, сульфування з утворенням відповідних *meta*-заміщених продуктів:



**Микола Миколайович ЗІНІН**  
(1812—1880)

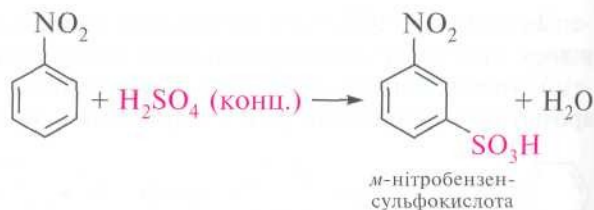
Російський хімік-органік. Закінчив Казанський університет (1833).

Наукові дослідження присвячені органічній хімії.

Відкрив (1842) реакцію відновлення ароматичних нітросполук (реакція Зініна), яка заклала фундамент нової галузі — хімії анілінових барвників. Відкрив (1845) «бензидинове перегрупування». Виявив, що аміни — основи, здатні утворювати солі з різними кислотами. Вивчив (1854) реакцію утворення і перетворення похідних сечовини. Відкрив уреїди.

Засновник (разом з О. А. Воскресенським) школи російських хіміків. Серед його учнів були О. М. Бутлеров, М. М. Бекетов, О. П. Бородин та ін.

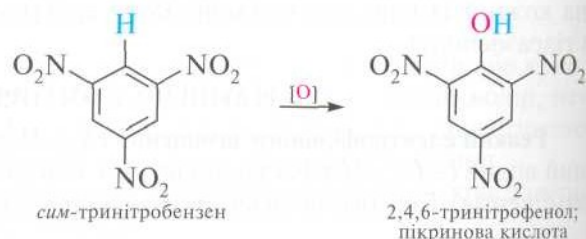
Один з організаторів Російського фізико-хімічного товариства і перший його президент (1868—1877).



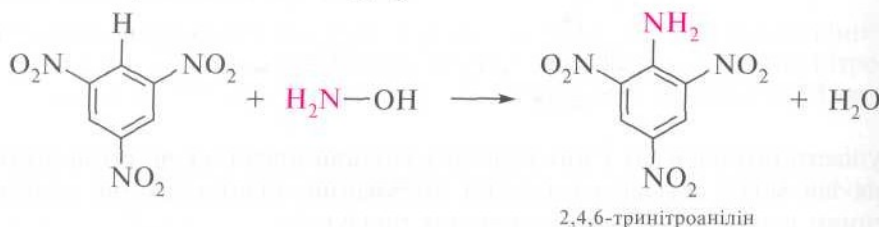
**Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ).** Електроноакцепторний вплив нітрогрупи приводить до зниження електронної густини в ароматичному радикалі і створює можливість для перебігу реакцій, які проходять за механізмом нуклеофільного заміщення в аренах. У реакціях  $S_N$  нітрогрупа направляє замісник в *орто*- і *пара*-положення. При нагріванні нітробензену з твердим калій гідроксидом одержують суміш калій *о*- і *п*-нітрофенолятів:



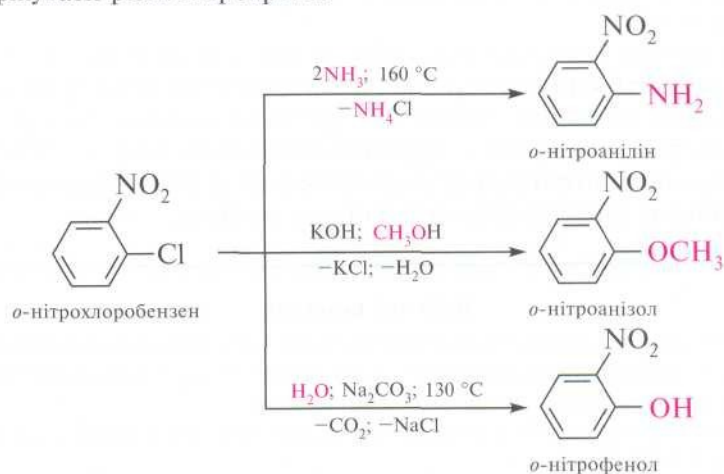
За наявності в ядрі бензену трьох нітрогруп різко збільшується рухливість атомів Гідрогену бензенового ядра. Тому *сим*-тринітробензен легко окиснюється до пікринової кислоти:



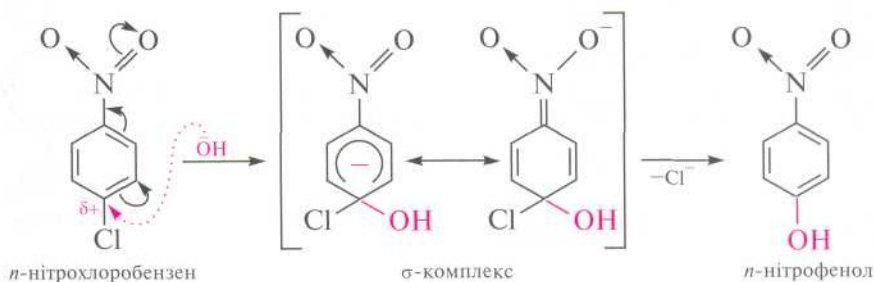
При дії на 2,4,6-тринітробензен гідроксиламіну атом Гідрогену ароматичного ядра легко заміщується на аміногрупу:



Нітрогрупа, зменшуючи електронну густину в бензеновому ядрі, збільшує рухливість замісників, що знаходяться в *орто*- або *пара*-положенні відносно неї. Це дозволяє одержувати різні нітроарени:



У цьому випадку нітрогрупа бере участь у делокалізації негативного заряду  $\sigma$ -комплексу, який утворюється, полегшуючи тим самим заміщення атома галогену:



Реакція заміщення атома галогену в аренагалогенідах також проходить за механізмом  $S_N$ .

Ароматичні нітросполуки, що містять нітрогрупу в боковому ланцюзі, у реакціях, які відбуваються за участі нітрогрупи, нагадують нітроалкани. Вони легко відновлюються до амінів, розчиняються в лугах з утворенням солей *аци*-нітроформи (див. с. 272).

Наявність ароматичного радикала дозволяє їм вступати в різні реакції заміщення по ароматичному ядру.

#### 19.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ НІТРОСПОЛУК

Для ідентифікації нітросполук використовують інструментальні (ІЧ-, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрію) та хімічні методи аналізу.

ІЧ-Спектри нітросполук характеризуються наявністю інтенсивних смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням нітрогрупи. Для нітроалканів відмічається смуга в ділянці  $1580$  і  $1375\text{ см}^{-1}$ . В ІЧ-спектрах нітроаренів спостерігаються дві сильні смуги поглинання в ділянках  $1560\text{—}1490$  і  $1380\text{—}1320\text{ см}^{-1}$ .

В УФ-спектрах нітросполук присутні смуги поглинання, що відповідають  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу. У нітроалканів такий перехід спостерігається в ділянці 210 нм ( $\epsilon = 1500$ ). В УФ-спектрах нітроаренів присутня смуга поглинання в ділянці 250–300 нм ( $\epsilon = 6000$ ).

Як хімічні методи ідентифікації зазвичай використовують хімічні реакції, які дозволяють відрізнити одну сполуку від іншої або розрізнити групи сполук.

Щоб відрізнити первинні, вторинні і третинні нітроалкани один від одного, використовують реакції з лугом і нітритною кислотою (див. с. 272). Ці ж реакції дозволяють відрізнити нітроалкани від нітроаренів, а також нітроарени від ароматичних нітросполук з нітрогрупою у боковому ланцюзі.



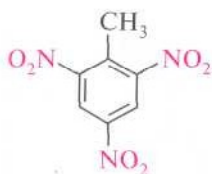
### Вибухові речовини

Речовини або суміші, здатні під дією різних зовнішніх впливів (нагрівання, тертя, удару тощо) до швидкої самопоширювальної хімічної реакції, яка супроводжується виділенням значної кількості енергії і газів, називають вибуховими.

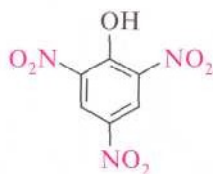
Першою такою речовиною був димний порох, винайдений у Китаї в VII столітті. У Європі він відомий з XIII століття.

Одна з численних груп вибухових речовин — сполуки, що містять угруповання  $-\text{NO}_2$ :

#### Ароматичні нітросполуки

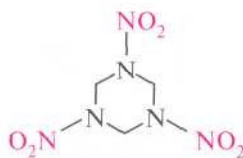


тринітротолуен  
(тротил, тол)

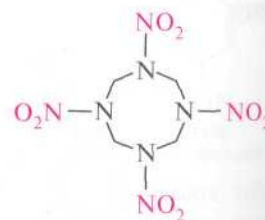


пiкринова кислота  
(2,4,6-тринітрофенол)

#### Нітроаміни

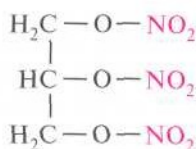


гексоген

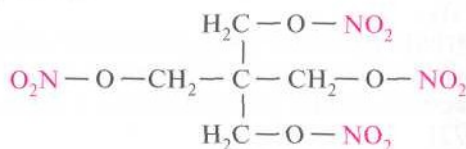


октоген

#### Нітроестери

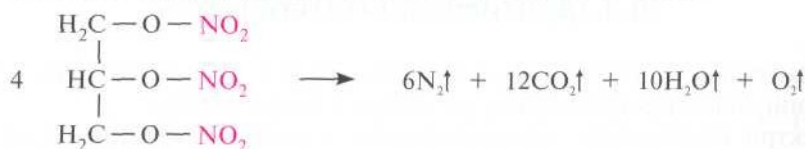


нітрогліцерин



тетранітропентаеритрит  
(пентаеритриттетранітрат)

Молекули таких речовин під час вибуху розкладаються з утворенням газоподібних продуктів. Так, з 4 моль нітрогліцерину утворюється 29 моль різних газів.



Реакція супроводжується вивільненням великої кількості енергії (1415 кДж/моль на 1 моль нітрогліцерину).

Для ідентифікації ароматичних нітросполук, що містять нітрогрупу в ядрі, застосовують реакцію відновлення до амінів з подальшим діазотуванням і азосполученням (див. с. 299).

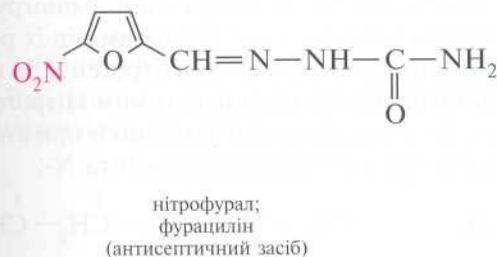
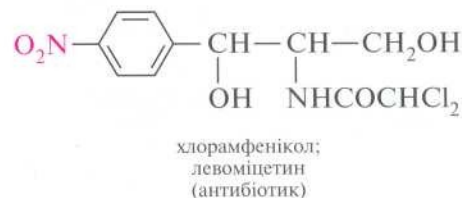
### 19.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Нітрометан**  $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ . Найпростіший представник нітроалканів. Безбарвна рідина з т. кип.  $101,2^\circ\text{C}$ . Використовується як розчинник естерцелюлозних лаків, різних вінілових полімерів, вибухових речовин, хлоропікрину  $\text{Cl}_3\text{C—NO}_2$ .

**Нітробензен**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2$ . Рідина з т. кип.  $210^\circ\text{C}$ , має запах гіркого мигдалю. Використовується для добування аніліну, бензидину, у виробництві барвників, як розчинник і окисник у хімічних реакціях.

**Нітротолуени**  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$ . *n*-Нітротолуен являє собою кристалічну речовину (т. пл.  $52^\circ\text{C}$ ), *o*- і *m*-нітротолуени — рідкі речовини (т. кип.  $221,7$  і  $232,6^\circ\text{C}$  відповідно). Використовують нітротолуени для синтезу барвників та інших ароматичних сполук.

Ряд синтетичних лікарських препаратів містять у своїй структурі нітрогрупу:



## Глава 20

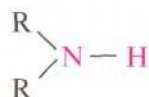
### АМІНИ

*Амінами* називають похідні амоніаку, у молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами.

Відповідно до кількості вуглеводневих залишків розрізняють *первинні*, *вторинні* і *третинні* аміни.



первинний амін



вторинний амін



третинний амін

Залежно від природи вуглеводневих радикалів біля атома Нітрогену аміни поділяють на *аліфатичні*, *аліциклическі* та *ароматичні* (*аренаміни*); аміни, в яких атом Нітрогену зв'язаний з аліфатичним і ароматичним вуглеводневим радикалами, називають *змішаними*:



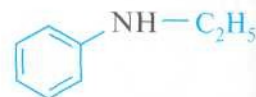
аліфатичний амін



аліциклический амін



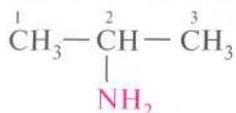
ароматичний амін



змішаний амін

#### 20.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

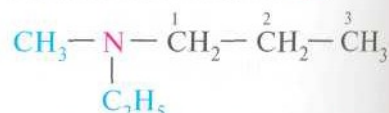
За *замісною номенклатурою IUPAC* назви первинних амінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса *-амін*, указуючи положення аміногрупи у вуглецевому ланцюзі. При складанні назв вторинних і третинних амінів їх розглядають як похідні первинного аміну з замісниками при атомі Нітрогену. За вихідний первинний амін у цьому випадку приймають зв'язаний з атомом Нітрогену найбільш складний за структурою радикал. Інші вуглеводневі замісники при атомі Нітрогену перелічують за алфавітним порядком із зазначенням локанта **N**-:



2-пропанамін

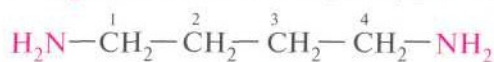


N-метилетанамін



N-етил-N-метил-1-пропанамін

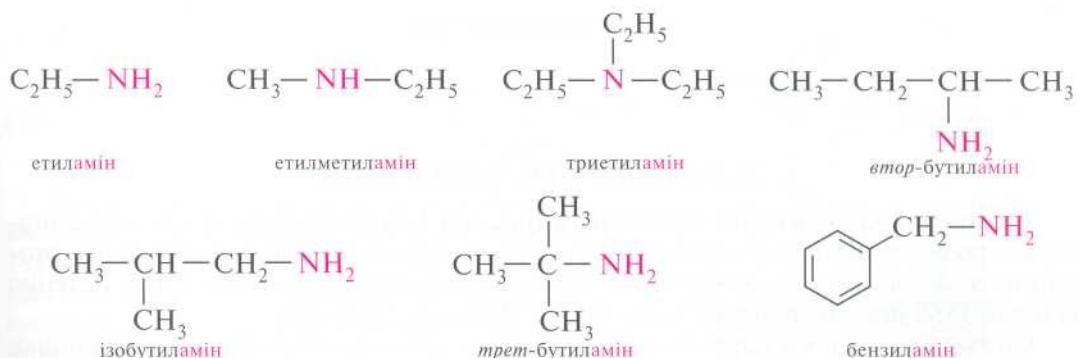
Якщо сполука містить дві або три аміногрупи, то в назві їх позначають множними префіксами *ди-* або *три-*, які ставлять перед суфіксом *-амін*:



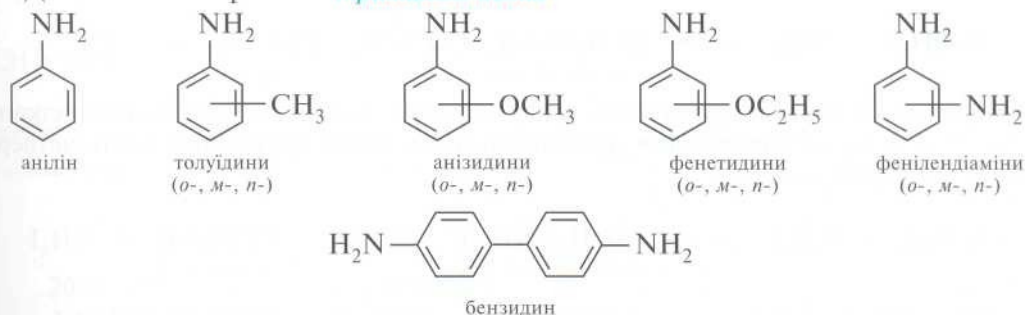
1,4-бутандіамін

Найпростіші аміни найчастіше називають за *радикало-функціональною номенклатурою*. За цією номенклатурою назви амінів утворюють з назв вуглеводневих радикалів, які перелічують за алфавітним порядком, і суфікса *-амін*:

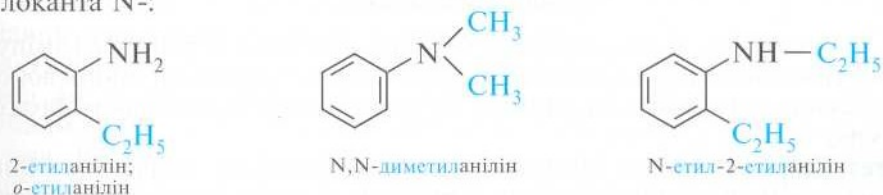




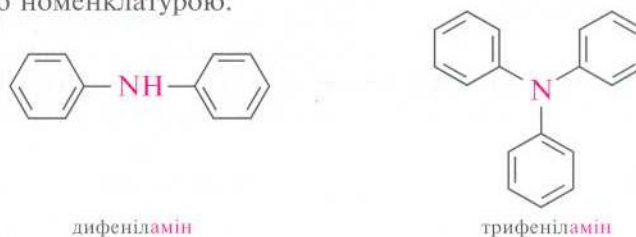
Деякі аміни зберігають *тривіальні назви*:



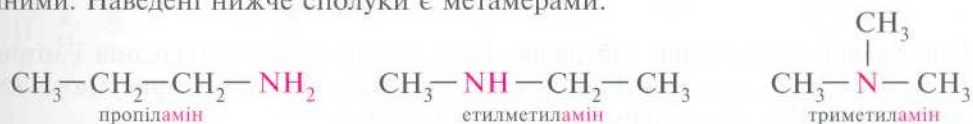
Назви первинних ароматичних амінів, а також змішаних амінів зазвичай утворюють на основі назви представника родоначальної структури — аніліну. У разі змішаних амінів положення замісників при атомі Нітрогену позначають за допомогою локанта N-:



Вторинні і третинні ароматичні аміни, як правило, називають за радикало-функціональною номенклатурою:



*Ізомерія амінів* зумовлена різною структурою вуглеводневих радикалів, різним положенням аміногрупи і метамерією. Суть метамерії полягає в тому, що аміни з однією і тією ж брутто-формулою можуть бути первинними, вторинними і третинними. Наведені нижче сполуки є метамерами:



## 20.2. АЛКІЛАМІНИ

*Алкиламінами називають продукти заміщення одного, двох або трьох атомів Гідрогену в амоніаку алкільними групами.*

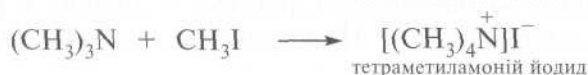
## 20.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Взаємодія галогеналканів з амоніаком (реакція Гофмана).** При нагріванні спиртового розчину амоніаку з галогеналканами утворюється суміш первинного, вторинного та третинного амінів і сіль четвертинної амонієвої основи. Цю реакцію відкрив 1850 року німецький хімік Август Вільгельм Гофман.

Спочатку амоніак з галогеналканом утворює сіль алкіламонію, яка в надлишку амоніаку перетворюється в первинний алкіламін:

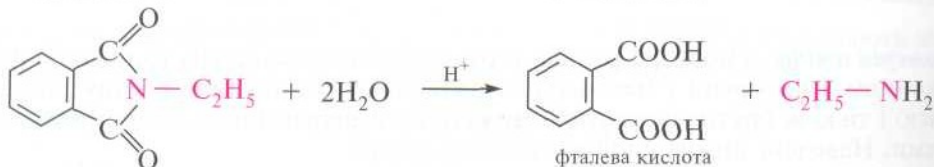
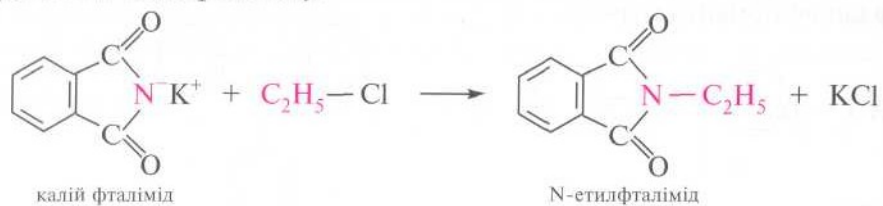


Первинний амін, що утворився, реагує з наступною молекулою галогеналкану і т. д. У результаті утворюється вторинний амін, потім третинний і сіль четвертинної амонієвої основи:

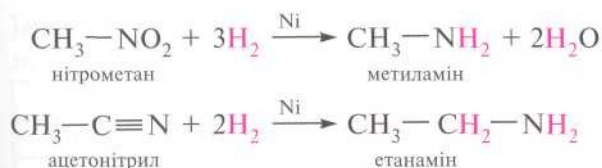


При значному надлишку амоніаку збільшується вихід первинного аміну, у разі надлишку галогеналкану в суміші переважає сіль четвертинної амонієвої основи. Утворену суміш первинних, вторинних і третинних амінів розділяють фракційною перегонкою.

**Синтез Габрієля.** Метод дозволяє одержати первинні алкіламіни. Він ґрунтується на взаємодії калій фталіміду з галогеналканами і подальшим гідролізом утвореного N-алкілфталіміду:



**Відновлення нітроалканів і нітрilів.** При відновленні нітроалканів і нітрilів утворюються первинні аміни. Відновлення проводять воднем у присутності каталізатора (Ni, Pd, Pt) або воднем у момент виділення.



**Розщеплення незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромідом (перегрупування Гофмана).** При обробці незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромідом (або сумішшю броду і натрій гідроксиду) утворюються первинні аміни, в яких на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді:



### 20.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ПРОСТОРОВА БУДОВА

За звичайних умов метиламін, диметиламін і триметиламін безбарвні гази; алкіламіни, які містять від 4 до 15 атомів Карбону, — рідини; вищі аміни — тверді речовини (табл. 20.1).

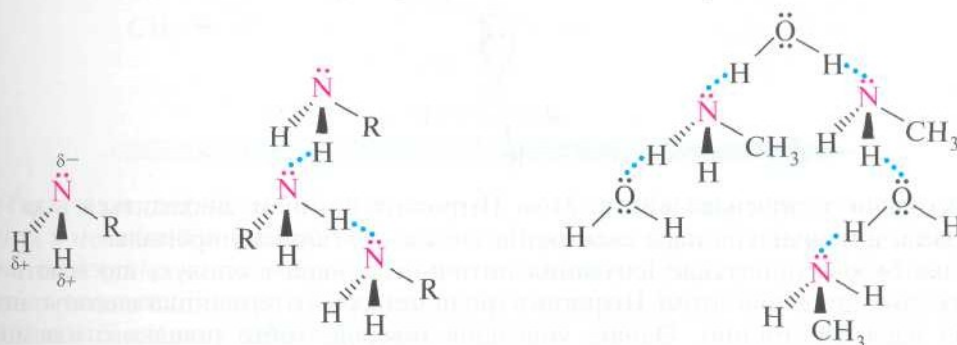
Нижчі аміни добре розчинні у воді, зі збільшенням молекулярної маси розчинність знижується. Вищі аміни не розчинні у воді. Газоподібні аміни мають запах амоніаку, рідкі аміни — різкий неприємний запах, який дещо нагадує запах оселедцевого розсолу, тверді — без запаху. Температури кипіння третинних амінів значно нижчі, ніж первинних і вторинних з однією і тією ж кількістю атомів Карбону. Це зв'язано зі здатністю первинних і вторинних амінів утворювати, подібно до спиртів, водневі зв'язки:



Август Вільгельм ГОФМАН  
(1818—1892)

Німецький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені ароматичним сполукам. Виділив (1841) з кам'яновугільної смоли анілін і кінолін. Після знайомства зі способом одержання аніліну, розробленим М. М. Зініним, усі свої дослідження присвятив синтезам анілінових барвників. Спостерігав (1845) полімеризацію стирену. Відкрив толуїдини (1845), тетраалкіловані амонієві основи. Запропонував (1850) спосіб синтезу аліфатичних амінів дією амоніаку на галогеналкани (реакція Гофмана). Уперше (1867) разом з Кауром одержав аліловий спирт і продукт його окиснення — акролеїн. Синтезував (1858) фуксин. Відкрив (1868) перетворення первинних амінів в ізонітрили. Запропонував (1881) спосіб одержання з незаміщених амідів кислот первинних амінів (перегрупування Гофмана).

Засновник і перший президент Німецького хімічного товариства.



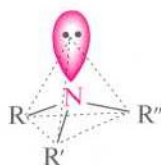
Таблиця 20.1

Фізичні характеристики алкіламінів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	Метиламін	–93	–6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Етиламін	–81,2	17
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Пропіламін	–83	48
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ізопропіламін	–95	32
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	Бутиламін	–50	78
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутиламін	–73	44
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	Пентиламін	–55	104
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Гексиламін	–19	130
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламін	–92	7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Діетиламін	–48	56
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламін	–117	3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Триетиламін	–115	89

Аміни утворюють менш міцні асоціати, ніж відповідні спирти, у зв'язку з тим, що електронегативність атома Нітрогену менша, ніж атома Оксигену. Третинні аміни не мають атома Гідрогену при атомі Нітрогену, тому вони не здатні до асоціації.

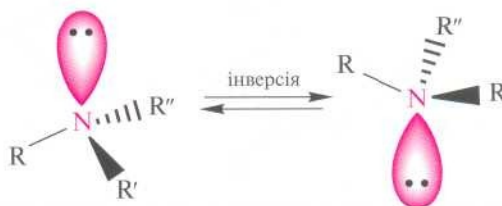
Просторова модель молекули алкіламіну має форму чотиригранної піраміди, у вершині якої знаходиться атом Нітрогену. Валентні кути між зв'язками в середньому становлять  $107\text{—}108^\circ$ , тобто близькі до тетраедричного. Умовно прийнявши неподілену пару електронів атома Нітрогену за четвертий замісник, можна показати конфігурацію атома Нітрогену в амінах аналогічно тетраедричній конфігурації атома Карбону:



Виходячи з вищенаведеного, атом Нітрогену в амінах знаходиться в  $sp^3$ -гібридизації, а неподілена пара електронів займає  $sp^3$ -гібридну орбіталь.

Така будова припускає існування оптичної ізомерії в сполук, що мають три різних замісники при атомі Нітрогену (роль четвертого замісника виконує неподілена пара електронів). Однак, унаслідок інверсії, тобто швидкого взаємного

перетворення однієї тетраедричної конфігурації в іншу, розділити оптичні ізомери неможливо:



Саме тому алкіламіни не виявляють оптичної активності.

### 20.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність алкіламінів визначається головним чином наявністю при атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. *За рахунок пари електронів атома Нітрогену аміни, з одного боку, здатні приєднувати протон від кислоти, виявляючи при цьому **основні властивості**, а з іншого — можуть атакувати в молекулі реагенту електрофільний центр (частіше атом Карбону, який несе частковий або повний позитивний заряд) і утворювати хімічний зв'язок з ним, виявляючи **нуклеофільні властивості**.*

Через порівняно низьку електронегативність атома Нітрогену та  $+I$ -ефекту з боку алкільних груп поляризованість зв'язку N—H в алкіламінах невелика. Тому первинні і вторинні алкіламіни дуже слабкі NH-кислоти.

#### ОСНОВНІСТЬ

Будучи похідними амоніаку, алкіламіни, подібно до амоніаку, виявляють яскраво виражені основні властивості, зумовлені наявністю на атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. Причому алкіламіни сильніші основи, ніж амоніак.

Як відомо, *сила основи визначається стійкістю катіона, який утворюється внаслідок приєднання протона*. Чим стійкіший катіон, тим сильніша основа. На стійкість катіона впливає електронна природа замісників при катіонному центрі і природа розчинника. Алкільні замісники, виявляючи  $+I$ -ефект, сприяють делокалізації позитивного заряду катіона і тим самим підвищують його стійкість. Тому можна припустити, що третинні алкіламіни, маючи три електронодонорні замісники, є сильнішими основами, ніж вторинні, а вторинні, у свою чергу, більш сильними, ніж первинні аміни та амоніак:

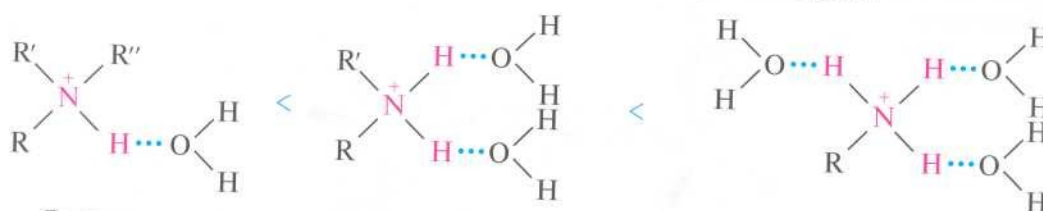


Основність амінів (у газовій фазі)



Така закономірність зміни основності алкіламінів спостерігається в газовій фазі та в неводних розчинах. Однак у водних розчинах, поряд з електронними ефектами замісників, на стійкість катіона впливає сольватаційний ефект розчинника. Ступінь сольватації катіона тим вищий, чим менший його об'єм і нижчий ступінь делокалізації в ньому заряду.

Здатність до сольватації алкіламонієвих катіонів зростає в ряду:



Як бачимо, електронні ефекти замісників і сольватаційний ефект розчинника здійснюють на основність протилежний вплив. Тому внаслідок сумісного виявлення цих двох факторів у водних розчинах основність третинних амінів зазвичай нижча за основність первинних і вторинних:



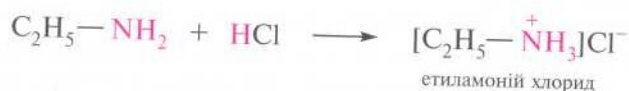
Основність амінів (у водних розчинах)



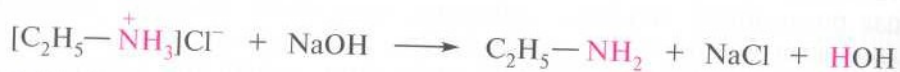
Водні розчини алкіламінів мають лужне середовище:



З кислотами алкіламіни утворюють солі алкіламонію:



При дії на амонієву сіль сильної основи — натрій гідроксиду вивільнюється вихідний амін:



Реакцію солеутворення з подальшим виділенням вільного аміну часто використовують для очищення амінів.

### РЕАКЦІЇ З ЕЛЕКТРОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

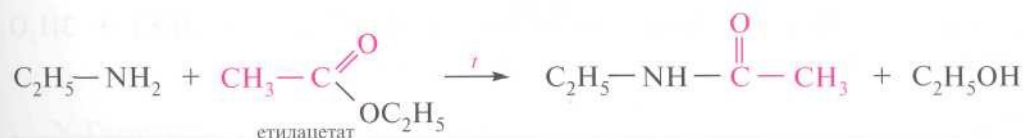
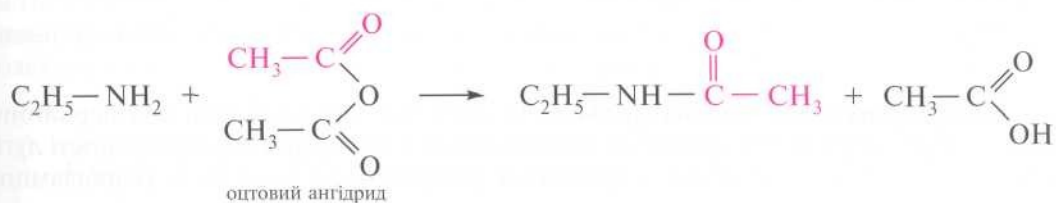
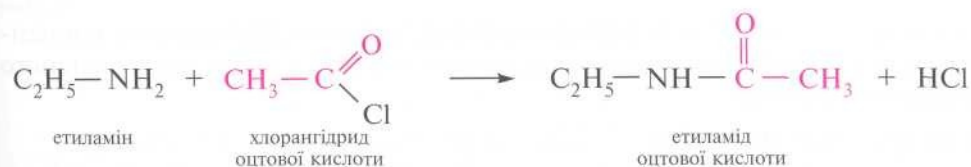
**Взаємодія з галогеналканами.** За допомогою цієї реакції в структуру аміну вводять алкільний замісник, і тому вона отримала назву «*реакція алкілювання*». При взаємодії з галогеналканами первинні аміни перетворюються у вторинні, вторинні — у третинні, а третинні утворюють четвертинні амонієві солі:



Аналогічно вторинний амін алкілюється з утворенням третинного, а третинний — з утворенням четвертинної амонієвої солі (див. *реакція Гофмана*, с. 282).

Залежно від природи галогеналкану та алкіламіну реакція може перебігати за механізмом  $S_N1$  або  $S_N2$  (див. с. 245).

**Ацилювання.** Первинні і вторинні алкіламіни вступають у реакцію з функціональними похідними карбонових кислот — галогенангідритами, ангідридами або естерами, утворюючи відповідні аміді (див. розд. 26.4.2).



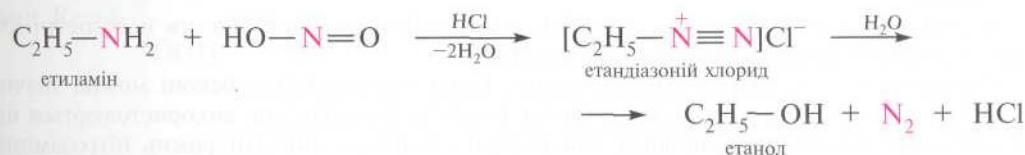
У процесі реакції атом Гідрогену при атомі Нітрогену в молекулі аміну заміщується на залишок карбонової кислоти  $\text{R—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ , названий *ацильною групою*.

Реакції, за допомогою яких у молекулу органічної речовини вводиться ацильна група, називають *реакціями ацилювання*.

Третинні аміни не містять при атомі Нітрогену атома Гідрогену і тому в реакцію ацилювання не вступають.

**Взаємодія з нітритною кислотою.** З нітритною кислотою реагують первинні і вторинні алкіламіни. Нітритна кислота дуже нестійка, зазвичай її одержують безпосередньо в процесі реакції взаємодією солей нітритної кислоти ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) з будь-якою сильною мінеральною кислотою, частіше хлоридною або сульфатною.

При дії нітритної кислоти на первинні алкіламіни виділяється вільний азот і утворюються спирти. Реакція проходить через стадію утворення нестійких солей алкідіазонію, які у водному середовищі розкладаються з виділенням азоту та утворенням спиртів:



Механізм утворення солі діазонію викладений на с. 305.

Як побічні продукти реакції часто утворюються алкени і галогеналкани.

Вторинні алкіламіни в реакції з нітритною кислотою утворюють N-нітрозаміни:



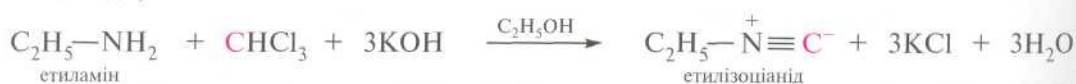
Нітрозаміни — це жовті або оранжеві маслянисті рідини. При обробці концентрованими мінеральними кислотами вони розщеплюються з утворенням вихідного аміну і нітритної кислоти:



Третинні алкіламіни за звичайних умов з нітритною кислотою не реагують.

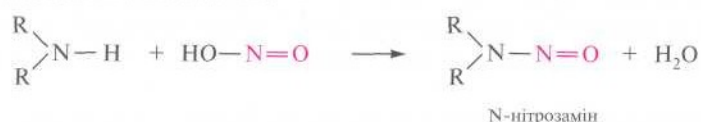
*Первинні, вторинні та третинні алкіламіни можна відрізнити один від одного реакцією з нітритною кислотою.*

**Ізонітрильна (карбіламінна) реакція.** Реакція характерна тільки для первинних амінів. При нагріванні первинних алкіламінів із хлороформом у присутності лугів (NaOH, KOH) у спиртовому середовищі утворюються *ізонітрили* (карбіламіни, ізоціаніди):



### Нітрозаміни

У 1962 році масове харчове отруєння овець у Норвегії було наслідком уживання риб'ячого м'яса з підвищеним вмістом нітритів. Цей інцидент відразу ж викликав у суспільстві стурбованість, пов'язану зі споживанням подібних продуктів людьми. Натрій нітрит широко використовують як консервант (у сосисках, шинці, беконі тощо). Нітрити надають м'ясу приємного рожевого відтінку і запобігають змінам (псуванню), інгібують ріст деяких небезпечних бактерій. Цілком можливо, що нітрити, які знаходяться в їжі, можуть реагувати з кислотами, які містяться в слині і шлунковому соку, утворюючи нітритну кислоту HNO<sub>2</sub>. Подальша взаємодія нітритної кислоти з вторинними амінами, які входять до складу їжі, призводить до утворення нітрозамінів.



Нітрозаміни — сильні мутагени. Вони високотоксичні, легко метаболізуються в організмі.

Копчена риба, консервовані м'ясні продукти, пиво і низка інших продуктів містять нітрозаміни.

Незважаючи на численні дослідження, так і не було встановлено: чи небезпечні для нашого здоров'я незначні кількості нітрозамінів.

Насамкінець — кілька непоганих новин. Вміст нітрозамінів у беконі можна значно зменшити додаванням аскорбінової кислоти до суміші речовин, що використовуються під час копчення. Оптимізація процесу пивоваріння дозволяє знизити рівень нітрозамінів, утворених в ході промислового виробництва пива.



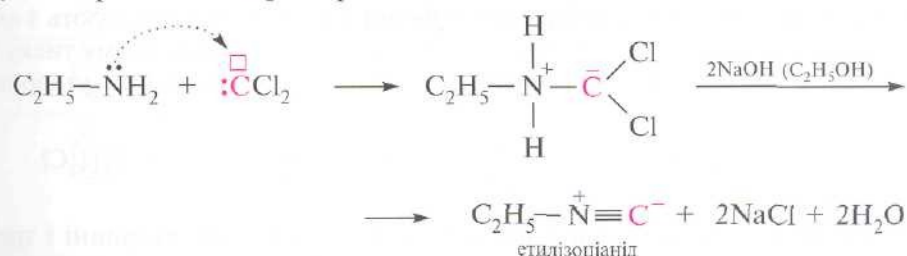
Ізоціаніди мають різкий неприємний нудотний запах. На цій властивості ґрунтується *використання ізонітрильної реакції в аналітичних цілях для якісного виявлення первинних амінів*.

Реакція перебігає за механізмом нуклеофільного заміщення.

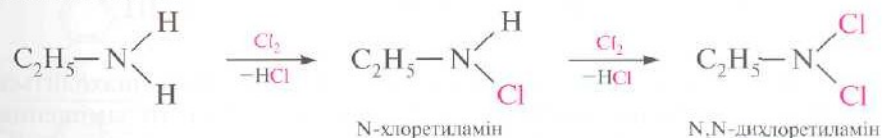
При взаємодії хлороформу з лугом утворюється як проміжний продукт *дихлорокарбен*:



Дихлорокарбен — двовалентний радикал, що має вакантну орбіталь, яка піддається атаці неподіленою парою електронів атома Нітрогену аміну. Продукт приєднання, який утворюється, відщеплює в присутності спиртового розчину луґу дві молекули хлороводню і перетворюється в ізоціанід:



**N-Галогенування.** При взаємодії первинних і вторинних алкіламінів з галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) або гіпогалогенітами ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaOBr}$ ) атоми Гідрогену аміногрупи заміщуються на атоми галогену і утворюються N-галогено- або N,N-дигалогенаміни:



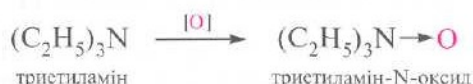
N-Галогеналкіламіни нестійкі сполуки.

#### ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАМІНІВ

Первинні алкіламіни при окисненні озоном утворюють з високим виходом нітроалкани:



Третинні алкіламіни при окисненні гідрогену пероксидом або пероксикислотами  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$  утворюють N-оксиди амінів:



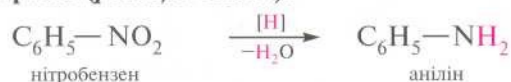
При окисненні в більш жорстких умовах первинні, вторинні і третинні алкіламіни утворюють альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

## 20.3. АРИЛАМІНИ

*Арилами́нами* називають похідні амоніаку, у молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені залишками ароматичних вуглеводнів.

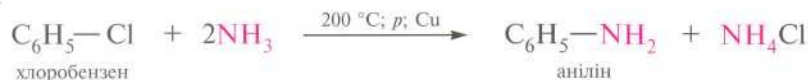
## 20.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Відновлення нітроаренів (реакція Зініна):

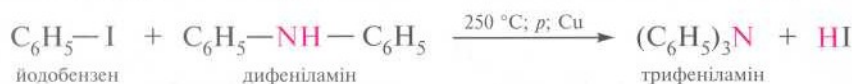
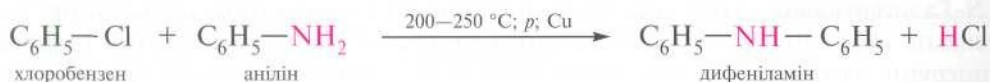


Як відновники використовують метали (Fe, Zn, Sn) у середовищі хлоридної кислоти, натрій сульфід, водень у присутності каталізатора тощо. Залежно від рН реакційного середовища процес відновлення супроводжується утворенням різних проміжних продуктів (див. с. 275).

**Взаємодія галогенаренів з амоніаком і амінами.** Галогенарени реагують з амоніаком, первинними і вторинними амінами за жорстких умов (високому тиску і температурі, за присутності каталізатора). При взаємодії з амоніаком утворюються первинні арилами́ни:



При взаємодії галогенаренів з арилами́нами утворюються вторинні і третинні арилами́ни:



Якщо в *орто*- або *пара*-положенні молекули галогенарену знаходиться електроноакцепторний замісник ( $\text{—NO}_2$ ,  $\text{—CN}$ ,  $\text{—COR}$  тощо), то заміщення атома галогену здійснюється значно легше (див. с. 262).

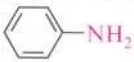
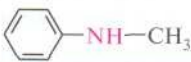
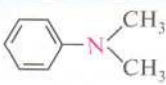
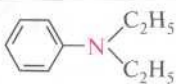
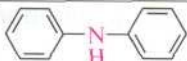
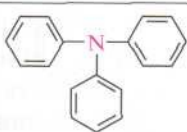
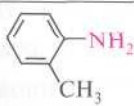
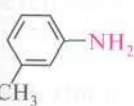

**Алкілювання первинних арилами́нів.** Цей метод дозволяє одержати змішані N-алкіл- і N,N-діалкілариламіни. Як алкілюючі реагенти найчастіше використовують галогеналкани або спирти в присутності кислот. У процесі реакції утворюється суміш вторинного і третинного амінів:



## 20.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов арилами́ни — це безбарвні висококиплячі рідини або тверді кристалічні речовини зі слабким неприємним запахом (табл. 20.2). Вони малорозчинні у воді, сильнотоксичні, окиснюються киснем повітря, через що при зберіганні набувають жовтого забарвлення.

Фізичні характеристики ариламінів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
	Анілін	-6	184
	N-Метиланілін	-57	196
	N,N-Диметиланілін	2,5	194
	N,N-Діетиланілін	-21,3	217
	Дифеніламін	54	302
	Трифеніламін	127	365
	o-Толуїдин	-24	200
	m-Толуїдин	-32	203
	p-Толуїдин	45	200

### 20.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

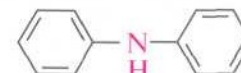
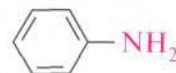
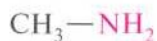
Для ариламінів характерні реакції за участі аміногрупи і реакції за участі атомів Карбону ароматичного ядра.

#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ АМІНОГРУПИ

Ариламіни по атому Нітрогену вступають практично в усі реакції, розглянуті раніше для алкіламінів, проте перебіг деяких з них має свої особливості.

**Основність.** За рахунок наявності неподіленої пари електронів на атомі Нітрогену ариламіни, як і алкіламіни, виявляють основні властивості. Однак основність ариламінів значно нижча за основність алкіламінів:

Основа

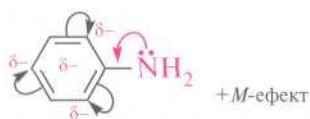


$pK_{\text{BH}^+}$

10,6

4,6

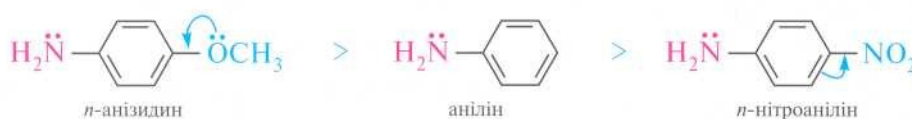
0,78



Значне зниження основності ариламінів порівняно з алкіламінами зумовлено кон'югацією неподіленої пари електронів атома Нітрогену з  $\pi$ -електронною системою ароматичного ядра.

Завдяки кон'югації неподілена пара електронів частково делокалізується по ароматичному ядру, і тому вона стає менш доступною для координації з протоном.

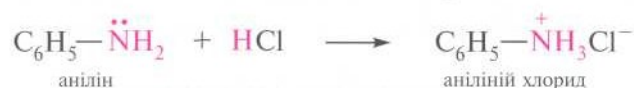
На основність ариламінів істотно впливають замісники в бензеновому кільці. Електронодонорні замісники збільшують основність, а електроноакцепторні — зменшують її. Анілін сильніша основа, ніж *n*-нітроанілін, але слабша, ніж *n*-анізидин:



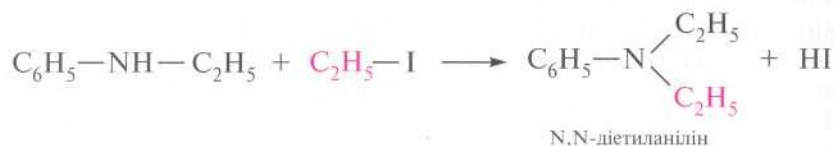
Основність ариламінів значно знижується при переході від первинних до третинних:



Завдяки електроноакцепторним властивостям трьох бензенових кілець трифеніламін практично не має основних властивостей. Будучи слабкими основами, ариламіни утворюють солі лише із сильними мінеральними кислотами:

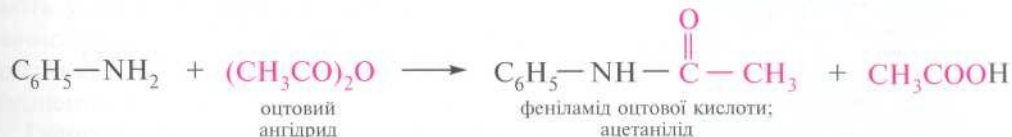


**Реакція алкілювання.** Подібно до алкіламінів, первинні і вторинні ариламіни реагують з галогеналканами, утворюючи *N*-алкіл- і *N,N*-діалкілариламіни. Через зниження нуклеофільних властивостей атома Нітрогену алкілювання ариламінів відбувається важче порівняно з алкіламінами:

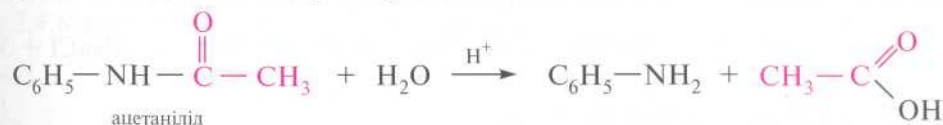


Реакцію алкілювання використовують для добування змішаних амінів.

**Реакція ацилювання.** При дії на первинні і вторинні арилами́ни галогенангідри́дів або ангідри́дів карбонових кислот атоми Гідрогену аміногрупи заміщуються на ацильні залишки  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ . У результаті реакції утворюються заміщені аміді карбонових кислот. N-Ацильні похідні аніліну та його гомологів називають *анілідами*:



Колись ацетанілід за назвою «антифебрин» (від лат. *anti* — проти і *febris* — гарячка, пропасниця) використовувався в медицині як жарознижуючий засіб. Аміді карбонових кислот легко гідролізуються в кислому або лужному середовищі з утворенням вихідного аміну і карбонової кислоти:

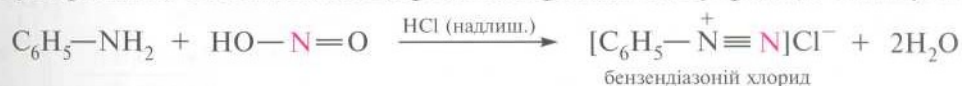


На цій властивості амідів карбонових кислот ґрунтується використання реакції ацилювання амінів для тимчасового захисту аміногрупи від окиснення та інших реакцій, якщо вони небажані.

У N-ацильних похідних ароматичних амінів неподілена пара електронів атома Нітрогену знаходиться в сполученні не тільки з  $\pi$ -електронною системою бензенного ядра, але і з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку карбонільної групи  $\text{C}=\text{O}$ , що призводить до значного зниження порівняно з амінами її електронодонорних властивостей відносно бензенного кільця:

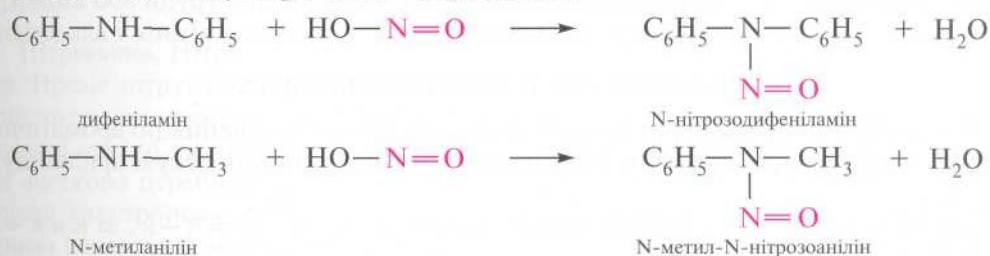


**Взаємодія з нітритною кислотою.** Первинні, вторинні і третинні ароматичні аміни при взаємодії з нітритною кислотою утворюють різні продукти. При дії нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни в присутності сильної мінеральної кислоти утворюються солі діазонію. Ця реакція отримала назву «реакція діазотування».

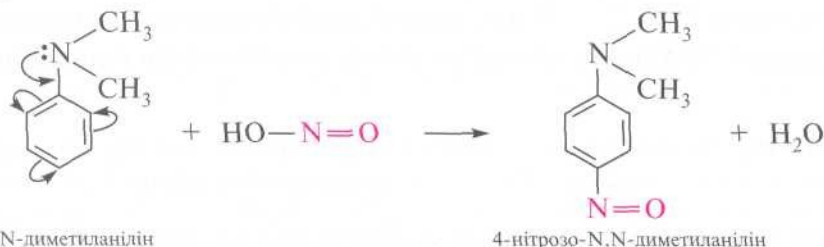


Про умови перебігу і механізм реакції діазотування див. на с. 304.

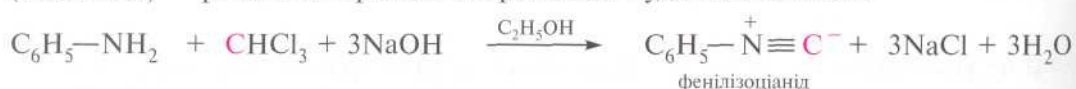
Вторинні арилами́ни і N-алкілариламі́ни при взаємодії з нітритною кислотою, так як і алкілами́ни, утворюють N-нітрозаміни:



Третинні N,N-діалкілариламіни під час дії нітритної кислоти піддаються нітрованню в *para*-положенні бензенового кільця, а якщо воно зайняте, то в *орто*-положенні:

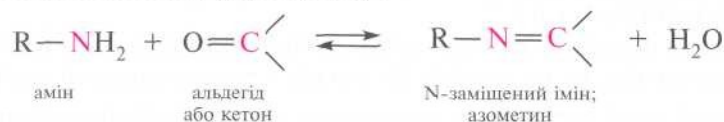


**Ізонітрильна реакція.** Аналогічно алкіламінам первинні ароматичні аміни при нагріванні з хлороформом і лугом у спиртовому середовищі утворюють ізонітрили (ізоціаніди) — речовини з різким неприємним нудотним запахом:



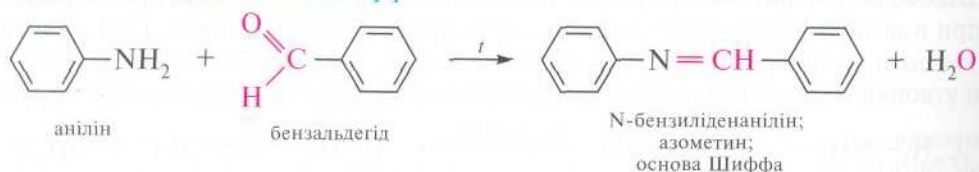
Про механізм реакції див. на с. 289.

**Утворення азометинів.** Первинні аміни при взаємодії з альдегідами і кетонами утворюють N-заміщені іміни (азометини)<sup>1</sup>.



Іміни, отримані на основі аліфатичних карбонільних сполук і аліфатичних амінів, зазвичай малостійкі і спонтанно полімеризуються. Іміни, синтезовані з ароматичних амінів або ароматичних оксисполук, відрізняються значною стабільністю.

Реакція первинних ароматичних амінів з ароматичними альдегідами була відкрита 1864 року італійським хіміком Хуго Йозефом Шиффом, тому продукти реакції називають *основами Шиффа*.



Під дією розведених кислот N-заміщені іміни гідролізуються з утворенням вихідного аміну і карбонільної сполуки.

Шиффові основи використовують у синтезі вторинних амінів, гетероциклічних сполук (похідних піридину, хіноліну), для захисту альдегідної групи або аміногрупи, а також в аналітичних цілях для ідентифікації первинних амінів і альдегідів.

#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ АРОМАТИЧНОГО ЯДРА

Для ариламінів характерні реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру, властиві ароматичним вуглеводням. Аміногрупа в молекулі ариламіну за

<sup>1</sup> До азометинів належать органічні сполуки загальної формули  $\text{R}'\text{—C}=\text{N—R}''$ , де R і R' = H, Alk, Ar; R'' = Alk, Ar.

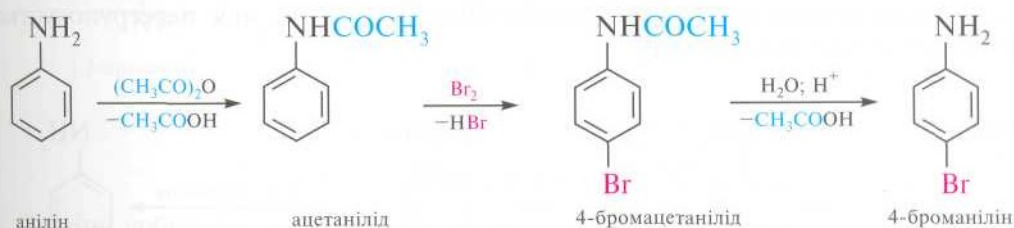
рахунок виявлення  $+M$ -ефекту виступає як сильний електронодонорний замісник для бензенового кільця і тим самим активізує його реакційну здатність у реакціях електрофільного заміщення. Тому арилами́ни вступають у реакції електрофільного заміщення значно легше, ніж бензен. Аміногрупа, будучи замісником I роду, направляє електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

**Галогенування.** Анілін легко реагує з галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) за відсутності каталізатора, утворюючи 2,4,6-тригалогенопохідні арилами́ни. Так, при обробці аніліну бромною водою практично з кількісним виходом утворюється осад 2,4,6-триброманіліну:



Хлор у водних розчинах окиснює анілін, тому хлорування з утворенням 2,4,6-трихлораніліну проводять дією хлору в неводних розчинниках.

При добуванні моногалогенозаміщених арилами́нів аміни спочатку переводять у *N*-ацильні похідні, які потім галогенують і гідролізують. *N*-Ацетиламіногрупа є замісником I роду, але її активуючий вплив на бензенове кільце значно менший, ніж аміногрупи, тому що неподілена пара електронів атома Нітрогену бере участь у кон'югації не тільки з  $\pi$ -електронною системою бензенового ядра, але і з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку карбонільної групи:

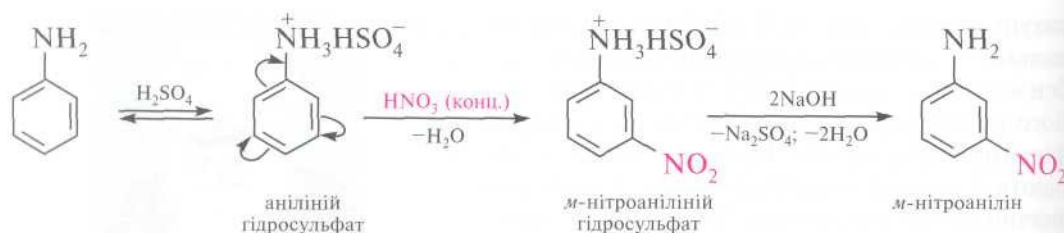


**Нітрування.** Нітрування арилами́нів на відміну від аренив має низку особливостей. Пряме нітрування ароматичних амінів концентрованою нітратною кислотою здійснити неможливо, тому що вони легко окиснюються. При використанні нітруючої суміші як нітруючого реагенту арилами́ни, поряд з окисними процесами, які частково перебігають, перетворюються в ариламонійні солі. Амонійна група, будучи електроноакцепторним замісником, утруднює нітрування і сприяє утворенню переважно *мета*-ізомеру:

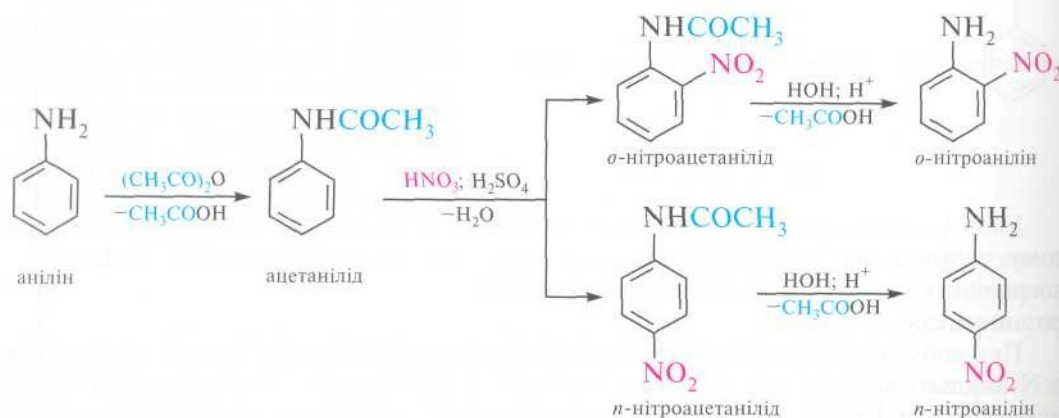


Хуго Йозеф ШИФФ  
(1834—1915)

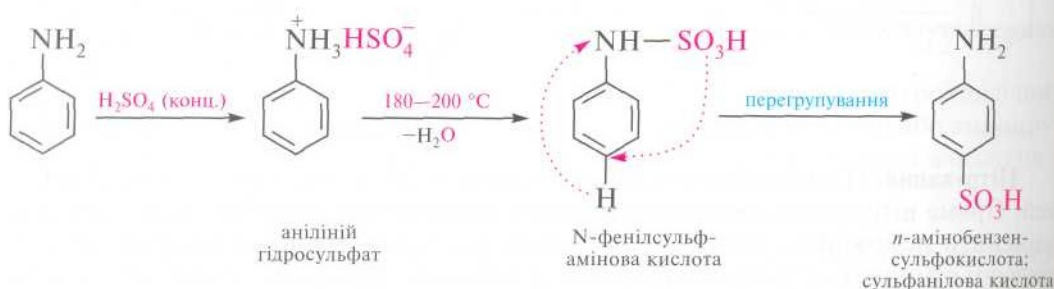
Італійський хімік. Основні наукові праці присвячені органічній хімії. Одержав (1857) тіонілхлорид. Відкрив (1864) продукти конденсації альдегідів з амінами, пізніше названі основами Шиффа. Запропонував (1866) якісну реакцію на альдегіди з фуксинсульфітною кислотою (реакція Шиффа), а також на фурфурол. Створив прилад для визначення азоту за способом, запропонованим (1830) Ж. Б. Дюма.



Для захисту аміногрупи від процесів окиснення і протонування по атому Нітрогену ароматичні аміни попередньо ацетилують. *N*-Ацетильні похідні, на відміну від амінів, дуже слабкі основи і навіть у сильноокислому середовищі реагують у непротонованій формі. Разом з тим *N*-ацетиламіногрупа зберігає електродонорні властивості та орієнтує нітрування в *орто*- і *пара*-положення. Співвідношення *орто*- і *пара*-ізомерів залежить від складу нітруючої суміші та умов проведення реакції. Після нітрування *N*-ацильні похідні гідролізують у кислому або лужному середовищі:



**Сульфонування.** При нагріванні аніліну з концентрованою сульфатною кислотою в середовищі висококиплячого розчинника утворюється *n*-амінобензенсульфокислота, яку частіше називають *сульфаніловою кислотою*. Реакція перебігає через стадію утворення *N*-фенілсульфамінової кислоти, яка перегрупується в *n*-амінобензенсульфокислоту:

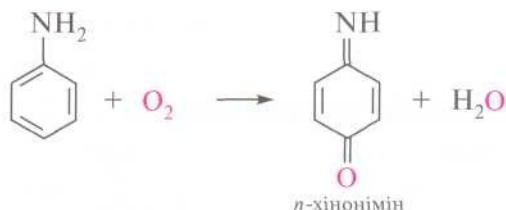


Сулфанілова кислота є структурним фрагментом великої групи лікарських препаратів — *сульфаніламідів* (див. с. 510)

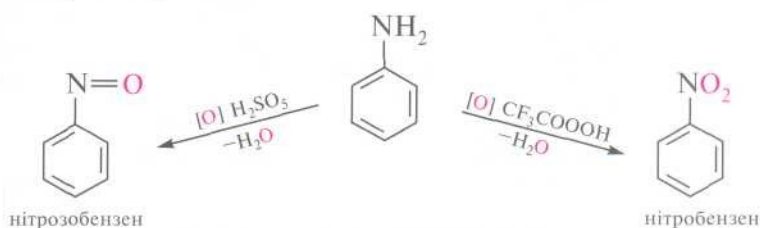


## ОКИСНЕННЯ АРИЛАМІНІВ

У присутності кисню повітря анілін окиснюється до *n*-хіноніміну, набуваючи при цьому бурого забарвлення:



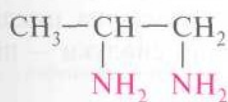
Під дією таких окисників, як монопероксисульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (кислота Каро) або гідроген пероксид в оцтовій кислоті, первинні ароматичні аміни окиснюються до нітросполук. При окисненні трифлуоропероксиоцтовою кислотою утворюються нітросполуки:



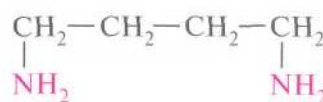
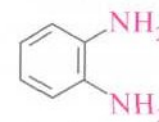
## 20.4. ДІАМІНИ

**Діамінами** називають сполуки, які містять у своєму складі дві аміногрупи, зв'язані з вуглеводневим радикалом.

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні та ароматичні діаміни<sup>1</sup>:



1,2-пропандіамін

1,4-бутандіамін;  
тетраметилендіамін<sup>1</sup>*o*-фенілендіамін

## 20.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

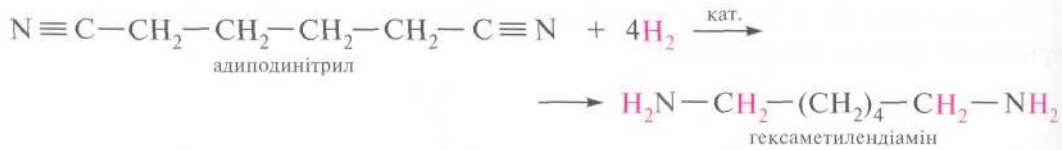
Діаміни добувають аналогічно моноамінам, використовуючи як вихідні речовини відповідні біфункціональні похідні.

**Амоноліз дигалогеналканів** (див. с. 282):

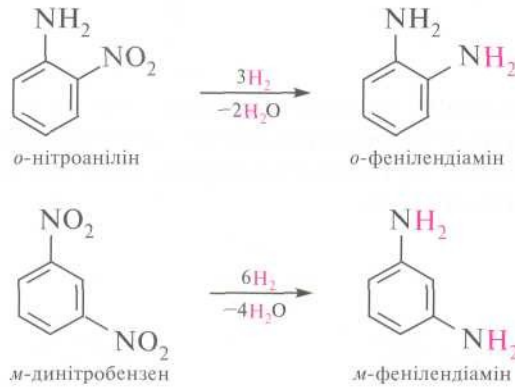


<sup>1</sup> Якщо аміногрупи розміщені на кінцях нерозгалуженого ланцюга, то в назві вказують кількість метиленових груп (використовуючи грецькі числівники), додаючи суфікс *-діамін*.

Відновлення динітрилів (див. с. 283):



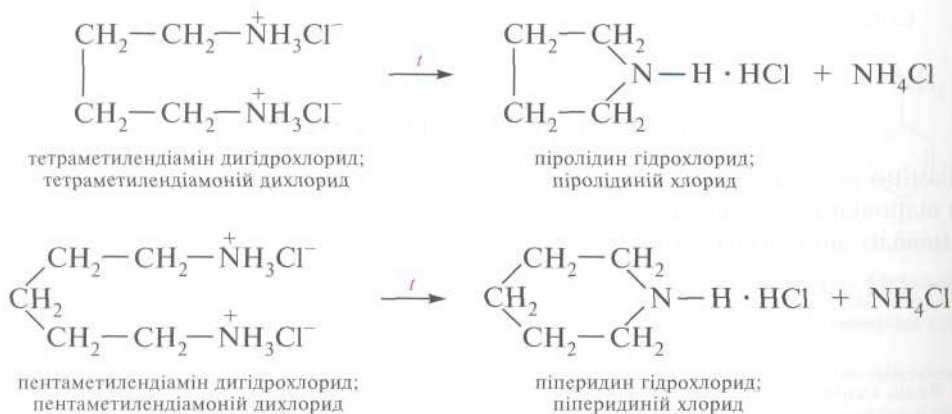
Відновлення нітроанілінів або динітробензенів (див. с. 274):



#### 20.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями діаміни подібні до моноамінів. Особливістю їх хімічної поведінки є лише те, що реакції можуть проходити по одній або двох аміногрупах. Так, діаміни утворюють солі з одним або двома еквівалентами кислот; за участі однієї або двох аміногруп вони вступають у реакції алкілювання, ацилювання тощо. Діаміни сильніші основи, ніж моноаміни, що пояснюється присутністю двох аміногруп.

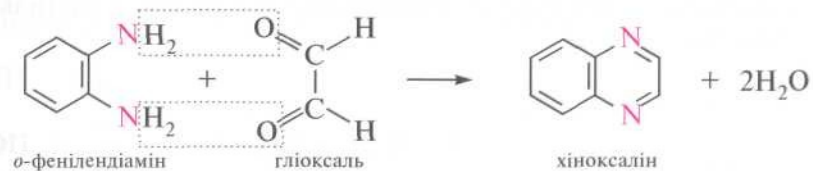
Для деяких діамінів характерні специфічні реакції, пов'язані з утворенням гетероциклічних структур. При нагріванні хлороводневих солей тетраметилендіаміну і пентаметилендіаміну відбувається їх внутрішньомолекулярна циклізація і утворюються відповідно п'яти- і шестичленні гетероциклічні сполуки — піролідин і піперидин:



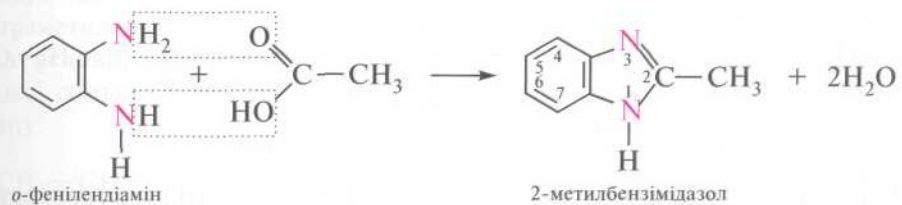
Хлорводнева сіль етилендіаміну в цих умовах вступає в реакцію міжмолекулярної циклізації, утворюючи гетероцикл — піперазин:



*o*-Фенілендіамін вступає в реакції конденсації з  $\alpha$ -діальдегідами, дикетонами, альдегідо- і кетокислотами, а також карбоновими кислотами, утворюючи гетероциклічні продукти. Так, при конденсації *o*-фенілендіаміну з гліюксалем утворюється хіноксалін:



У процесі конденсації з карбоновими кислотами утворюються похідні бенз-імідазолу:



## 20.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ АМІНІВ

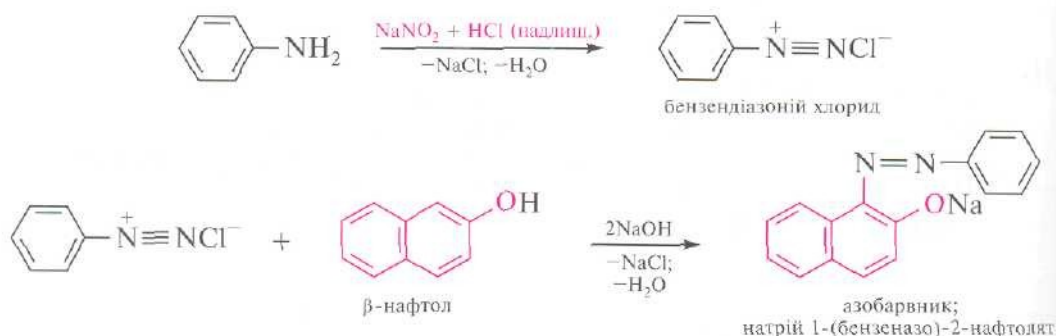
### 20.5.1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

Первинні аліфатичні та ароматичні аміни можна виявити за допомогою ізонітрильної реакції (див. с. 288) за характерним неприємним запахом ізонітрilів, які утворюються:



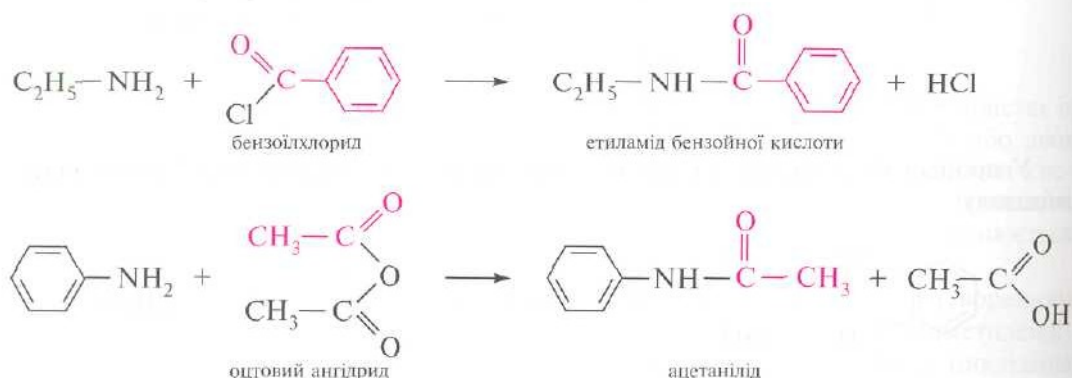
Для виявлення первинних ароматичних амінів використовують реакцію діазотування (див. с. 304) з подальшою конденсацією солі діазонію, яка утворилася,

з  $\beta$ -нафтолом (див. реакцію азосполучення, с. 309). Спостерігають появу оранжево-червоного кольору азобарвника:



Первинні, вторинні і третинні аміни аліфатичного та ароматичного рядів можна відрізнити один від одного реакцією з нітритною кислотою (див. с. 287 і 293).

Ідентифікацію первинних і вторинних амінів часто здійснюють через утворення N-ацильних похідних. Причому для характеристики аліфатичних амінів звичайно одержують N-бензоїльні похідні, для ароматичних — N-ацетильні. Бензоїльні похідні легко утворюються при обробці амінів бензоїлхлоридом, а ацетильні — дією оцтового ангідриду:



N-Ацильні похідні амінів — це кристалічні речовини з чіткими температурами плавлення.

### 20.5.2. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ

У ІЧ-спектрах амінів спостерігаються смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями зв'язку C—N. В аліфатичних амінах  $\nu_{\text{C-N}}$  виявляються в ділянці  $1230\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ , в ароматичних —  $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ . ІЧ-Сpektри первинних і вторинних амінів мають смуги поглинання в ділянці  $3550\text{--}3320\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням зв'язку N—H. У первинних амінів у цій ділянці дві смуги поглинання, а у вторинних — одна. Утворення міжмолекулярних водневих зв'язків призводить до зміщення смуг поглинання зв'язку N—H в ділянці  $3330\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ .

Метод УФ-спектроскопії застосовується в основному для ідентифікації арил-амінів. Аліфатичні аміни поглинають УФ-випромінювання в далекій ультрафіоле-

товій ділянці, яка малодоступна для вимірювання. Наявність у молекулі ариламіну аміногрупи, зв'язаної з бензеновим ядром, призводить до значного зміщення смуги бензенового поглинання в довгохвильову ділянку і збільшення її інтенсивності.

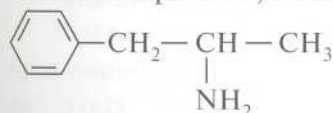
Так, в УФ-спектрі аніліну бензенова смуга виявляється при  $\lambda_{\max} = 280 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1430$ ).

У ПМР-спектрах первинних і вторинних амінів спостерігається широкий нерозщеплений сигнал в зоні  $0,5\text{--}4,7 \text{ млн}^{-1}$ , що відповідає протонам груп  $\text{—NH}_2$  і  $\text{>NH}$ .

## 20.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

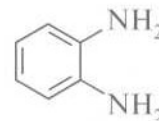
**Метиламін**  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ . Газ з гострим запахом, що нагадує запах амоніаку, добре розчиняється у воді. Насичений водний розчин містить 35—40% метиламіну. Метиламін використовується у виробництві лікарських засобів, барвників, інсектицидів, фунгіцидів тощо.

**Анілін**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Безбарвна рідина зі своєрідним запахом (т. кип.  $184,4^\circ\text{C}$ ), легко окиснюється киснем повітря, набуваючи червонясто-бурого забарвлення. Анілін отруйний. Виробляється у великих кількостях, широко використовується в синтезі барвників, пластмас, лікарських препаратів, фотоматеріалів тощо.

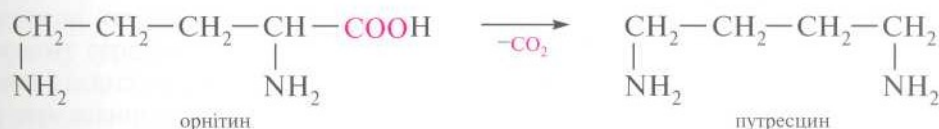


**Фенамін** (1-феніл-2-пропанамін). Біла кристалічна речовина, малорозчинна у воді. Використовується в медицині як стимулятор центральної нервової системи.

**o-Фенілендіамін**. Безбарвна кристалічна речовина, темніє на повітрі (т. пл.  $102\text{--}104^\circ\text{C}$ ), добре розчинний у воді. Широко використовується у виробництві лікарських препаратів (дибазол і под.), барвників, пестицидів.



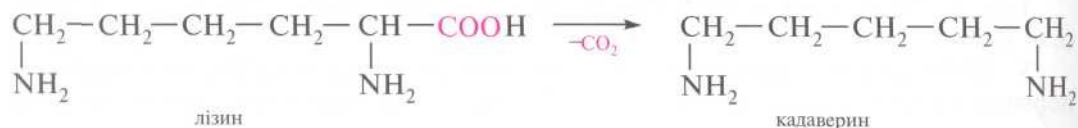
**Тетраметилендіамін** (путресцин)  $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ . Кристалічна речовина (т. пл.  $27\text{--}28^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді. Утворюється в процесі гниття білків при ферментативному декарбоксилюванні амінокислоти орнітину:



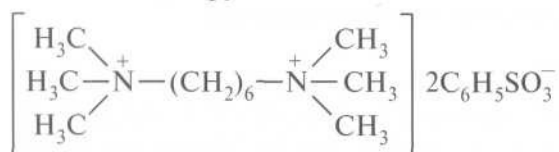
Путресцин має неприємний запах. Він також утворюється при гнилісному розкладанні трупів, через що його відносять до групи *птомаїнів* (трупних отрут). В організмі людини путресцин використовується для синтезу біологічно активних поліамінів — *спермідину* і *сперміну*, які беруть участь у регуляції біосинтезу нуклеїнових кислот і білків:



**Пентаметилендіамін** (кадаверин)  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . Рідина (т. кип.  $178^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді. Утворюється в процесі гниття білків при ферментативному декарбоксілюванні амінокислоти лізину:



Кадаверин, як і путресцин, утворюється при гнилісному розкладанні трупів і належить до групи птомаїнів.



**Бензогексоній** ([1,6-*bis*-(N-триметиламоній)-гександибензенсульфонат], або N,N'-гексаметил-1,6-гексаметилендіамоній дибензенсульфонат). Біла кристалічна речовина (т. пл.  $196-202^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді. Використовується в медицині як гангліоблокуючий і гіпотензивний засіб.

## ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ

### 21.1. ДІАЗОСПОЛУКИ

*Діазосполуками називають органічні сполуки, які містять у своїй структурі угруповання з двох атомів Нітрогену, зв'язане з вуглеводневим радикалом і залишком мінеральної кислоти.*

Загальна формула діазосполук  $RN_2X$ ,

де R — вуглеводневий радикал;

X — залишок мінеральної кислоти ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SO_3H^-$ ,  $SH^-$  тощо).

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють *аліфатичні* та *ароматичні діазосполуки*. У цій главі розглянуто ароматичні діазосполуки, що мають велике практичне значення в синтезі барвників, лікарських препаратів, у фармацевтичному аналізі і т. д.

Загальна формула ароматичних діазосполук  $Ar-N_2X$ .

Залежно від природи кислотного залишку (аніона) зв'язок між  $Ar-N_2$  і X може бути іонним або ковалентним. Якщо X — залишок сильної мінеральної кислоти ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $NO_3^-$  тощо), то діазосполуки мають іонну будову і їх називають *солями діазонію*  $Ar-N \equiv N^+X^-$ . Якщо ж X — залишок слабкої мінеральної кислоти ( $CN^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $SH^-$  і под.), діазосполуки мають ковалентну будову  $Ar-N=N-X$ .

Діазосполуки загальної формули  $Ar-N=N-O^-M^+$ , де M — метал, отримали назву «*діазотати*». У розчині зазначені форми діазосполук, залежно від рН середовища, можуть перетворюватися одна в одну. У кислому середовищі діазосполуки існують у формі солей діазонію, у середовищі, близькому до нейтрального, мають ковалентну будову, а в лужному середовищі знаходяться у формі діазотатів. Так, при дії на сіль діазонію водним розчином натрій гідроксиду в нейтральному середовищі утворюється діазосполука ковалентної будови (діазогідроксид), яка у лужному середовищі перетворюється в діазотат. І навпаки, під дією хлоридної кислоти діазотат у нейтральному середовищі переходить у діазогідроксид, а в кислому середовищі утворює сіль діазонію:



#### 21.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

За *номенклатурними правилами IUPAC* назви ароматичних діазосполук утворюють шляхом додавання до назви вихідного вуглеводню суфікса *-діазо-*, а назви солей діазонію — додаванням закінчення *-діазоній* з подальшою вказівкою аніона:

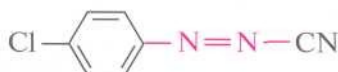


Йоганн Петер ГРИСС  
(1829–1888)

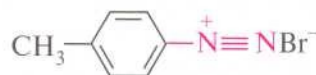
Німецький хімік-органік. Основні наукові праці належать до хімії нітрогеновмісних органічних сполук. Уперше одержав (1857) діазосполуки і запропонував термін «діаза». Відкрив реакцію діазотування ароматичних амінів нітритною кислотою в середовищі мінеральної кислоти. Запропонував (1864) спосіб відновлення діазосполук. Одержав (1864) новий тип барвників — азобарвники. Відкрив барвники, що використовуються для фарбування бавовни.



бензендіазогідроксид;  
діазогідрат



4-хлоробензендіазоціанід

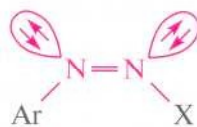


4-метилбензендіазоній бромід

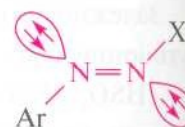


натрій бензендіазотат

Ковалентно побудовані діазосполуки можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів — *син*-(*цис*-) і *анти*-(*транс*-), з яких більш стійкою є *анти*-форма (див. с. 84):



*син*-діазосполука



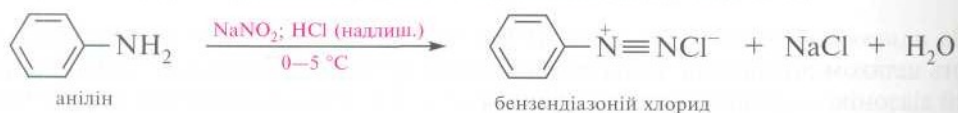
*анти*-діазосполука

### 21.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЮ

**Реакція діазотування.** Реакція, відкрита 1858 року німецьким хіміком Йоганном Петером Гриссом, ґрунтується на взаємодії первинних ароматичних амінів з нітритною кислотою в середовищі сильної мінеральної кислоти, найчастіше хлоридної або сульфатної. Оскільки сама нітритна кислота надто нестійка, зазвичай на практиці ароматичний амін обробляють розчином солі нітритної кислоти ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) у присутності сильної мінеральної кислоти, причому на 1 моль аміну використовують не менше 2,5 моль мінеральної кислоти: 1 моль — на одержання нітритної кислоти, один — на утворення солі діазонію, а надлишок кислоти необхідний для створення кислого середовища. Мінеральна кислота бере також участь у розчиненні ароматичного аміну, однак у реакцію діазотування вступає не сіль аміну, а вільний амін, який у невеликій кількості знаходиться в рівновазі з нею:



Реакція діазотування екзотермічна. Оскільки солі діазонію при нагріванні легко розкладаються, діазотування проводять при температурі  $0\dots-5^\circ\text{C}$ :





**Механізм реакції.** При взаємодії натрій нітриту з мінеральною кислотою утворюється нітритна кислота, яка в кислому середовищі утворює кілька діазотуючих агентів — протоновану нітритну кислоту  $\text{H}-\overset{+}{\text{O}}(\text{H})-\text{N}=\text{O}$ , нітрозоній-катион  $\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$  і нітроген(III) оксид  $\text{N}_2\text{O}_3$ :

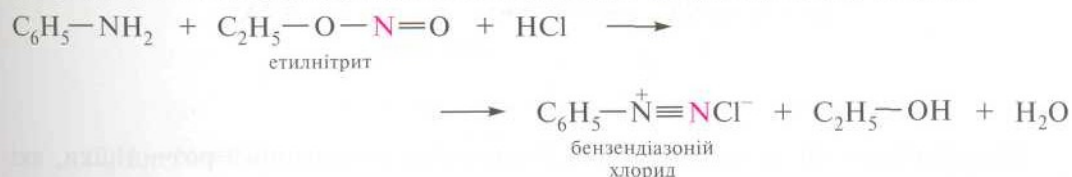


Найактивнішим серед утворених діазотуючих агентів є нітрозоній-катион. Спочатку він атакує атом Нітрогену ароматичного аміну з утворенням N-нітрозаміну, який у кислому середовищі легко переходить у свою таутомерну форму — діазогідроксид. Потім діазогідроксид у кислому середовищі перетворюється в сіль діазонію:



Унаслідок реакції одержують водні розчини солей діазонію, які безпосередньо використовують для подальших реакцій.

**Взаємодія первинних ароматичних амінів з алкілнітритами.** При дії на первинні ароматичні аміни естерів нітритної кислоти в присутності мінеральної кислоти в середовищі етанолу утворюються солі діазонію в кристалічному вигляді:



Використання солей діазонію в кристалічній формі обмежене через їх високу вибухонебезпечність.

### 21.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

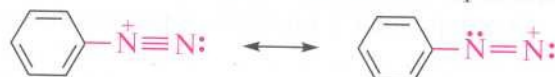
Солі діазонію — безбарвні кристалічні речовини, легко розчиняються у воді. Вони нестабільні, при нагріванні і механічній дії розкладаються з вибухом. Тому в реакціях зазвичай використовують їх свіжоприготовані водні розчини.

## 21.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність солей діазонію зумовлена наявністю в їх структурі діазокатіона. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що атоми Нітрогену в діазокатіоні розміщені лінійно в площині бензенового кільця. Зв'язок між атомами Нітрогену за довжиною відповідає потрійному (0,11 нм). Це свідчить про те, що обидва атоми Нітрогену перебувають у стані *sp*-гібридизації. При цьому один з них містить позитивний заряд, а інший — має неподілену пару електронів (формула I). Позитивний заряд катіона делокалізований в основному між атомами Нітрогену та лише частково за рахунок  $\pi$ -електронної системи бензенового кільця (формула II):



У результаті делокалізації кожний з атомів Нітрогену набуває часткового позитивного заряду, що можна зобразити за допомогою резонансних структур:



Реакції за участі солей діазонію можна умовно розділити на дві групи: з виділенням азоту і без виділення азоту.

## РЕАКЦІЇ З ВИДІЛЕННЯМ АЗОТУ

Реакції солей діазонію з виділенням азоту супроводжуються розривом зв'язку C—N у діазокатіоні і заміщенням діазогрупи на інші атоми або групи атомів. Залежно від способу розриву зв'язку C—N заміщення діазогрупи може відбуватися за механізмом  $S_N1$  або  $S_R$ .

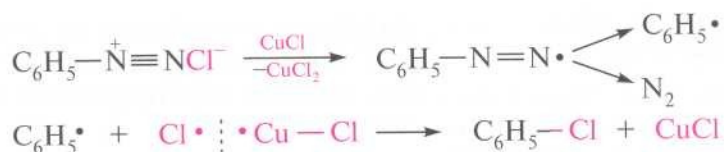
Механізм  $S_N1$  — це двостадійний процес. На першій, повільній, стадії відбувається гетеролітичний розрив зв'язку C—N у діазокатіоні з утворенням дуже нестійкого арил-катіону і молекули азоту. На другій стадії арил-катіон швидко взаємодіє з нуклеофілом, утворюючи продукт заміщення:



Перебігу реакцій за механізмом  $S_N1$  сприяють нагрівання і розчинники, які мають високу сольватуючу здатність.

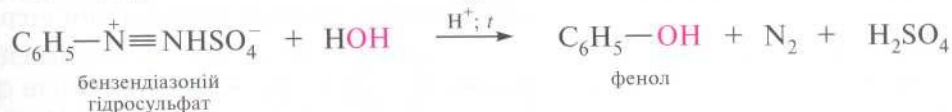
Заміщення діазогрупи за радикальним механізмом відбувається в присутності каталізатора — солей Купруму(I) або порошкоподібної міді. Останні здатні виступати як донор електронів.

На першій стадії реакції іон  $\text{Cu}^+$  віддає один електрон діазокатіону, перетворюючись в іон  $\text{Cu}^{2+}$ . При цьому в діазокатіоні відбувається гомолітичний розрив зв'язку C—N з утворенням арильного радикала і молекули азоту. На другій стадії арильний радикал відриває атом галогену від купрум(II) галогеніду, регенеруючи тим самим купрум(I) галогенід:



Реакції солей діазонію з виділенням азоту дозволяють ввести в ароматичне ядро різні замісники: —ОН, —F, —Cl, —Br, —I, —C≡N, —NO<sub>2</sub>, —OR тощо.

**Заміщення діазогрупи на гідроксильну групу.** Для заміщення діазогрупи на гідроксильну групу підкислені водні розчини солей діазонію піддають кип'ятінню. При цьому виділяється азот і утворюються феноли. Реакцію можна проводити з розчинами будь-яких солей, але краще з цією метою використовувати гідросульфати. Взаємодія відбувається за механізмом S<sub>N</sub>1:

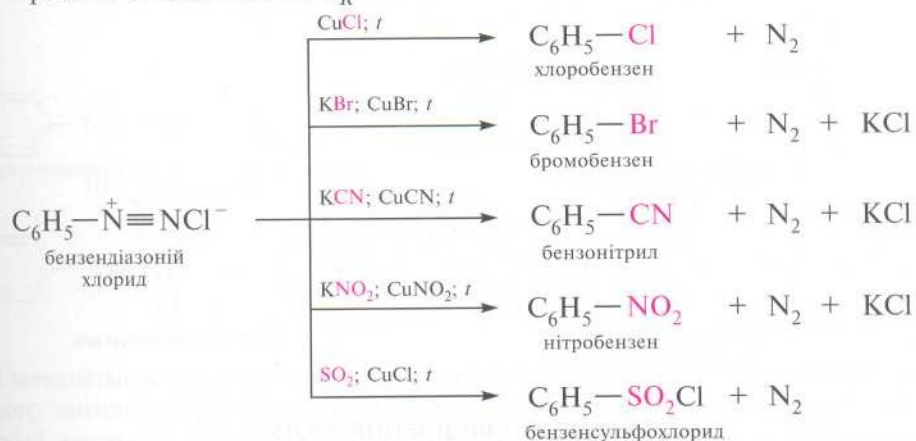


Щоб запобігти реакції азосполучення (див. с. 309) між сіллю діазонію і фенолом, який утворюється, зазвичай розчин солі діазонію додають поступово до киплячої розведеної сульфатної кислоти H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Заміщення діазогрупи на атом Йоду.** При нагріванні розчинів солей діазонію з розчином натрій або калій йодиду діазогрупа заміщується на атом Йоду. Реакція — один з найзручніших методів уведення йоду в ароматичне ядро:



**Заміщення діазогрупи, каталізоване солями Купруму(I) (реакція Зандмейера).** При каталітичній дії солей Купруму(I) діазогрупа може бути заміщена на атоми Хлору, Броду, нітрогрупу, ціаногрупу, хлоросульфонільну групу —SO<sub>2</sub>Cl тощо. Реакція названа на честь швейцарського хіміка Траугота Зандмейера, який 1884 року із солей діазонію в присутності солей Купруму(I) одержав хлор- і бромарени. Реакція перебігає за механізмом S<sub>R</sub>:

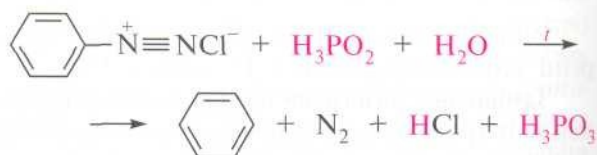


**Заміщення діазогрупи на атом Гідрогену.** При нагріванні солей діазонію з відновлюючими агентами (гіпофосфітна кислота H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, формальдегід, спирти тощо)

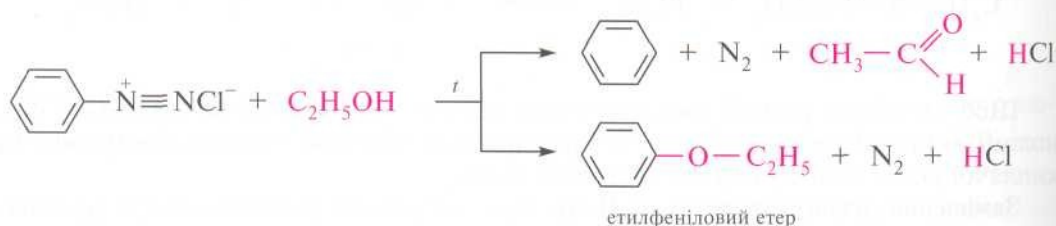
### Траугот ЗАНДМЕЙЄР (1854—1922)

Швейцарський хімік. Один з піонерів створення промисловості синтетичних барвників. Відкрив (1884) реакцію заміни діазогрупи в ароматичних або гетероароматичних сполуках на атом галогену шляхом розкладання солі діazonію в присутності галогенідів купруму(I) (реакція Зандмейєра). Запропонував новий спосіб одержання ізатину (взаємодією аміну з хлоралем і гідроксиламіном).

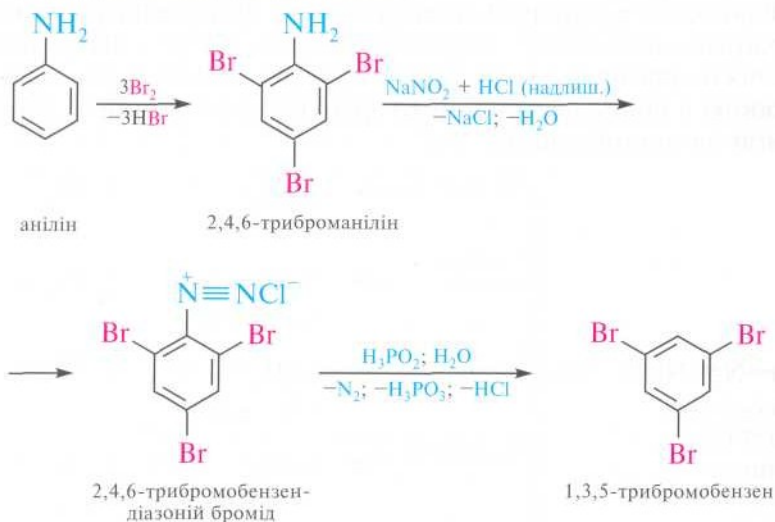
діазогрупа заміщується на атом Гідрогену. Унаслідок вільнорадикального заміщення сіль діazonію перетворюється на ароматичний вуглеводень:



При використанні як відновника спиртів поряд з відновленням солі діazonію відбувається побічна реакція з утворенням етерів:



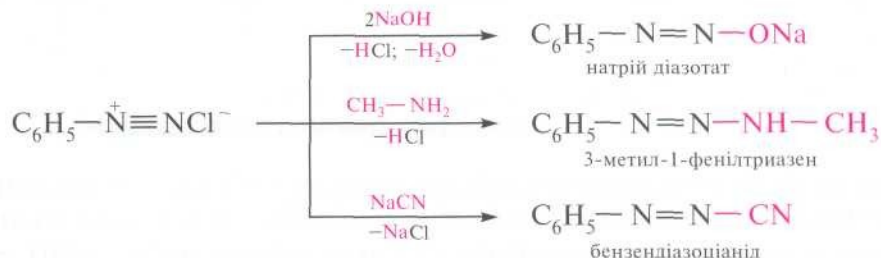
Реакція заміщення діазогрупи на атом Гідрогену застосовується в органічному синтезі як непрямий метод видалення аміногрупи з ароматичного ядра після її використання для необхідної орієнтації заміщення. Таку сполуку, як 1,3,5-трибромобензен, неможливо добути прямим бромуванням бензену. Однак її легко можна одержати з аніліну через утворення 2,4,6-триброманіліну з подальшим діазотуванням і відновленням солі діazonію:



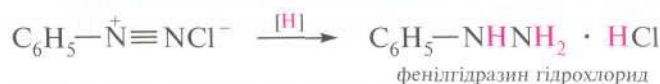
#### РЕАКЦІЇ БЕЗ ВИДІЛЕННЯ АЗОТУ

**Утворення діазопохідних.** Солі діazonію, будучи електрофільними реагентами, вступають у реакції з різними нуклеофільними реагентами з утворенням діазопо-

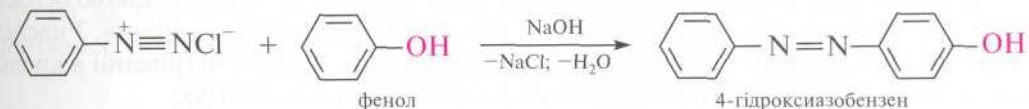
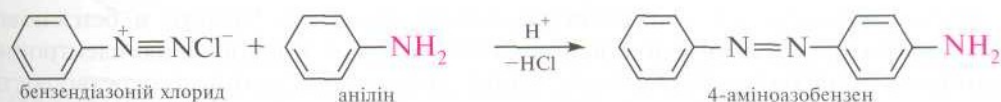
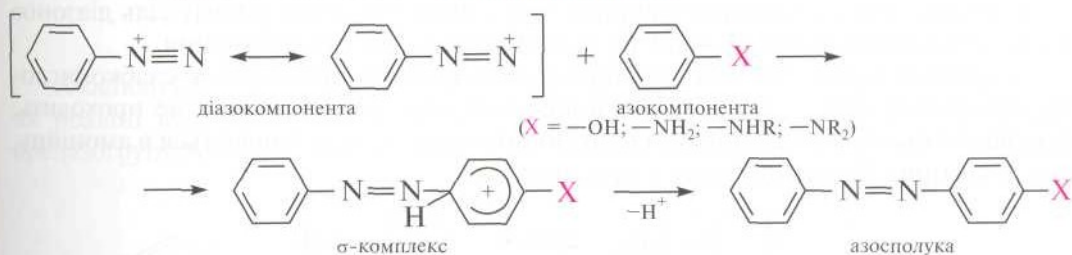
хідних. Так, при додаванні до розчину солі діазонію лугів утворюються діазотати. З первинними і вторинними амінами в слабколужному і нейтральному середовищах солі діазонію утворюють діазоаміносполуки (*триазени*). При дії на солі діазонію ціанідами лужних металів утворюються діазоціаніди:



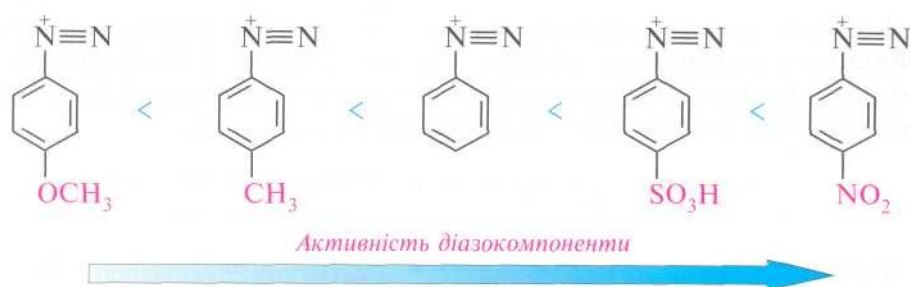
**Відновлення солей діазонію.** При відновленні солей діазонію в м'яких умовах (дією станум(II) хлориду в хлоридній кислоті, цинкового пилу в оцтовій кислоті, натрій сульфїту тощо) утворюються арилгідразини:



**Реакція азосполучення.** Солі діазонію реагують з фенолами в слабколужному середовищі та ароматичними амінами в слабкокислому середовищі, утворюючи азосполуки загальної формули  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ . Ця реакція одержала назву «*реакція азосполучення*». Сіль діазонію в реакції азосполучення називають *діазокомпонентою*, а фенол або ароматичний амін — *азокомпонентою*.



За механізмом взаємодії реакція азосполучення належить до реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду. Атакуючим електрофільним реагентом у реакції виступає діазокатіон. Активність діазокомпоненти в реакціях  $S_E$  залежить від природи замісників в ароматичному ядрі (особливо в *орто*- і *пара*-положенні).



Оскільки діазокатіон відносно слабкий електрофіл, він здатний реагувати тільки з дуже реакційноздатними ароматичними сполуками. До них належать сполуки, що містять в ароматичному ядрі сильні електронодонорні групи:  $-\text{OH}$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$ ,  $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ . Зазначені замісники за рахунок виявлення  $+M$ -ефекту збільшують електронну густину у бензеновому ядрі і тим самим активують його в реакціях  $S_E$ . Заміщення йде головним чином у *para*-положення відносно активуючої групи, якщо ж це положення зайняте, відбувається *ortho*-заміщення.

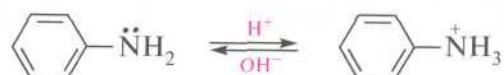
Великий вплив на перебіг реакції азосполучення має рН реакційного середовища.

Реакцію з фенолами проводять у слабколужному середовищі, де вони перетворюються в більш реакційноздатні феноляти, оскільки група  $-\text{O}^-$  має значніші електронодонорні властивості, ніж група  $-\text{OH}$ :



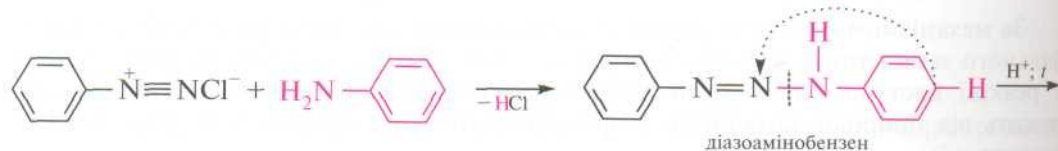
Сильнолужне середовище неприпустиме, тому що в цих умовах сіль діазонію перетворюється в діазотат, який не вступає в реакцію азосполучення.

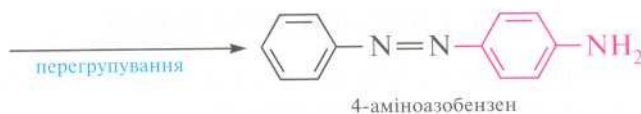
З ароматичними амінами реакцію азосполучення проводять у слабкокислому середовищі (рН = 5...7). У сильнокислому середовищі реакція не проходить, оскільки в цьому разі аміногрупа практично повністю перетворюється в амонійну, яка дезактивує бензенове ядро в реакціях  $S_E$ :



Катіон діазонію, будучи електрофільним реагентом, атакує в бензеновому кільці ароматичного аміну або фенолу атом Карбону з найбільшою електронною густиною, утворюючи  $\sigma$ -комплекс, який відщеплює протон і перетворюється в азосполуку (див. механізм, с. 309).

У випадку первинних і вторинних ароматичних амінів поряд з атакою бензенового кільця діазокатіон конкурентно атакує атом Нітрогену аміногрупи. Унаслідок цієї атаки утворюються *діазааміносполуки (триазени)*, які при нагріванні в кислому середовищі піддаються перегрупуванню з утворенням азосполук:





Використовуючи в реакції азосполучення різні діазо- і азоскладові, можна одержати велику кількість азосполук. З огляду на те що всі азосполуки забарвлені речовини, реакція азосполучення широко застосовується у фармацевтичному аналізі для підтвердження тотожності лікарських препаратів, що містять у своєму складі первинну ароматичну аміногрупу.

### 21.2. АЗОСПОЛУКИ

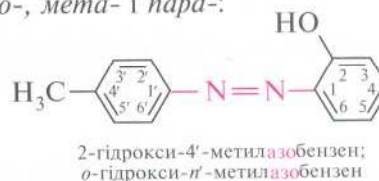
*Азосполуками називають органічні сполуки, які містять у своєму складі угруповання —N=N— (азогрупу), зв'язане з двома вуглеводневими радикалами.*

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють *алифатичні* і *ароматичні азосполуки*. Найважливіше значення мають ароматичні азосполуки.

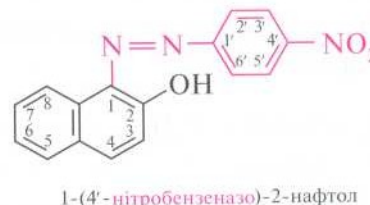
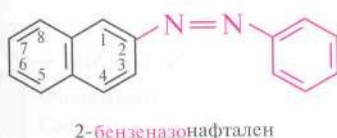
Загальна формула ароматичних азосполук



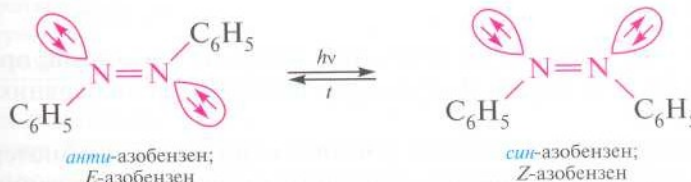
Назви азосполук з однаковими вуглеводневими радикалами складають з префікса *азо-* і назви вуглеводню. Положення замісників у вуглеводневих радикалах позначають цифрами або локантами *орто-*, *мета-* і *пара-*:



Азосполуки з різними вуглеводневими радикалами при азогрупі розглядають як похідні вуглеводню з більш складною структурою, що містить як замісник ареназогрупу Ar—N=N—:



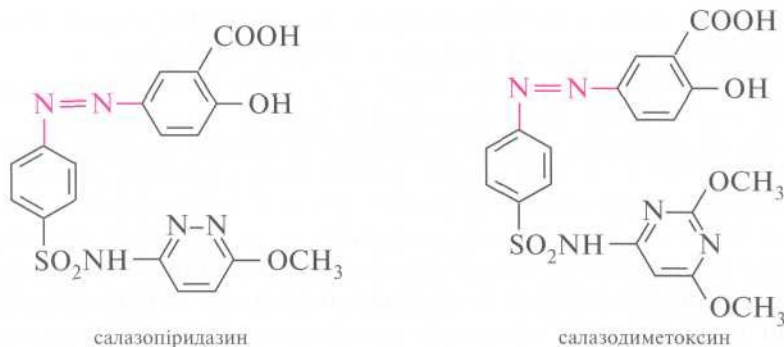
Азосполуки, як і інші сполуки, що містять угруповання —N=N—, існують у вигляді двох геометричних ізомерів — *син-* (*цис-*) і *анти-* (*транс-*). Так, азобензен (т. пл. 68°C) є *анти-*ізомером. При опромінюванні УФ-світлом він переходить у *син-*ізомер (т. пл. 71°C):



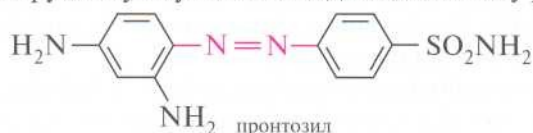
*Син-*ізомер нестабільний і швидко перетворюється в *анти-*ізомер.







Дослідження азобарвника *пронтозилу* привели до створення хіміотерапевтичних антибактеріальних препаратів широкого спектра дії — *сульфаніламідів* (див. с. 508—510). У 1935 році співробітники інституту Луї Пастера встановили, що пронтозил в організмі розщеплюється з утворенням *p*-амінобензенсульфаміду. Цей факт і змусив сконцентрувати увагу вчених на дослідженнях у ряду сульфаніламідів.



### 21.2.3. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ КОЛЬОРОВОСТІ. АЗОБАРВНИКИ

Теорія кольоровості розглядає залежність забарвлення органічних сполук від будови їх молекул.

*Забарвлення будь-якої речовини зумовлене її здатністю поглинати електромагнітне випромінювання у видимій ділянці спектра (400—760 нм).* При цьому людське око сприймає предмет забарвленим у додатковий колір до того, що поглинається (табл. 21.1).

Таблиця 21.1

Спектральні і додаткові кольори

Довжина хвилі, нм	Спектральний колір (поглинене випромінювання)	Додатковий колір (колір речовини)	
400—435	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Батохромне зміщення</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Гіпохромне зміщення</p> </div> </div>
435—480	Синій	Жовтий	
480—490	Зеленувато-синій	Оранжевий	
490—500	Синювато-зелений	Червоний	
500—560	Зелений	Пурпурний	
560—580	Жовтувато-зелений	Фіолетовий	
580—595	Жовтий	Синій	
595—605	Оранжевий	Зеленувато-синій	
605—730	Червоний	Синювато-зелений	
730—760	Пурпурний	Зелений	

Поглинання речовиною світла у вузькому діапазоні довжин хвиль приводить до появи яскравих барв (червоної, синьої, зеленої тощо). Якщо речовина поглинає світло в широкому діапазоні видимої ділянки спектра, з'являються неяскаві барви (коричнева, бордо, хакі і т. ін.). При поглинанні речовиною практично всієї

видимій ділянці спектра з'являється чорне або сіре забарвлення. Речовини, які не поглинають випромінювання у видимій ділянці, безбарвні.

Енергія, яку поглинає молекула у видимій ділянці, витрачається на збудження електронів ( $\pi$ -електронів), що утворюють  $\pi$ -зв'язки, та неподілених електронів ( $n$ -електронів), які при цьому переходять на більш високоенергетичні антизв'язуючі  $\pi^*$ -МО (див. розд. 7.2.1). Таким чином, поглинання у видимій ділянці і пов'язана з ним поява забарвлення зумовлені  $\pi \rightarrow \pi^*$ - і  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Особливо легко здійснюється  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи в кон'югованій системі кратних зв'язків.

Структурні фрагменти молекули, які поглинають випромінювання у видимій ділянці, і, за хромофорною теорією німецького хіміка Отто Ніколауса Вітта (1876), відповідальні за забарвлення, отримали назву «хромофори» (від грец. *хромос* — колір і *форос* — носій).

**Основні хромофори:** досить довга кон'югована система кратних зв'язків, азогрупа  $—N=N—$ , хіноїдна група  $\text{C}_6\text{H}_4$ , нітрогрупа  $—NO_2$ , нітрозогрупа  $—N=O$  тощо.

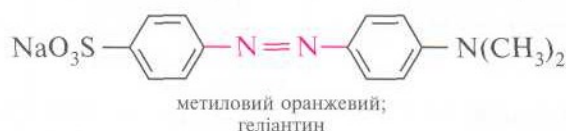
Для появи забарвлення часто достатньо лише одного такого хромофора. Якщо молекула містить кілька хромофорів, включених в єдиний ланцюг кон'югації, інтенсивність забарвлення збільшується.

Однак для того щоб речовина стала барвником, в її структурі мають бути присутніми угруповання, які без хромофорів не здатні викликати забарвлення, але, знаходячись з ними в єдиній кон'югованій системі, підсилюють забарвлення. Такі групи отримали назву «ауксохроми» (від грец. *ауксео* — збільшую і *хромос* — колір).

**Основні ауксохроми:** групи  $—OH$ ,  $—NH_2$ ,  $—NHR$ ,  $—NR_2$ ,  $—OR$ ,  $—SH$  тощо.

Ауксохромами звичайно є замісники, які виявляють  $+M$ -ефект. Ауксохромні групи не тільки посилюють колір барвника, але і сприяють його взаємодії з матеріалом, який фарбується, що підвищує стійкість забарвлення до дії мийних засобів.

За хімічною будовою розрізняють *нітро-*, *нітросо-*, *азо-*, *трифенілметанові*, *антрахінонові*, *індигоїдні барвники* і т. ін. Найрозповсюдженішим класом барвників є азобарвники. Їх використовують для фарбування вовняних і штучних тканин, шкіри, паперу і т. д. Колір деяких азобарвників змінюється залежно від рН середовища, що дозволяє використовувати їх як індикатори. Типовим азобарвником є індикатор *метилевий оранжевий* (метилоранж, геліантин).

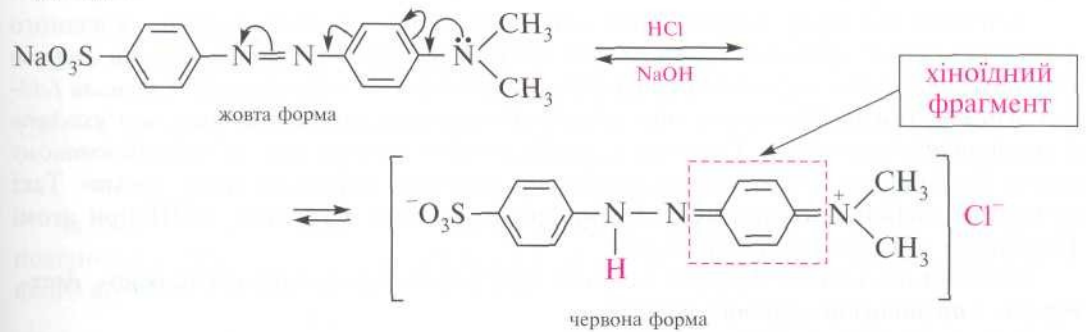


Метилоранж одержують азосполученням діазотованої сульфанілової кислоти з  $N,N$ -диметиланіліном:

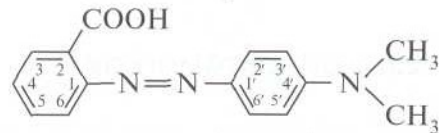




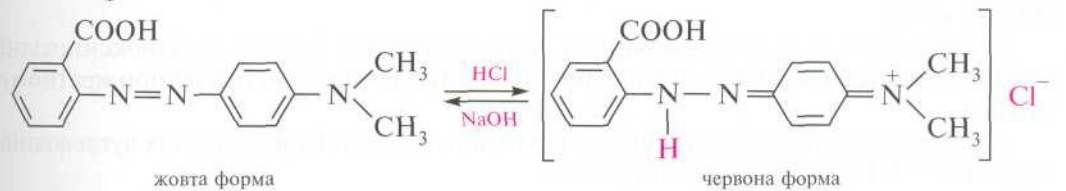
У нейтральному і лужному середовищах метилоранж має жовте забарвлення, у кислому жовтий колір змінюється на червоний унаслідок утворення хіноїдної структури:



Жовте забарвлення метилоранжу в нейтральному і лужному середовищах зумовлене наявністю в його структурі довгої кон'югованої системи, до складу якої входить хромофор — азогрупа —N=N—. У кислому середовищі внаслідок приєднання протона до одного з атомів Нітрогену азогрупи відбувається електронна перебудова кон'югованої системи, при якій азогрупа зникає, але з'являється сильніша хромофорна група — хіноїдна. Це приводить до поглиблення забарвлення. Інтервал переходу забарвлення від червоного до жовтого знаходиться в діапазоні рН середовища від 3,1 до 4,4. Як кислотно-основний індикатор використовують також азобарвник — метиловий червоний.



У лужному середовищі метиловий червоний знаходиться у вигляді азоформи, яка має жовте забарвлення, а в кислому — переходить у хіноїдну форму з червоним забарвленням:



Інтервал переходу від червоного до жовтого забарвлення знаходиться в межах рН = 4,2...6,2.

## Глава 22

### ГІДРОКСИЛЬНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ. ЕТЕРИ

*Гідроксильними похідними називають похідні вуглеводнів, в яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу.*

Залежно від типу гібридизації атома Карбону, безпосередньо зв'язаного з гідроксильною групою, гідроксильні похідні вуглеводнів поділяють на **спирти** (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в  $sp^3$ -гібридизації) і **феноли** (гідроксильна група розташована при  $sp^2$ -гібридизованому атомі Карбону, що входить в ароматичну систему). Сполуки з гідроксильною групою при  $sp^2$ -гібридизованому атомі Карбону, що не входить в ароматичну систему, отримали назву «**еноли**». Такі речовини здебільшого нестійкі. Гідроксильні похідні з групою —ОН при атомі Карбону в  $sp$ -гібридизації невідомі.

Залежно від кількості гідроксильних груп у молекулі розрізняють **одно-**, **двох-**, **трьох-** і **поліатомні спирти** і **феноли**.

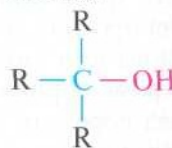
За розташуванням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі спирти класифікують на **первинні** (група —ОН при первинному атомі Карбону), **вторинні** (група —ОН при вторинному) і **третинні** (група —ОН при третинному):



первинний спирт



вторинний спирт



третинний спирт

#### 22.1. ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

*Одноатомними спиртами<sup>1</sup> називають гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять одну гідроксильну групу, зв'язану з атомом Карбону в  $sp^3$ -гібридизації.*

Залежно від природи вуглеводневого радикала одноатомні спирти поділяють на три групи:

➤ **насичені** (алканоли і циклоалканоли) — гідроксильні похідні алканів та циклоалканів;

➤ **ненасичені** (алкеноли, алкіноли, циклоалкеноли і под.) — гідроксипохідні ненасичених вуглеводнів, в яких гідроксильна група не знаходиться при кратному зв'язку;

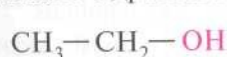
➤ **ароматичні** (арилалканоли) — гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів з групою —ОН у боковому ланцюзі.

<sup>1</sup> Часто одноатомні спирти називають просто спиртами.

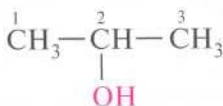
## 22.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

Для назви спиртів найчастіше застосовують замісникову і радикало-функціональну номенклатуру IUPAC.

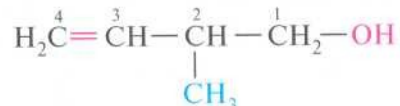
За *замісничовою номенклатурою* назву спирту утворюють з назви вуглеводню, що відповідає головному вуглецевому ланцюгу, до якого додають суфікс *-ол* з ука-занням положення гідроксильної групи в ланцюзі атомів Карбону. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розта-шована гідроксильна група.



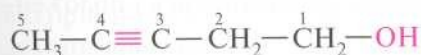
етанол



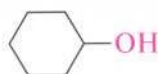
2-пропанол



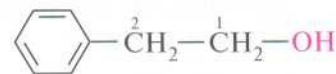
2-метил-3-бутен-1-ол



3-пентин-1-ол

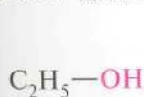


циклогексанол

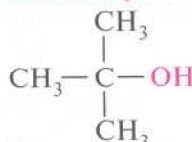


2-фенілетанол

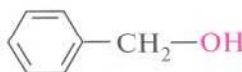
За *радикало-функціональною номенклатурою* назви спиртів утворюють з від-повідної назви вуглеводневого радикала, зв'язаного з гідроксильною групою, до якого додають *-овий* і *спирт*:



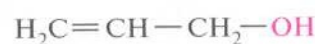
етиловий спирт



трет-бутиловий спирт



бензиловий спирт

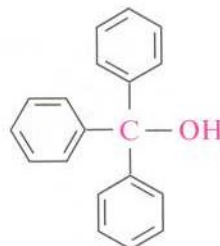


аліловий спирт

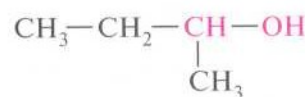
Іноді для назви спиртів використовують *раціональну номенклатуру*, відповідно до якої спирти розглядають як похідні *метилового спирту*  $\text{CH}_3\text{OH}$ , що дістав на-зву «*карбінол*»:



метилкарбінол

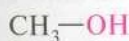


трифенілкарбінол

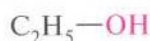


етилметилкарбінол

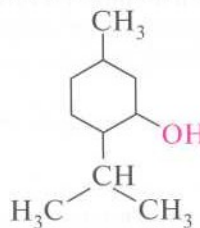
Для деяких спиртів досить розповсюдженими залишаються *тривіальні назви*:



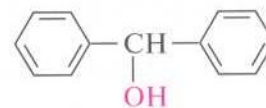
деревний спирт



винний спирт



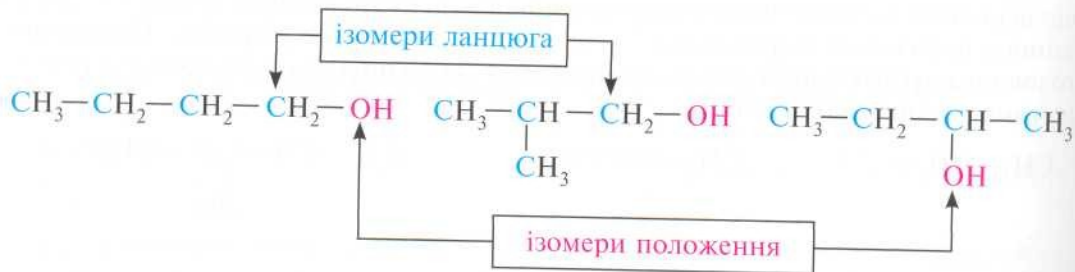
ментол



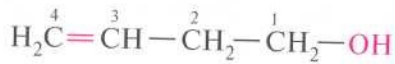
бензогідрол

## 22.1.2. ІЗОМЕРІЯ

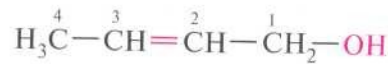
Для спиртів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерії. *Структурна ізомерія* спиртів зумовлена різним положенням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі, а також будовою вуглецевого скелета:



Для ненасичених спиртів структурна ізомерія може зумовлюватись і положенням кратного зв'язку:

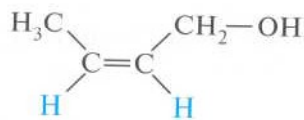


3-бутен-1-ол

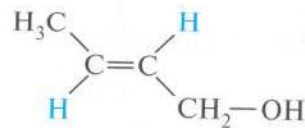


2-бутен-1-ол

*Геометрична ізомерія* характерна для ненасичених спиртів і визначається різним розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку:

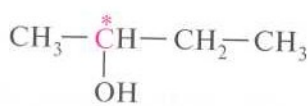


цис-2-бутен-1-ол

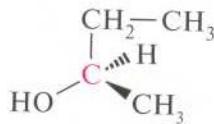


транс-2-бутен-1-ол

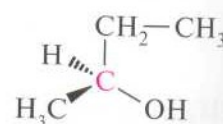
*Оптична ізомерія* можлива для спиртів, які мають у своїй структурі асиметричний атом Карбону:



2-бутанол



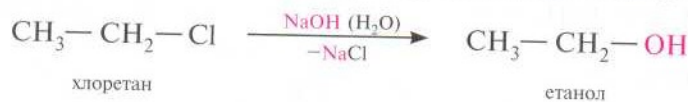
R-2-бутанол



S-2-бутанол

## 22.1.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

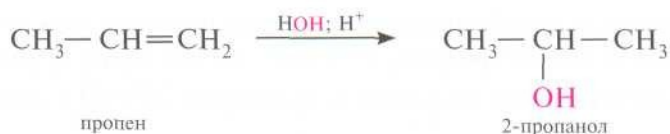
**Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів.** Галогенопохідні вуглеводнів, атом галогену яких зв'язаний з атомом Карбону в  $sp^3$ -гібридизації, у присутності водних розчинів лугів при нагріванні піддаються гідролізу з утворенням спиртів (див. с. 251):



хлоретан

етанол

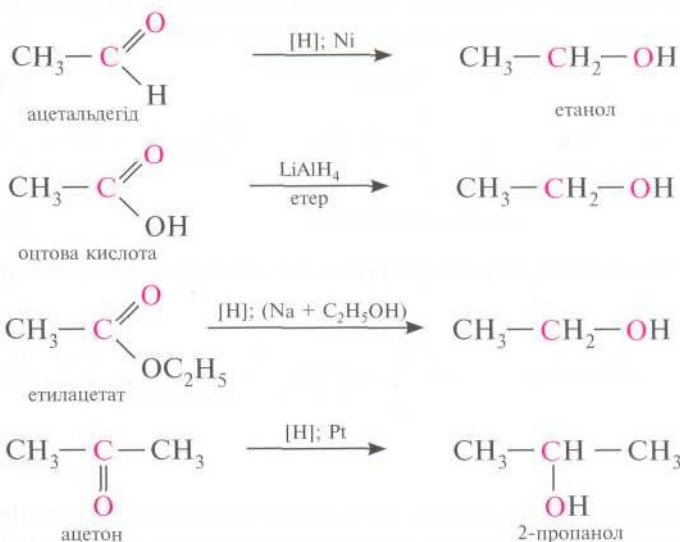
**Гідратація алкенів.** Приєднання води до алкенів приводить до утворення ненасичених спиртів (див. с. 150):



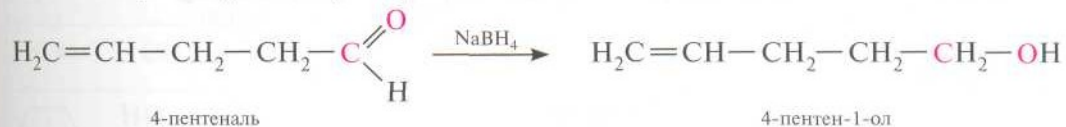
Оскільки приєднання води до алкенів відбувається за правилом Марковникова, то в умовах цієї реакції залежно від будови вуглеводню утворюються вторинні і третинні спирти. З первинних спиртів цим способом можна одержати лише етанол.

**Відновлення карбонільних сполук — альдегідів, кетонів, карбонових кислот і естерів.** Відновлення карбонільної групи до гідроксильної — досить поширений метод добування спиртів. Як відновники використовують різні реагенти. Найбільш розповсюджений метод гідрування карбонільних сполук полягає в їхній обробці натрієм в етанолі. Дуже часто застосовують каталітичне гідрування в присутності нікелю Ренея, Pt, Pd і т. ін. Крім того, для відновлення карбонільних сполук використовують комплексні гідриди металів: натрій борогідрид  $\text{NaBH}_4$ , літій алюмогідрид  $\text{LiAlH}_4$  тощо.

При відновленні альдегідів, карбонових кислот і естерів утворюються первинні, а при відновленні кетонів — вторинні спирти:



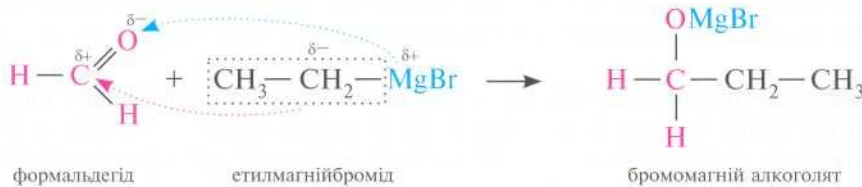
Для відновлення ненасичених карбонільних сполук використовують м'який селективний відновник — натрій борогідрид  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$ , що не порушує при відновленні кратні вуглець-вуглецеві зв'язки:



Цей метод використовують для добування ненасичених спиртів з альдегідів і кетонів.

**Взаємодія карбонільних сполук з магнійорганічними сполуками (реактивами Гріньяра).** Для одержання спиртів використовують реакцію магнійорганічних сполук  $\text{RMgX}$  з альдегідами, кетонами та естерами. Синтез здійснюють у дві стадії. На

першій стадії молекула магнійорганічної сполуки приєднується до молекули карбонільної сполуки за місцем розриву  $\pi$ -зв'язку карбонільної групи. Напрямок приєднання зумовлений полярністю карбонільної групи  $\text{>C}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$  і полярністю зв'язку  $\text{C}-\text{Mg}$  у реактиві Гриньяра  $\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}-\overset{\delta^+}{\text{MgX}}$ .



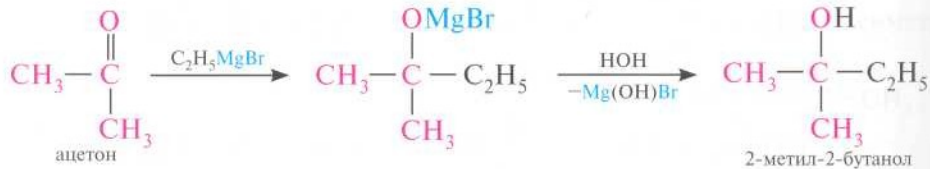
На другій стадії одержаний алкоголят піддають гідролізу, унаслідок якого утворюється спирт:



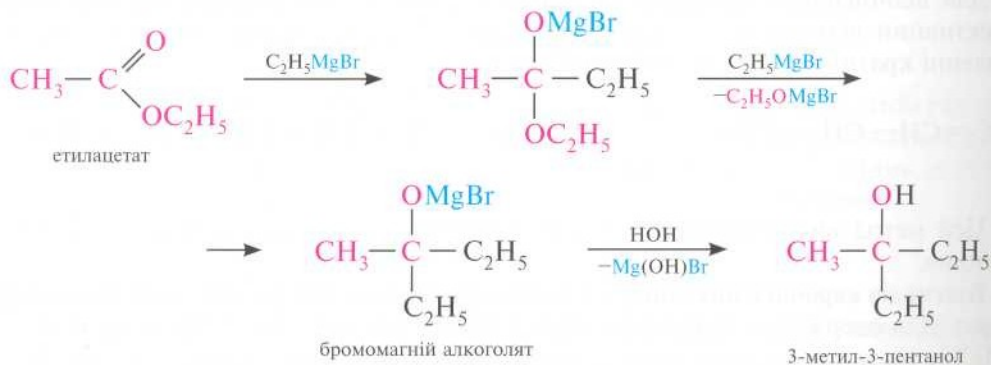
При дії магнійорганічних сполук на формальдегід одержують первинні спирти, з іншими альдегідами — утворюються вторинні спирти:



Взаємодією магнійорганічних сполук з кетонами добувають третинні спирти:

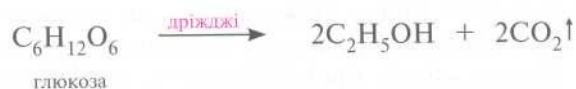


При дії магнійорганічних сполук на естери утворюються третинні спирти. У цій реакції з однією молекулою естеру реагують дві молекули реактиву Гриньяра:





Спиртове бродіння вуглеводів (глюкози, фруктози, сахарози тощо) дозволяє одержати етиловий спирт:

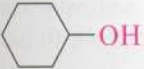
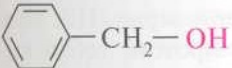


#### 22.1.4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Насичені одноатомні спирти — безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом (табл. 22.1).

Таблиця 22.1

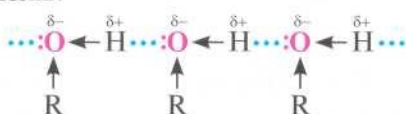
Фізичні характеристики деяких спиртів

Сполука	Назва	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—OH}$	Метанол	–97,8	64,7
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	Етанол	–117,3	78,4
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1-Пропанол	–127,0	97,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	–88,5	82,3
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1-Бутанол	–89,5	117,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	–114,7	100,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	–108,0	108,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	25,5	83,0
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_2\text{—OH}$	2-Пропен-1-ол; аліловий спирт	–129,0	96,9
$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—OH}$	2-Пропін-1-ол; пропаргіловий спирт	–48,0	113,6
	Циклогексанол	25,1	161,1
	Фенілметанол; бензиловий спирт	–15,3	205,8

Нижчі члени гомологічного ряду мають характерний «спиртовий» запах; бутанолам і пентанолам притаманний неприємний «сивушний» запах; вищі алканоли мають приємний фруктовий запах. Циклоалканоли, ненасичені та ароматичні спирти здебільшого рідкі або тверді речовини з приємним ароматним запахом. Так, циклогексанол має запах камфори, пропаргіловий спирт  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$  має запах герані, а 2-фенілетанол  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  — запах троянд.

Спирти мають вищі температури плавлення і кипіння, більшу розчинність у воді, ніж відповідні вуглеводні.

Така різка відмінність між фізичними властивостями спиртів і алканів зумовлена насамперед тим, що спирти є полярними сполуками. Вони мають два полярні зв'язки  $\text{C}-\text{O}$  і  $\text{O}-\text{H}$ . Існування на атомах гідроксильної групи часткових зарядів протилежного знака приводить до міжмолекулярної взаємодії гідроксильних груп і утворення водневих зв'язків:

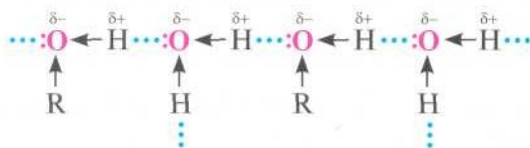


Унаслідок такої взаємодії відбувається асоціація молекул спирту. Водневі зв'язки значно слабші за ковалентні, проте їх утворення суттєво зменшує леткість, підвищує температуру кипіння, тому що асоціати, які утворюються, мають більшу молекулярну масу. Наприклад, етан кипить при  $-89^\circ\text{C}$ , тоді як етанол — при  $78,5^\circ\text{C}$ .

Спирти з невеликою молекулярною масою добре розчинні у воді.

Метанол, етанол, пропаноли, аліловий і пропаргіловий спирти змішуються з водою в усіх співвідношеннях.

У водних розчинах спиртів утворюються водневі зв'язки між молекулами води і спирту:



Водневі зв'язки, які утворюються, міцніші, ніж зв'язки між молекулами спирту, що приводить до зменшення сумарного об'єму води і спирту при змішуванні (явище *контракції спирту*).

### 22.1.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для спиртів характерні реакції за участі зв'язків  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  і реакції окиснення. Присутність у молекулі спирту кратних зв'язків або ароматичного радикала не змінює принципово хімічні властивості гідроксильної групи, а надає спиртам властивостей, характерних для ненасичених або ароматичних сполук (див. розд. 10.5 і 14.5).

**Кислотно-основні властивості.** Спирти виявляють слабкі кислотні і слабкі основні властивості, тобто вони є амфотерними речовинами. Їх кислотні властивості зумовлені рухливістю атома Гідрогену гідроксильної групи. Атом Оксигену як більш електронегативний елемент зміщує електронну густину зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  на себе, утворюючи при цьому на атомі Гідрогену частковий позитивний заряд. Під дією сильних основ спирти відщеплюють від гідроксильної групи протон, тобто виявляють властивості  $\text{OH}$ -кислот. Однак спирти є слабшими  $\text{OH}$ -кислотами, ніж

вода. Це зумовлено позитивним індуктивним ефектом вуглеводневого радикала, зв'язаного з гідроксильною групою. Додаткове збільшення електронної густини на атомі Оксигену за рахунок  $+I$ -ефекту вуглеводневого радикала приводить до зменшення полярності зв'язку  $O-H$  і відповідно рухливості атома Гідрогену.

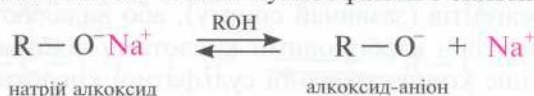
Тому при переході від первинних спиртів до третинних кислотні властивості знижуються:



Полярність зв'язку  $O-H$  у спиртах визначає її схильність до гетеролітичного розриву. Спирти як кислоти реагують з лужними металами, утворюючи *алкоголяти* (алкоксиди):



У спиртовому середовищі алкоголяти піддаються іонізації з утворенням алкоксид-аніона, який виявляє сильні нуклеофільні і сильні основні властивості:

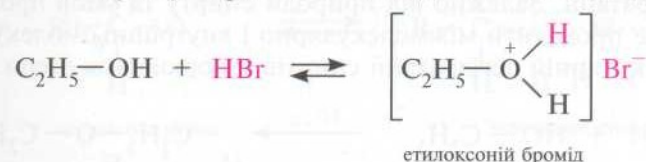


Саме тому алкоголяти широко використовуються в органічному синтезі як сильні основи та сильні нуклеофільні реагенти. Алкоголяти легко розкладаються під дією води до вихідних спиртів, що підтверджує більш низьку кислотність спиртів порівняно з водою:



Через низьку кислотність спирти майже не вступають у реакцію з лугами.

*Основні властивості спиртів зумовлені наявністю на атомі Оксигену гідроксильної групи неподіленої пари електронів*, здатної до приєднання протона. Так, із сильними кислотами первинні спирти утворюють на холоді нестійкі солі алкілоксонію:

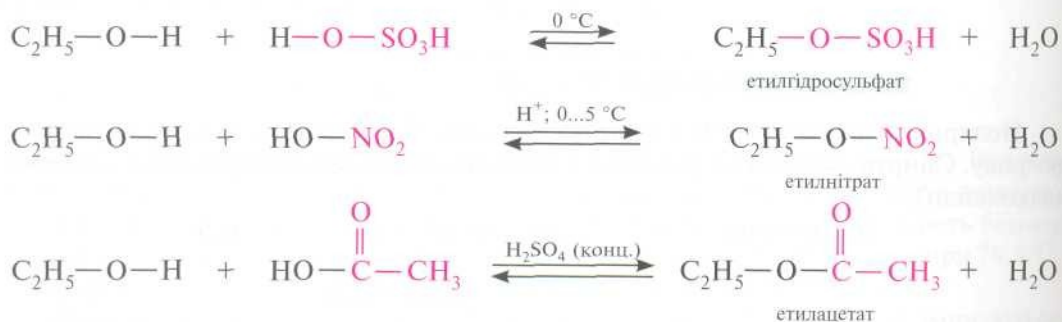


Алкоксонієві солі утворюються як проміжні продукти в багатьох реакціях за участі спиртів.

Основні властивості спиртів порівняно з кислотними змінюються за протилежним порядком, тобто при переході від первинних до третинних спиртів основні властивості зростають:



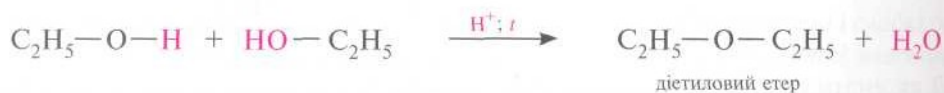
**Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами.** Спирти реагують з мінеральними кислотами (сульфатною, нітратною, нітритною тощо) і органічними кислотами з утворенням *естерів*.



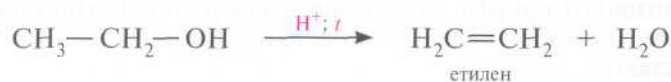
Реакція естерифікації оборотна. Для зміщення рівноваги вправо або беруть надлишок одного з реагентів (зазвичай спирту), або видаляють один із продуктів реакції. Взаємодія спиртів з карбоновими кислотами відбувається в присутності каталізатора, найчастіше концентрованої сульфатної кислоти. Швидкість реакції естерифікації залежить від будови спирту і карбонової кислоти. Російським хіміком М. О. Меншуткіним встановлено, що при одній і тій же кислоті швидкість утворення естерів зменшується в ряду спиртів: *первинний, вторинний, третинний*. Реакції спиртів з карбоновими кислотами відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення (див. с. 411). Молекула води, яка виділяється в процесі взаємодії, утворюється за рахунок атома Гідрогену групи —ОН спирту і гідроксильної групи карбонової кислоти.

**Дегідратація спиртів.** При нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти, безводної фосфатної кислоти або при пропусканні парів спирту над каталізатором алюміній оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спирти відщеплюють воду, тобто піддаються дегідратації. Залежно від природи спирту та умов проведення реакції дегідратація може проходити міжмолекулярно і внутрішньомолекулярно.

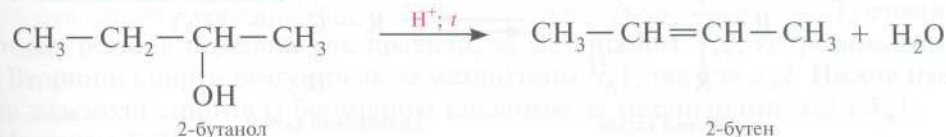
При міжмолекулярній дегідратації спиртів утворюються етери:



Унаслідок внутрішньомолекулярної дегідратації утворюються алкени:



Внутрішньомолекулярна дегідратація в ряду вторинних і третинних спиртів здійснюється за **правилом Зайцева**: *протон відщеплюється від сусіднього, менш гідрогенізованого атома Карбону*

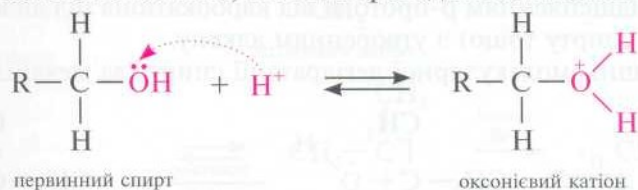


Міжмолекулярна і внутрішньомолекулярна дегідратації спиртів — це два конкурентні процеси, кожний з яких за певних умов може стати домінуючим. Відщеплення води від двох молекул спирту з утворенням етерів — *міжмолекулярна дегідратація* — стає переважним процесом *при нагріванні спиртів у присутності каталітичних кількостей мінеральної кислоти (спирт у надлишку) при температурі 140–160°C*.

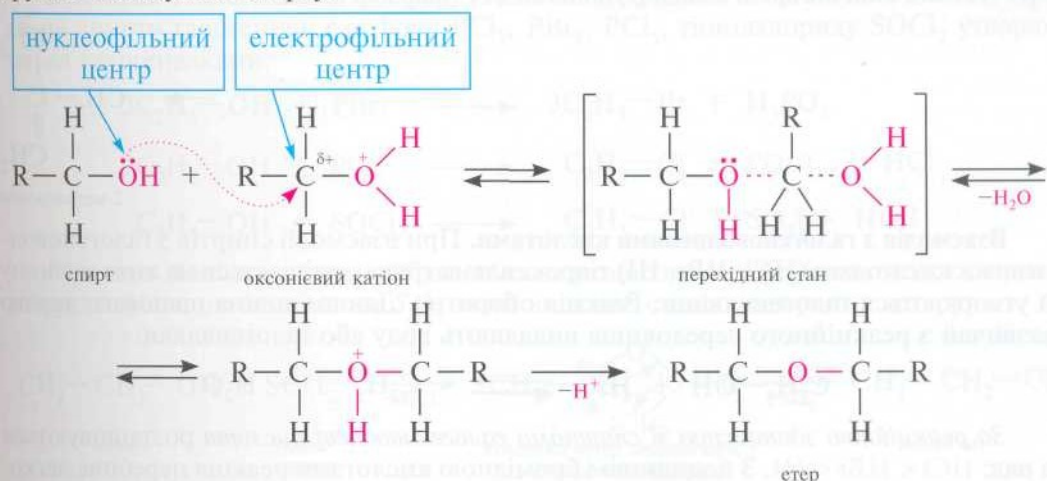
*Внутрішньомолекулярна дегідратація*, тобто перетворення спирту в алкен, стає домінуючим *при нагріванні спиртів з надлишком мінеральної кислоти при температурі вище 170°C*. Особливо легко вона перебігає в ряду третинних спиртів.

У випадку пропускання парів спирту над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурі 200–250°C відбувається міжмолекулярна дегідратація з утворенням етерів, а при вищій температурі (300–400°C) проходить внутрішньомолекулярна дегідратація, тобто утворюються алкени.

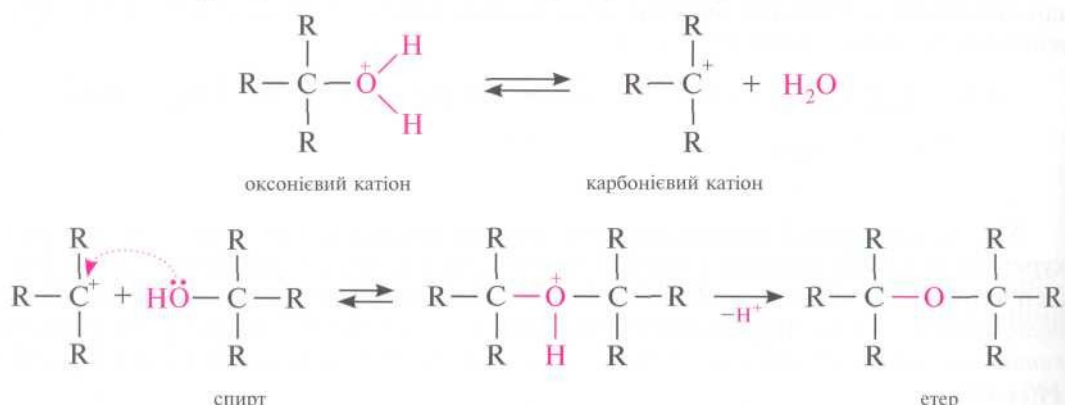
*Міжмолекулярна дегідратація* спиртів відбувається за механізмом  $S_N2$  або  $S_N1$ . При цьому спочатку молекула спирту під дією мінеральної кислоти протонується з утворенням оксонієвого катіона, а потім проходить заміщення групи —OH:



Механізм  $S_N2$  включає утворення перехідного стану, який формується в процесі нуклеофільної атаки електрофільного атома Карбону оксонієвого катіона другою молекулою спирту:



Механізм  $S_N1$  проходить через стадію утворення карбонієвого катіона:

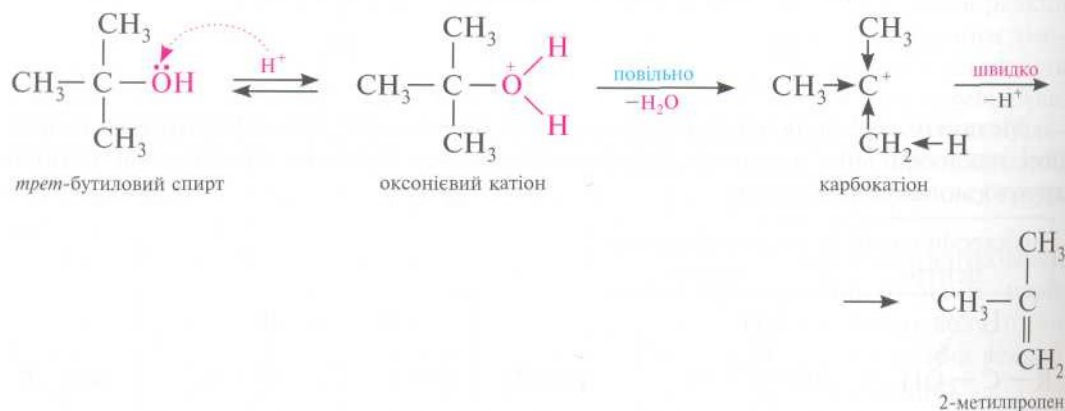


Подібно до галогеналканів первинні спирти вступають у реакцію міжмолекулярної дегідратації зазвичай за механізмом  $S_N2$ , третинні — за механізмом  $S_N1$ , вторинні можуть реагувати як за  $S_N2$ , так і за  $S_N1$ -механізмом.

**Внутрішньомолекулярна дегідратація** спиртів залежно від їх будови може перебігати за механізмами  $E1$  і  $E2$ . Первинні спирти реагують здебільшого за механізмом  $E2$ , а вторинні та особливо третинні — за механізмом  $E1$ .

Як і у випадку нуклеофільного заміщення, елімінування спиртів проходить через стадію утворення оксонієвого катіона. Лімітуючою стадією процесу є розщеплення цього катіона на молекулу води і карбокатион. Елімінування завершується швидким відщепленням  $\beta$ -протона від карбокатиона під дією слабкої основи (молекули води, спирту тощо) з утворенням алкену.

Схема внутрішньомолекулярної дегідратації спирту за механізмом  $E1$ :



**Взаємодія з галогеноводневими кислотами.** При взаємодії спиртів з галогеноводневими кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) гідроксильна група заміщається на атом галогену й утворюються галогеналкани. Реакція оборотна. Для зміщення рівноваги вправо зазвичай з реакційного середовища видаляють воду або галогеналкан:

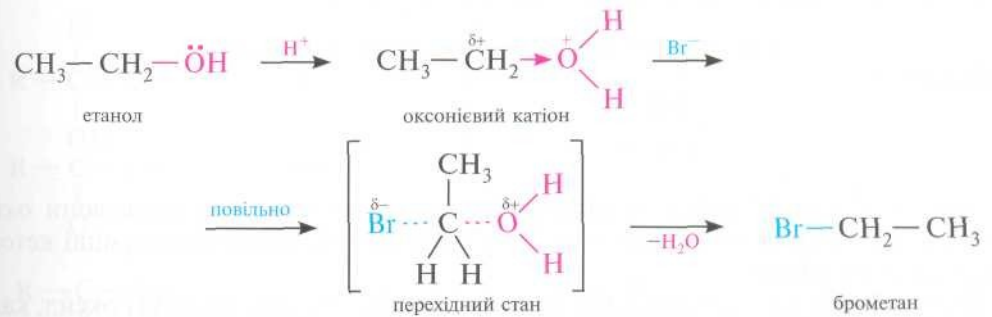


За реакційною здатністю зі спиртами галогеноводневі кислоти розташовуються в ряд:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . З йодидною і бромідною кислотами реакція перебігає легко,

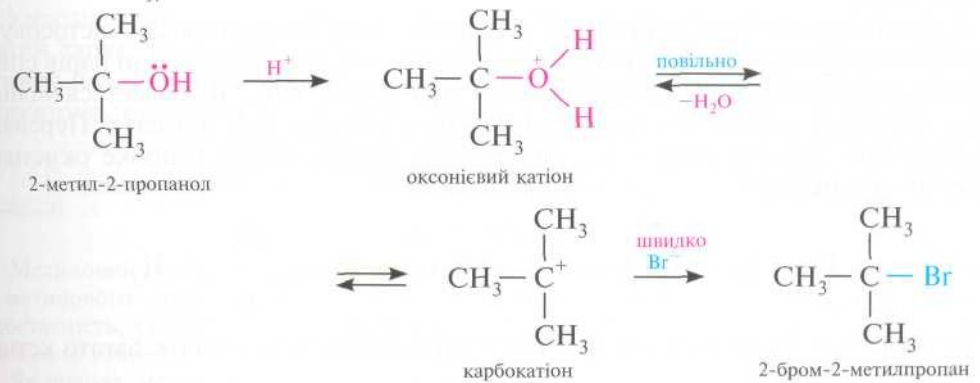
із хлоридною — значно важче. Первинні і вторинні спирти реагують із хлоридною кислотою лише в присутності цинк хлориду (кислота Льюїса).

Реакційна здатність спиртів відносно галогеноводневих кислот спадає в ряду: *бензильовий спирт > аліловий спирт > третинні > вторинні > первинні*. З первинними спиртами реакція перебігає, як правило, за механізмом  $S_N2$ , із третинними — за  $S_N1$ . Вторинні спирти реагують як за механізмом  $S_N1$ , так і за  $S_N2$ . Нижче наведені схеми взаємодії спиртів із бромідною кислотою за механізмами  $S_N2$  і  $S_N1$ .

Механізм  $S_N2$ :



Механізм  $S_N1$ :



**Взаємодія з галогенідами фосфору і галогенангідрідами неорганічних кислот.** При дії на спирти галогенідів фосфору  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ , тіонілхлориду  $\text{SOCl}_2$  утворюються галогеналкани:



Реакція з тіонілхлоридом відбувається за механізмом внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N1$ , який включає стадію утворення естеру:

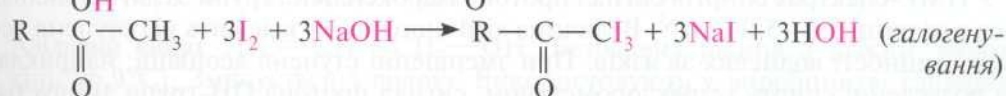
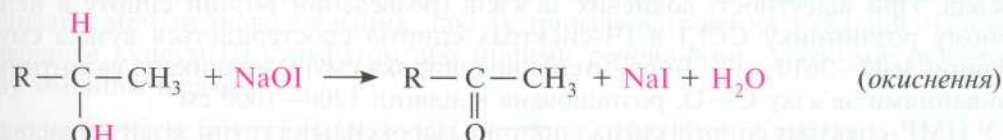






каса, третинні спирти виявляються майже одразу, вторинні — приблизно за 5 хв, а первинні спирти при кімнатній температурі практично не реагують.

Спирти, що мають у молекулі фрагмент  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ , дають позитивну *йодоформну пробу*. Вона полягає в обробці спирту йодом і натрій гідроксидом або натрій гіпйодитом NaOI:



Унаслідок реакції утворюється жовтий осад йодоформу  $\text{CHI}_3$ , що має характерний запах. Йодоформна проба не строго специфічна реакція на спирти. Позитивну йодоформну пробу також дають ацетальдегід, метилкетони (див. с. 386),  $\beta$ -дикетони, оксими, вінілові етери тощо.



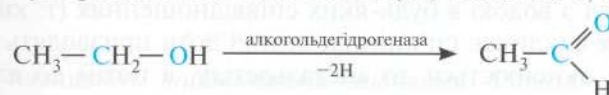
#### Незвичайний антидот

Метиловий і етиловий спирти практично неможливо відрізнити за запахом. Уживання метилового спирту всередину може спричинити безповоротну втрату зору, дихальну недостатність, судому і смерть. Антидотом, який видається, на перший погляд, дивним, є *етиловий спирт*.

Як відомо, метаболізм спиртів відбувається переважно в печінці. Фермент алкогольдегідрогеназа каталізує перетворення спиртів у відповідні альдегіди. При отруєнні метанолом в організмі утворюється формальдегід, що, реагуючи з білками, і викликає вищезгадані симптоми.



Сам метанол безпечний, але вживання його всередину може стати фатальним! Необхідно якнайшвидше ввести внутрішньовенно потерпілому етанол для того, щоб він успішніше конкурував за фермент алкогольдегідрогеназу. Спорідненість алкогольдегідрогенази з етанолом порівняно з метанолом у 25 разів вища! Необхідно задіяти фермент у реакцію окиснення етанолу з утворенням менш токсичного (але токсичного!) ацетальдегіду.



Це дає організму час вивести метанол без його окиснення в потенційно смертельно небезпечний формальдегід.

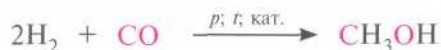
**Фізичні методи.** Спирти, у молекулі яких відсутні хромофори, не поглинають ультрафіолетове світло з довжиною хвилі більше 200 нм. Електронні спектри ненасичених і ароматичних спиртів характеризуються поглинанням за рахунок вуглеводневого радикала. Тому для аналізу спиртів електронна спектроскопія використовується дуже рідко.

В інфрачервоних спектрах найбільш характерна інтенсивна широка смуга в ділянці  $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , обумовлена валентними коливаннями групи О—Н. Розширення цієї смуги відбувається внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. При відсутності водневих зв'язків (розведений розчин спирту в неполярному розчиннику  $\text{CCl}_4$ ) в ІЧ-спектрах спиртів спостерігається вузька смуга в ділянці  $3640\text{--}3610\text{ см}^{-1}$ . Інша інтенсивна широка смуга, викликана валентними коливаннями зв'язку С—О, розташована в ділянці  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ .

У ПМР-спектрах спиртів сигнал протона гідроксильної групи зазвичай виявляється в ділянці  $2,0\text{--}5,0\text{ млн}^{-1}$ . Величина хімічного зсуву залежить від ступеня асоціації і міцності водневих зв'язків. При зменшенні ступеня асоціації, наприклад, при розведенні спирту тетрачлорометаном, сигнал протона ОН-групи зміщується в більш сильне поле. Відповідно до цього розміщення сигналу гідроксильної групи сильно залежить від температури, концентрації і природи розчинника. Якщо в ІЧ-спектрах спостерігаються смуги, зумовлені як коливаннями водневозв'язаних, так і вільних гідроксильних груп, то в ПМР-спектрах спиртів спостерігається лише один сигнал. Це пов'язано з тим, що для реєстрації ПМР-спектра необхідно більше часу, ніж для ІЧ-спектра. Тому фіксується лише один усереднений сигнал протонів ОН-групи. При знятті ПМР-спектрів у диметилсульфоксиді обмін протонами сповільнюється за рахунок виникнення сильних водневих зв'язків між розчинником і спиртом. Це дозволяє спостерігати розщеплення сигналу гідроксильного протона за рахунок спин-спінової взаємодії із сусідніми протонами і, таким чином, за мультиплетністю сигналу встановлювати належність до первинних (триплет), вторинних (дублет) або третинних (синглет) спиртів.

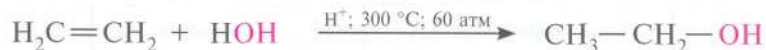
### 22.1.7. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Метанол**  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Безбарвна горюча рідина із запахом, що нагадує запах етилового спирту, змішується з водою в будь-яких співвідношеннях (т. кип.  $64,7^\circ\text{C}$ ). Отруйний, смертельна доза всередину — 25 г, менші кількості ( $\sim 10$  г) призводять до сліпоті. При окисненні в організмі перетворюється у формальдегід і мурашину кислоту. Має значення як вихідна сполука для синтезу органічних речовин, використовується також як розчинник. До 1925 року метанол добували сухою перегонкою деревини, нині — каталітичним гідруванням карбон(II) оксиду. Реакція проходить при температурі  $400^\circ\text{C}$ , тиску  $250\text{--}400$  атм:



**Етанол**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Безбарвна горюча рідина, пекуча на смак, з характерним запахом, змішується з водою в будь-яких співвідношеннях (т. кип.  $78,3^\circ\text{C}$ ). У невеликих кількостях викликає сп'яніння, великі дози призводять до наркотичного стану. В організмі окиснюється до ацетальдегіду, а потім до карбон(IV) оксиду і води. Широко використовується як сировина і розчинник в органічній синтезі, у фармації і медицині (виготовлення настоек, екстрактів, розчинів), як знезаражуючий засіб, для консервації різних анатомічних препаратів, як пальне і багато

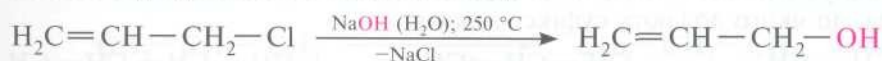
чого іншого. Входить до складу алкогольних напоїв. Для виробництва етанолу з найдавніших часів широко використовується ферментативний гідроліз вуглеводів. Нині етанол одержують також гідратацією етилену:



З водою етанол утворює азеотропну суміш (т. кип.  $78,15^\circ\text{C}$ ) зі вмістом 95,572% спирту. Спирт-ректифікат, який виробляється в промисловості, містить близько 96,6% етанолу. Для одержання безводного (абсолютного) етанолу застосовують спеціальні методи зневоднювання, такі як тривале нагрівання з кальцій оксидом, безводним купрум(II) сульфатом або іншими речовинами, здатними зв'язувати воду хімічним шляхом:

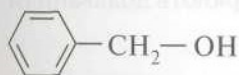


**Аліловий спирт**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип.  $96,9^\circ\text{C}$ ). Змішується з водою. Використовують у виробництві гліцерину. У промисловості добувають з 3-хлоропропену:



**Пропаргіловий спирт**  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Безбарвна рідина зі слабким запахом герані (т. кип. моногідрату  $113,6^\circ\text{C}$ ). З водою змішується в будь-яких співвідношеннях. Утворює азеотропну суміш, яка кипить при  $97^\circ\text{C}$  і містить 45% пропаргілового спирту. Добувають з ацетилену і формальдегіду. Використовують в органічному синтезі.

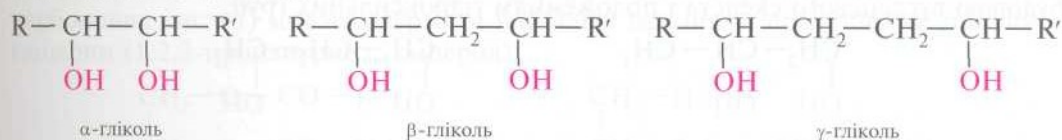
**Бензиловий спирт**. Безбарвна рідина, погано розчинна у воді, розчинна в органічних розчинниках (т. пл.  $15^\circ\text{C}$ , т. кип.  $205^\circ\text{C}$ ). Міститься в ефірних оліях і бальзамах. Належить до пахучих речовин і використовується в парфумерії як фіксатор запаху, а також як розчинник для барвників, чорнильних паст, казеїну, восків і т. ін.



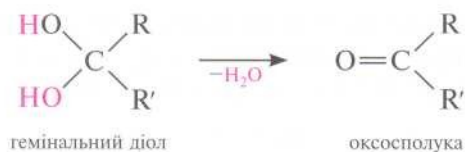
## 22.2. ДВОХ-, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНІ СПИРТИ

**Двохатомні спирти** (містять дві гідроксильні групи) називають **діолами**, або **гліколями**.

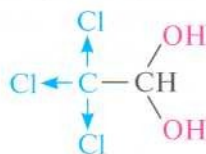
Залежно від положення гідроксильних груп у вуглецевому ланцюзі гліколі поділяють на  $\alpha$ -гліколі (гідроксильні групи знаходяться при сусідніх атомах Карбону, тобто в положенні 1, 2);  $\beta$ -гліколі (ОН-групи в положенні 1, 3);  $\gamma$ -гліколі (ОН-групи в положенні 1, 4) і т. д.:



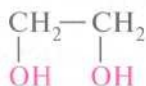
$\alpha$ -Гліколі ще називають *віцинальними гліколями*. Гліколі з гідроксильними групами при одному атомі Карбону (*гемінальні гліколі*) — дуже нестійкі сполуки. У момент утворення вони відщеплюють молекулу води і перетворюються в альдегід або кетон:



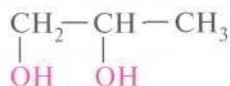
Такі діоли можуть існувати тільки за наявності в молекулі сильних електроноакцепторних замісників. Так, хлоральгідрат є стійкою сполукою



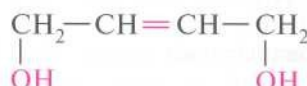
За *систематичною номенклатурою IUPAC* назви гліколів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс **-діол** і цифрові локанти, які вказують на положення гідроксильних груп у вуглецевому ланцюзі. За *радикало-функціональною номенклатурою* назви  $\alpha$ -гліколів утворюють від назви відповідного двовалентного радикала, до якого додають суфікс **-гліколь**:



1,2-етандіол;  
етиленгліколь



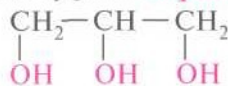
1,2-пропандіол;  
пропіленгліколь



2-бутен-1,4-діол

**Трьохатомні спирти** (містять три гідроксильні групи) називають **триолами**, або **гліцеридами**.

За *замісною номенклатурою* назви трьохатомних спиртів утворюють додаванням до назви відповідного вуглеводню суфікса **-триол**:

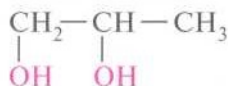


1,2,3-пропантриол;  
гліцерин;  
гліцерол<sup>1</sup>

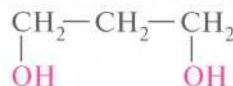
**Багатоатомні спирти** містять більше трьох гідроксильних груп і їх називають **поліолами**.

Так, чотирьохатомні спирти мають загальну назву «**еритрити**», п'ятиатомні — «**пентити**», шестиатомні — «**гексити**» і т. д.

*Структурна ізомерія* двох-, трьох- і поліатомних спиртів зумовлена різною будовою вуглецевого скелета і положенням гідроксильних груп:



1,2-пропандіол

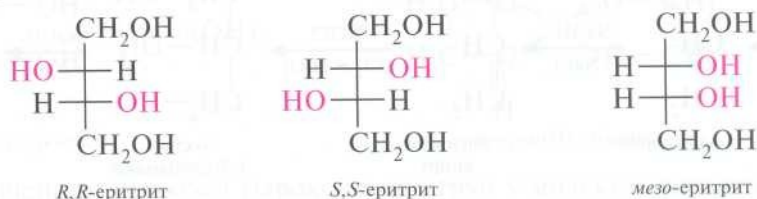


1,3-пропандіол

Для поліатомних спиртів характерна *оптична ізомерія*, зумовлена появою в їх структурі асиметричних атомів Карбону. Так, еритрит (бутантетраол) містить

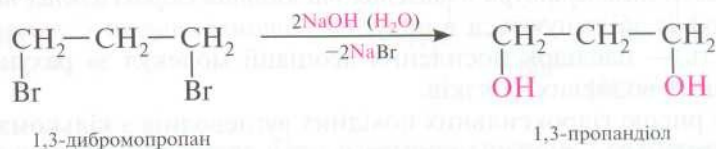
<sup>1</sup> За пропозицією УНКАУТФРН (див. с. 26)

у своєму складі два асиметричних атоми Карбону й існує у вигляді трьох просторових ізомерів (див. с. 73):



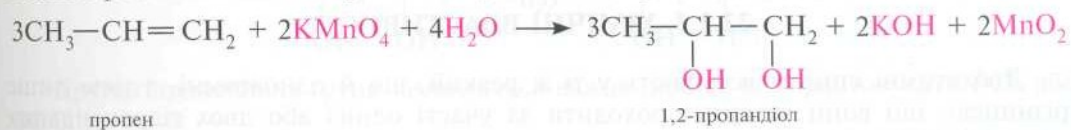
### 22.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ ДВОХ-, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНИХ СПИРТІВ

Гідроксильні похідні вуглеводнів з кількома гідроксильними групами можна добути тими ж способами, що й одноатомні спирти, використовуючи як вихідні речовини поліфункціональні похідні (див. розд. 22.1.3.). Так, гідролізом дигалогенопохідних вуглеводнів, які містять атоми галогенів при різних атомах Карбону, добувають гліколи:

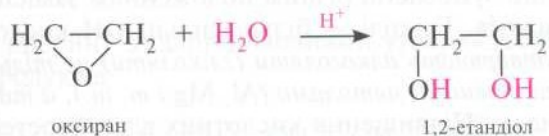


Крім того, існує низка *специфічних способів добування*.

**Окиснення (гідроксилювання) алкенів.** Цю реакцію проводять, діючи на алкени водним розчином калій перманганату на холоді (*реакція Вагнера*):

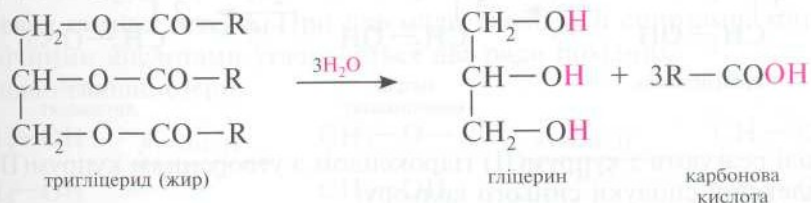


**Гідратація оксиранів.** Оксирани й його похідні приєднують молекулу води, утворюючи  $\alpha$ -гліколи. Реакція відбувається в кислому середовищі і супроводжується розкриттям циклу:

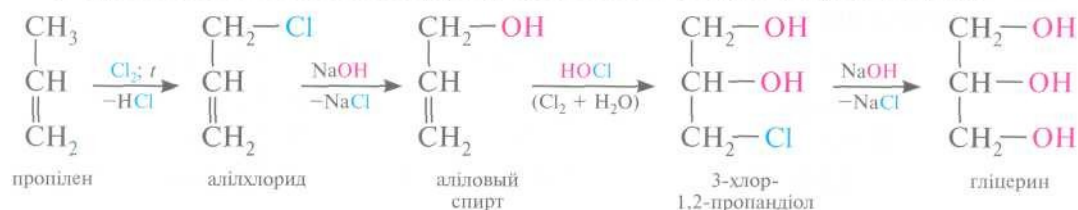


Цей спосіб застосовується в промисловості для виробництва етиленгліколю.

Кислотним або лужним *гідролізом жирів* (естерів гліцерину і вищих гомологів карбонових кислот) можна одержати найбільш важливий представник триолів — гліцерин (1,2,3-пропантриол, гліцерол):



У промисловості синтез гліцерину здійснюють із пропілену за схемою:



### 22.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

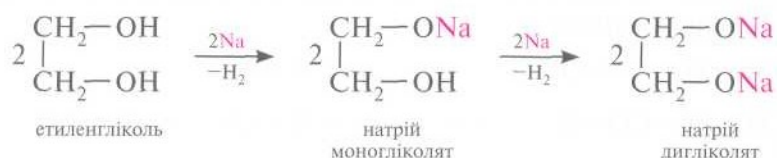
Нижчі члени гомологічного ряду діолів — це в'язкі рідини, вищі — кристалічні речовини. Рідкі гліколі мають більшу густину і більш високі температури плавлення та кипіння, ніж одноатомні спирти; добре розчиняються у воді. Трьохатомні спирти — в'язкі рідини або тверді речовини, що важко кристалізуються. *В'язкість, розчинність у воді, температури плавлення та кипіння гідроксильних похідних аліфатичних вуглеводнів збільшуються в ряду: одноатомні спирти < гліколі < гліцерини.* Така залежність — наслідок посилення асоціації молекул за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.

Відмінною рисою гідроксильних похідних вуглеводнів з кількома ОН-групами є їх солодкуватий смак, який підсилюється, як правило, зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі.

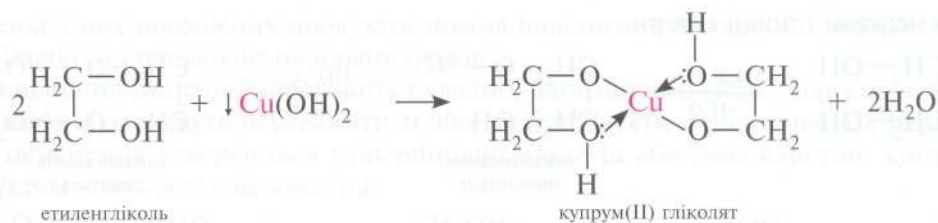
### 22.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Двохатомні спирти вступають у ті ж реакції, що й одноатомні, з тією лише різницею, що вони можуть проходити за участі однієї або двох гідроксильних груп. Ще більший вихід різноманітних продуктів можливий для реакцій за участі трьох- і поліатомних спиртів. Гліцерин утворює три ряди похідних: моно-, ди- і тризаміщені продукти. При цьому для моно- і дизаміщених похідних можливі структурні ізомери, що зумовлено різним положенням замісників.

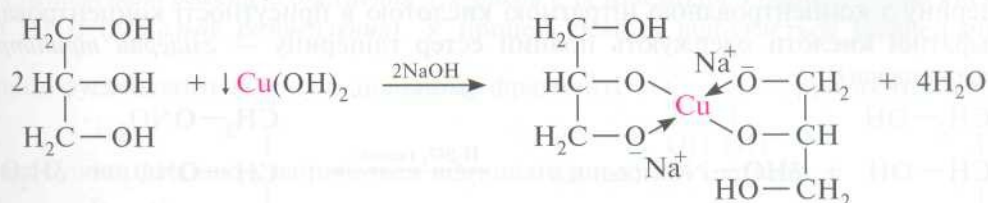
**Утворення алкоголятів.** Гліколі — більш сильні ОН-кислоти, ніж одноатомні спирти, тому вони утворюють алкоголяти (гліколяти) не тільки з лужними металами, але і з іншими активними металами (Al, Mg і т. ін.), а також з лугами і гідроксидами важких металів. Підвищення кислотних властивостей гліколів пов'язане з електроноакцепторним впливом однієї гідроксильної групи на іншу (–I-ефект). При взаємодії з активними металами безводні гліколі утворюють неповні і повні гліколяти:



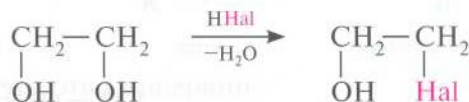
$\alpha$ -Гліколі реагують з купрум(II) гідроксидом з утворенням купрум(II) гліколяту — комплексної сполуки синього кольору:



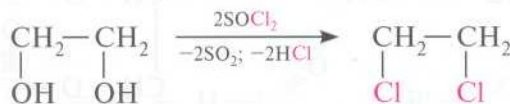
Зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі кислотні властивості сполуки посилюються. Так, гліцерин порівняно з етиленгліколем має більш виражені кислотні властивості. У водному розчині лугу гліцерин легко утворює моногліцерати  $[\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{ONa})-\text{CH}_2\text{OH}]$ . При взаємодії з купрум(II) гідроксидом гліцерин утворює купрум(II) гліцерат (розчин синього кольору). Висока розчинність гліцератів у воді пояснюється їх комплексною будовою:



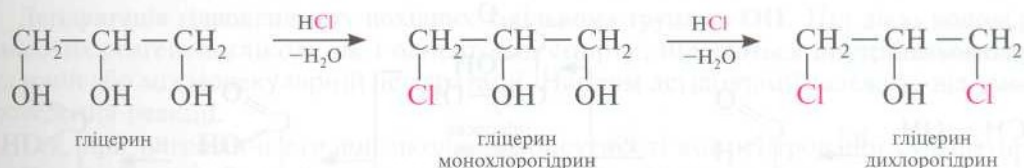
**Взаємодія з галогеноводнями.** При взаємодії гліколів з галогеноводнями (HCl або HBr) утворюються хлоро- або бромогідрини:



Друга гідроксильна група заміщується важче (краще використовувати  $\text{PCl}_5$  або  $\text{SOCl}_2$ ):

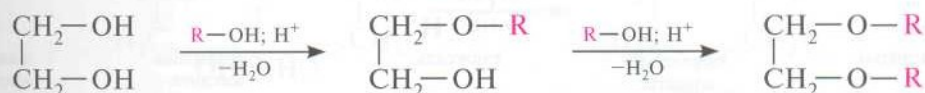


При взаємодії гліцерину з галогеноводнями утворюється суміш моно- і дигалогенозаміщених продуктів:

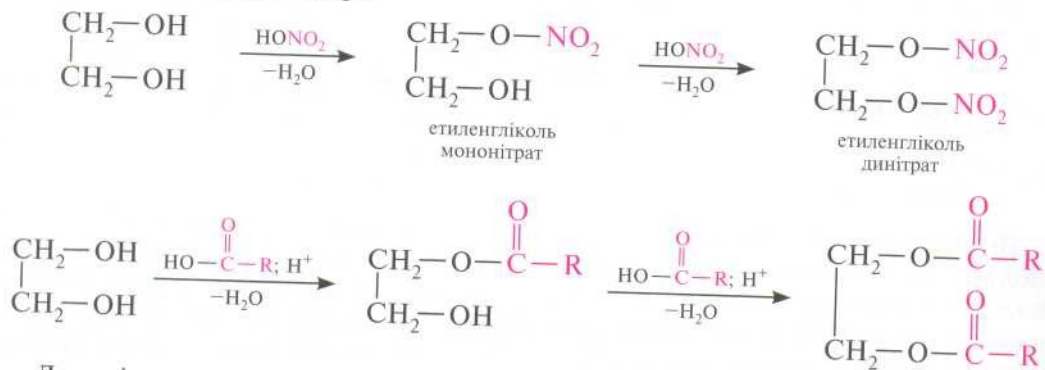


**Утворення етерів і естерів.** При взаємодії гліколів зі спиртами, мінеральними або органічними кислотами утворюються два ряди похідних:

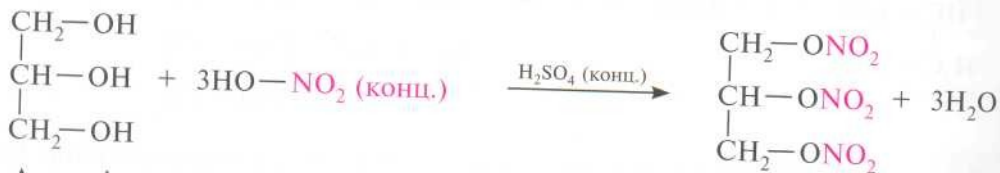
а) неповні і повні етери



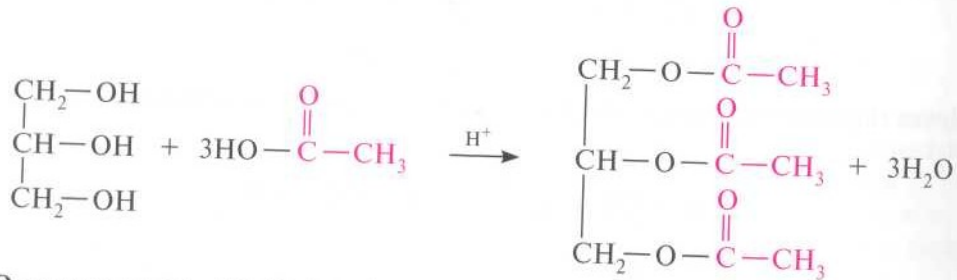
б) неповні і повні естери



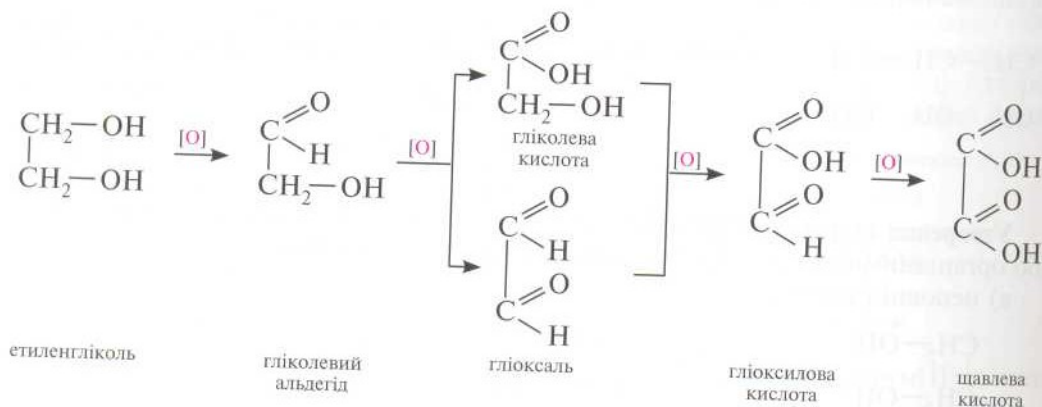
Для гліцерину в цьому випадку утворюються три ряди похідних. При взаємодії гліцерину з концентрованою нітратною кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти одержують повний естер гліцерину — *гліцерин тринітрат* (нітрогліцерин):



Аналогічно за жорстких умов утворюється повний естер гліцерину — *гліцерил-триацетат*:



**Окиснення двух-, трьох- і поліатомних спиртів.** При окисненні гліколів утворюється суміш продуктів окиснення:





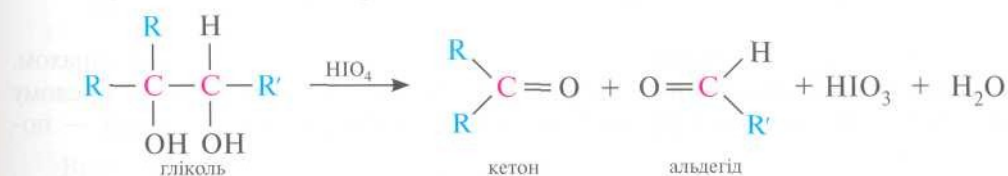
Деякі з цих проміжних продуктів можна виділити, проводячи окиснення етиленгліколю за спеціально підібраних умов.

Окиснення гліцерину проходить складно, багатоступінчасто. Залежно від природи окисника можуть переважати ті або інші продукти окиснення. На першому етапі окиснення утворюється гліцериновий альдегід або діоксиацетон, кінцевим продуктом є мезоксалева кислота:



Специфічною реакцією окиснення 1,2-діолів є їх взаємодія з періодатною кислотою  $\text{HIO}_4$  (глікольне розщеплення). У процесі реакції відбувається розщеплення

вуглець-вуглецевого зв'язку в діольному фрагменті  $-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-$ , при якому залежно від будови гліколю утворюються відповідні альдегіди і кетони:

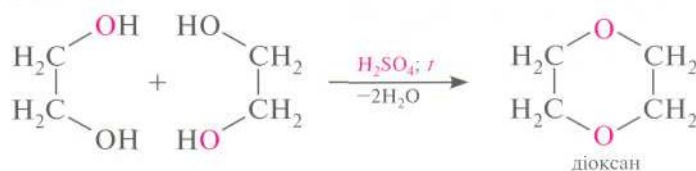


У цю ж реакцію вступають і гліцерини:

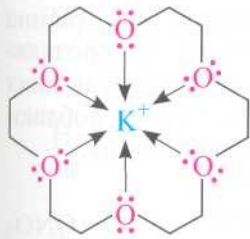


**Дегідратація гідроксильних похідних з кількома групами OH.** Під дією водовіднімаючих реагентів гліколі, як і одноатомні спирти, піддаються внутрішньомолекулярній або міжмолекулярній дегідратації. Напрямок дегідратації залежить від умов проведення реакції.

Так, при нагріванні етиленгліколю в присутності концентрованої сульфатної кислоти відбувається міжмолекулярна дегідратація, і утворюється циклічний простий дієтер — діоксан:

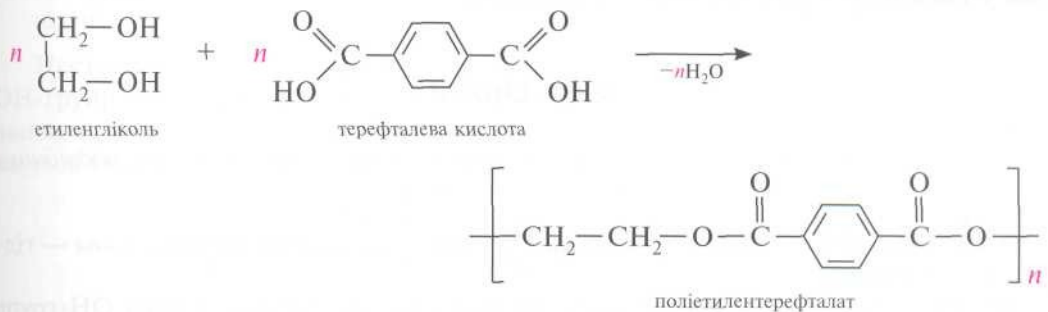




комплекс  
[K(18-краун-6)]<sup>+</sup>

Важливою властивістю краун-етерів є здатність утворювати стійкі ліпофільні комплекси з катіонами лужних і лужноземельних металів. Вони використовуються для поліпшення розчинності неорганічних солей в органічних розчинниках, як міжфазні каталізатори, екстрагенти, як лікарські препарати, антидоти, пестициди і т. д.

При поліконденсації етиленгліколю з терефталевою кислотою утворюється поліестер — поліетилентерефталат, який використовують для виготовлення синтетичного волокна — лавсану:



#### 22.2.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДІОЛІВ І ТРИОЛІВ

Виявити гідроксильні групи в діолах і триолах можна за утворенням забарвленого в синій колір розчину комплексної солі Купруму(II) (див. с. 335).

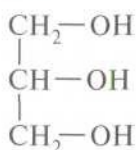
Для виявлення гліцерину можна використовувати реакцію дегідратації з утворенням акролеїну — речовини з різким подразнюючим запахом (див. с. 338).

Для ідентифікації α-гліколей використовують реакцію окиснення з періодатною кислотою HIO<sub>4</sub> (глікольне розщеплення) (див. с. 337). При окисненні відбувається розрив хімічного зв'язку між атомами Карбону, зв'язаними з групами —OH, і утворюються відповідні карбонільні сполуки, за якими можна встановити місце розміщення діольного фрагмента молекули:



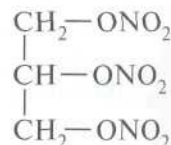
#### 22.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Етиленгліколь** (1,2-етандіол) HO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OH. Безбарвна в'язка рідина (т. кип. 197,6°C, т. пл. —11,5°C,  $d_4^{20} = 1,113$ ). Гігроскопічний, змішується з водою і етанолом. Сильно знижує температуру замерзання води, тому використовується для приготування антифризу. Дуже токсичний. Широко застосовується для одержання синтетичних волокон.



**Гліцерин** (1,2,3-пропантриол). Безбарвна сиропоподібна рідина без запаху, із солодким смаком (т. пл. 18°C, т. кип. 290°C з розкладанням). Гігроскопічний, змішується з водою та етанолом у будь-яких співвідношеннях. Використовують як основу для мазей і паст, добавки до мил, у великих кількостях — для добування нітрогліцерину.

**Нітрогліцерин** (гліцерин тринітрат). Важка масляниста рідина із солодкуватим пекучим смаком, при нагріванні або ударі вибухає. Використовується для виготовлення динаміту. У вигляді розведених спиртових розчинів нітрогліцерин справляє судинорозширювальну дію і застосовується в медицині при стенокардії. Випускається також у таблетках зі вмістом 0,0005 г речовини.



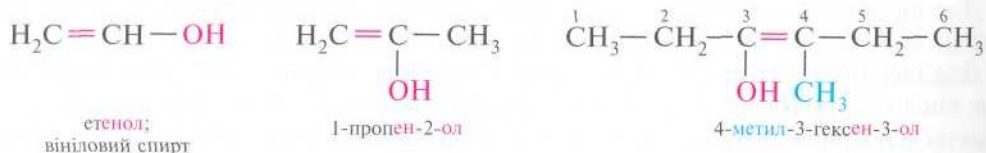
### 22.3. ЕНОЛИ

*Гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять гідроксильну групу при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку, називають енолами.*

У назвах енолів суфікс **-ен** позначає  $\text{>C=C<}$  подвійний зв'язок, а **-ол** — гідроксильну групу.

Формально еноли можна віднести до ненасичених спиртів, в яких ОН-група зв'язана з атомом Карбону в  $sp^2$ -гібридизації. Проте за своїми властивостями ці гідроксипохідні вуглеводнів настільки відрізняються від ненасичених спиртів з ОН-групою при  $sp^3$ -гібридизованому атомі Карбону, що їх доцільно розглянути окремо.

Назви енолів за *систематичною номенклатурою IUPAC* утворюють з назви алкєну, до якого додають суфікс **-ол**:



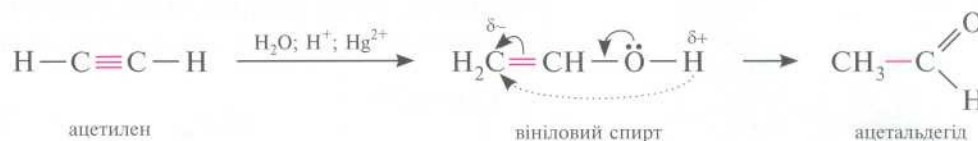
Розглянемо дві ізомерні ненасичені гідроксильні похідні вуглеводню:



Ці два ізомери дуже суттєво відрізняються за своїми фізичними і хімічними властивостями. Перша речовина належить до *енолів* (гідроксильна група при подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку), а друга — до *ненасичених спиртів* (*алкєнолів*) (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в  $sp^3$ -гібридизації).

Еноли, на відміну від ненасичених спиртів, нестійкі сполуки. Спроби одержати сполуки з енольною структурою  $\text{>C=C-OH}$  приводять до сполук, які містять карбонільну групу  $\text{>C=O}$ .

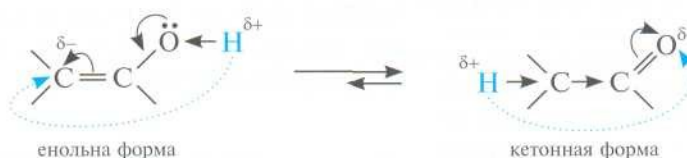
Так, при гідратації ацетилену як проміжна речовина утворюється вініловий спирт (енол), який ізомерується в ацетальдегід:



Ця властивість енолів відображена в **правилі Ельтекова—Ерленмейєра**.

**Сполуки, в яких гідроксильна група розташована при атомі Карбону, що утворює кратний вуглець-вуглецевий зв'язок, нестійкі та ізомеруються у відповідні карбонільні сполуки — альдегіди або кетони.**

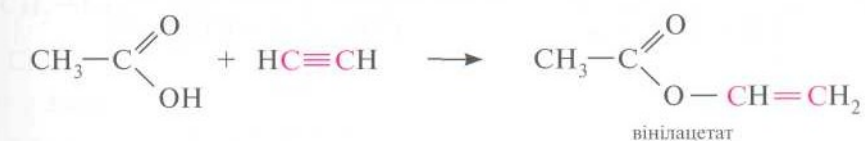
Нестійкість енолів спричинена міграцією протона від атома Оксигену OH-групи до сусіднього атома Карбону, який утворює подвійний зв'язок. Таке явище називається *прототропною ізомерією*, або *таутомерією*. При цьому відбувається ізомеризація енольної форми в кетонну:



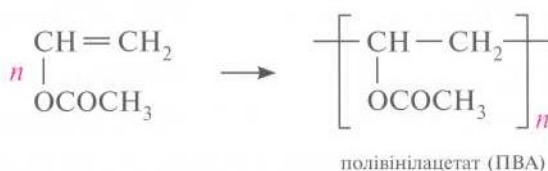
Наведена прототропна ізомерія називається *кето-енольною таутомерією*.

У випадку кето-енольної таутомерії рівновага сильно зміщена вбік утворення кетонної форми. Це пояснюється тим, що в рівноважній суміші таутомерів завжди більше тієї форми, в якій атом Гідрогену міцніше зв'язаний, тобто рівновага зміщена вбік слабшої кислоти. Природно, що в кетонній структурі (СН-кислота) атом Гідрогену утримується сильніше, ніж в енольній структурі (ОН-кислота), і тому рівновага сильно зсунута вбік утворення кетонної форми. У зв'язку з цим стають зрозумілими причини невдач у синтезах енолів.

На відміну від енолів їх етери і естери дуже стійкі. Вони не містять рухливого атома Гідрогену і за звичайних умов не перегруповуються в карбонільні сполуки. Так, відомі естери вінілового спирту, наприклад *вінілацетат*, який одержують реакцією приєднання оцтової кислоти до ацетилену (див. *вінілювання*, с. 171):



Вінілацетат здатний полімеризуватися з утворенням полівінілацетату (ПВА):

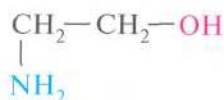


Молекулярна маса ПВА може коливатися від 500 000 до 1 600 000. Він широко використовується у виробництві лаків, фарб і як основа для клеїв.

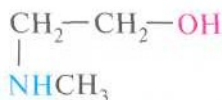


Ріхард Август Карл Еміль  
ЕРЛЕНМЕЙЄР  
(1825—1909)

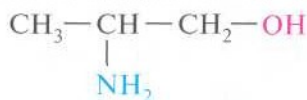
Німецький хімік-органік. Учень Ю. Лібіха. Основні наукові дослідження присвячені структурній органічній хімії. Після невдалих спроб хіміків одержати метиленгліколь і його аналоги, що містять дві гідроксильні групи при одному атомі Карбону, сформулював (1864) правило, що заперечує існування таких сполук. Висунув і обґрунтував (1864) ідею про подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок. Уперше запропонував (1865) загальноприйнятті формули етилену та ацетилену. Запропонував (1866) правильну формулу нафталену. Синтезував (1833) тирозин, маніт, дульцит, лейцин, ізосерин. Увів у практику конічну колбу (1859). Один з перших іноземних учених — прихильників і послідовників теорії хімічної будови О. М. Бутлерова.



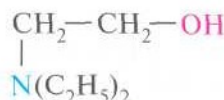
2-аміноетанол;  
β-аміноетиловий спирт



2-N-метиламіноетанол



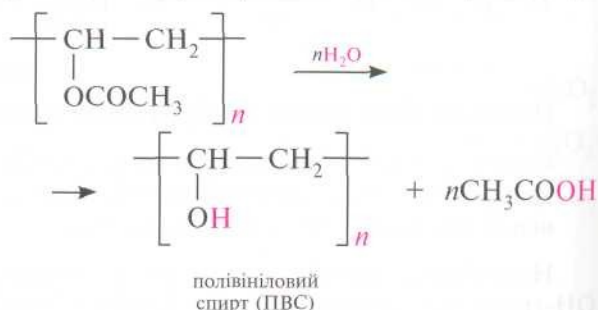
2-аміно-1-пропанол;  
β-амінопропіловий спирт



2-N,N-діетиламіноетанол

Якщо молекула аміноспирту містить у своєму складі дві або три гідроксиальні групи, зв'язані через атом Нітрогену, у цьому випадку за основу береться назва аміну:

При гідролізі ПВА добувають полівініловий спирт (ПВС), який є білою аморфною речовиною, що не розчиняється в органічних розчинниках, але розчиняється в гарячій воді:

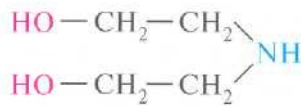
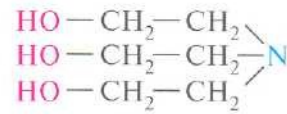


Полівініловий спирт використовують у виробництві штучних волокон, лікарських засобів, зокрема при виготовленні хірургічних ниток, які саморозсмоктуються, крово- і плазмозамінників.

## 22.4. АМІНОСПИРТИ

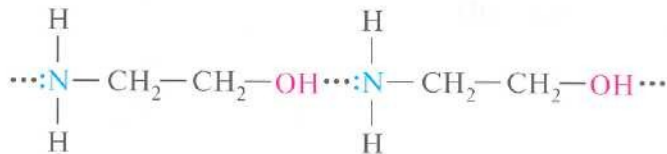
*Аміноспиртами називають похідні вуглеводнів, які містять аміногрупу (N-алкіл- або N,N-діалкіламіногрупу) та спиртовий гідроксил.*

Стійкими є аміноспирти, в яких аміногрупа і спиртовий гідроксил розміщені при різних атомах Карбону. Для назви аміноспиртів частіше застосовують *замісникову номенклатуру*, за якою їх називають як похідні спиртів, що містять як замісник аміногрупу. Положення аміногрупи вказують цифрами або літерами грецького алфавіту:

ди(β-оксипетил)амін;  
ди(2-гідроксипетил)амінтри(β-оксипетил)амін;  
три(2-гідроксипетил)амін

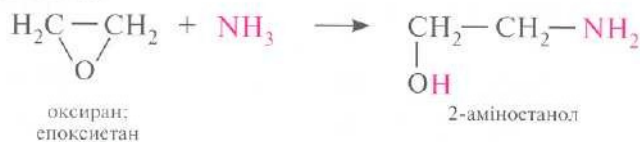
Ізомерія спиртів зумовлена тими ж причинами, що і в дизамічених вуглеводнів.

Аміноспирти — це асоційовані сполуки, в яких міжмолекулярні водневі зв'язки утворені за участі аміногруп та спиртових гідроксилів:

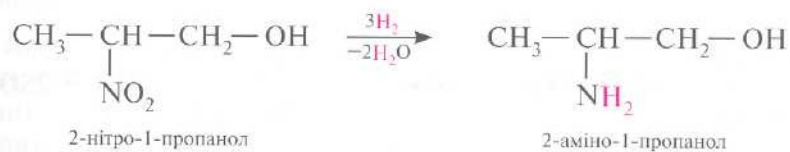


### 22.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Взаємодія 1,2-епоксидів з амоніаком або амінами.** Одним з найпоширеніших способів добування аміноспиртів є реакція розкриття 1,2-епоксидного циклу амоніаком або амінами:



**Відновлення нітроспиртів.** При відновленні відповідних нітроспиртів утворюються аміноспирти:



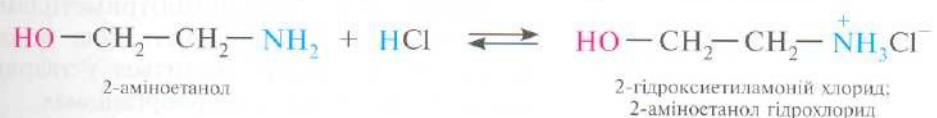
**Взаємодія галогеновмісних спиртів з амоніаком або амінами:**



### 22.4.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

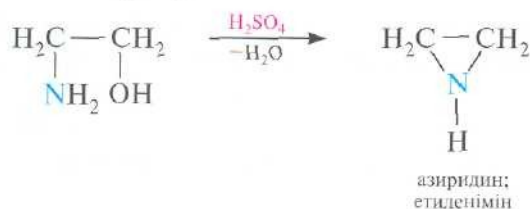
Аміноспирти належать до біфункціональних сполук, що виявляють властивості спиртів (див. розд. 22.1.5) та амінів (див. розд. 20.2.3).

Як основи аміноспирти утворюють солі з мінеральними кислотами:

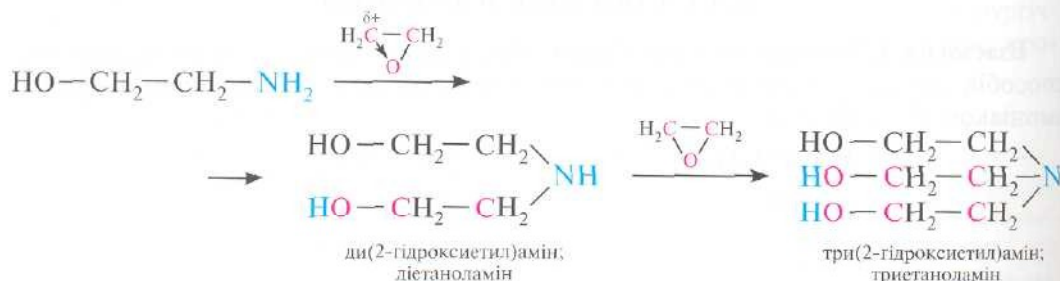


Наявність гідроксильної групи, що виявляє електроноакцепторні властивості, приводить до деякого зниження основності аміноспиртів. Зі збільшенням кількості метиленових груп між спиртовим гідроксилом і аміногрупою такий вплив слабшає.

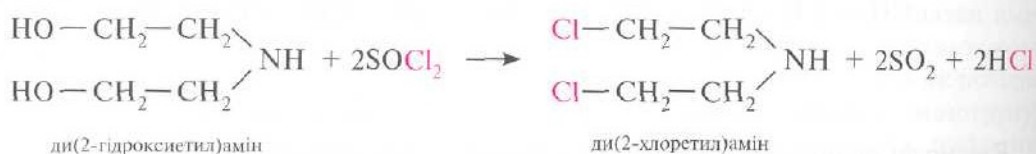
Аміноспирти, що містять аміногрупу і спиртовий гідроксил при сусідніх атомах Карбону, при нагріванні із сульфатною кислотою відщеплюють молекулу води, утворюючи гетероциклічні структури:



Виявляючи нуклеофільні властивості, аміноспирти взаємодіють з 1,2-епоксидами з утворенням відповідних ди- і тризаміщених похідних:



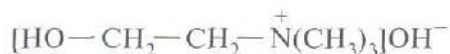
При обробці аміноспиртів тіонілхлоридом  $\text{SOCl}_2$  утворюються галогеновмісні аміни:



При взаємодії три(2-гідроксиетил)аміну з тіонілхлоридом утворюється три(2-хлоретил)амін (азотистий іприт)  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ -сполука, що має шкірно-наривну дію, — бойова отруйна речовина.

### 22.4.3. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

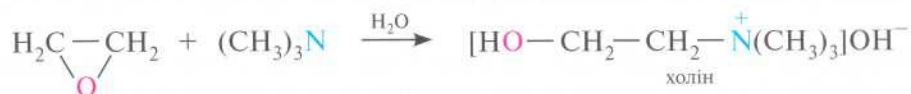
**Коламін** (2-аміноетанол)  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ . В'язка гігроскопічна рідина (т. кип.  $171^\circ\text{C}$ ), добре розчинна у воді. Водний розчин коламіну має сильнолужну реакцію. Коламін входить до складу складних ліпідів (див. розд. 37.2.2). Утворюється при розщепленні фосфатидів.



**Холін** [2-(гідроксиетил)триметиламоній гідроксид]. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл.  $180^\circ\text{C}$ ). Холін міститься у тваринних тканинах, рослинах і мікроорганізмах.

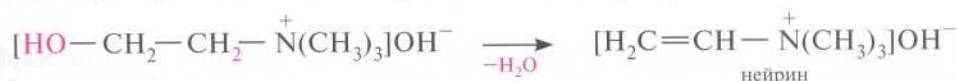


Синтетично холін можна добути дією триметиламіну на оксиран у присутності води:



Холін необхідний для життєдіяльності людей і тварин. Нестача холіну може викликати жирове переродження печінки та її цироз. Він належить до вітамінів групи В, бере участь у побудові клітинних мембран, транспортуванні жирів і метаболізмі білків та вуглеводів. З продуктів харчування найбагатші холіном м'ясо, риба, яєчний жовток тощо.

У процесі гниття або при кип'ятінні з баритовою водою холін піддається дегідратації з утворенням токсичної речовини — нейрину:



О-Ацильна похідна холіну — *ацетилхолін* — є медіатором і бере участь у передачі нервових імпульсів.



## 22.5. ФЕНОЛИ. ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ

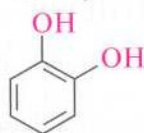
**Фенолами** (аренолами) називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять одну або кілька гідроксильних груп, безпосередньо зв'язаних з атомами Карбону ароматичного циклу.

Назва класу походить від найпростішого представника — фенолу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

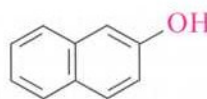
Феноли класифікують залежно від кількості гідроксильних груп — *одноатомні* (ареноли), *двохатомні* (арендіоли), *трьох-* і *поліатомні феноли* (арентриоли, аренполіоли), а також за кількістю ароматичних ядер — *власне феноли*, *нафтоли*, *антроли* тощо (див. гл. 15).



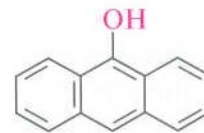
аренол



арендіол

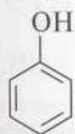


нафтол

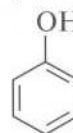


антрол

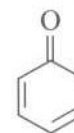
Феноли, як і еноли, мають гідроксильну групу при  $sp^2$ -гібридизованому атомі Карбону. Однак, якщо еноли нестійкі і майже повністю ізомеруються в карбонільні сполуки, то феноли — стійкі сполуки та існують винятково в енольній формі:



фенол



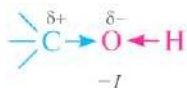
енольна форма



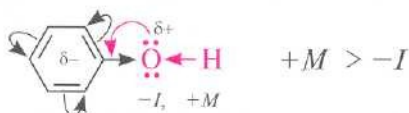
кетонна форма

Велика стабільність енольної форми зумовлюється ароматичною будовою вуглеводневого радикала та високим ступенем кон'югації ОН-групи з бензеновим ядром.

Феноли суттєво відрізняються за своїми фізичними та хімічними властивостями і від спиртів. Головна причина цих відмінностей — різний характер електронних взаємодій гідроксильної групи з вуглеводневим радикалом. У спиртах гідроксильна група зв'язана з атомом Карбону в  $sp^3$ -гібридизації. За рахунок  $-I$ -ефекту гідроксильної групи відбувається зміщення електронної густини по  $\sigma$ -зв'язку та утворення на атомі Оксигену часткового негативного заряду  $\delta^-$ , а на атомі Карбону — часткового позитивного заряду  $\delta^+$ .



У фенолах атом Оксигену гідроксильної групи зв'язаний з атомом Карбону ароматичної системи і тому поряд з негативним індуктивним ефектом ( $-I$ ) має місце і позитивний мезомерний ефект ( $+M$ ). Унаслідок мезомерного ефекту відбувається зміщення неподіленої пари електронів атома Оксигену до бензенового кільця, і на атомі Оксигену виникає частковий позитивний заряд. Такий же за величиною негативний заряд переходить на ароматичне ядро.

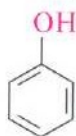


Через те що для гідроксильної групи мезомерний ефект за силою перевершує індуктивний ( $+M > -I$ ), то сумарний частковий заряд на атомі Оксигену *фенольного гідроксилу* позитивний, тоді як атом Оксигену спиртового гідроксилу має частковий негативний заряд.

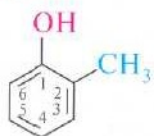
Друга низка відмінностей пов'язана з різною реакційною здатністю вуглеводневих радикалів. Ці відмінності підпорядковуються закономірностям, які характерні і для інших функціональних похідних вуглеводнів аліфатичного та ароматичного рядів.

### 22.5.1.НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

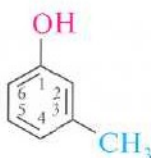
За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви фенолів утворюють від назв відповідних аренів з додаванням префікса *гідрокси-*. Для багатьох фенолів використовують тривіальні назви. Як основу назв гомологів фенолу найчастіше використовують слово «*фенол*»:



фенол;  
гідроксибензен;  
карболова кислота



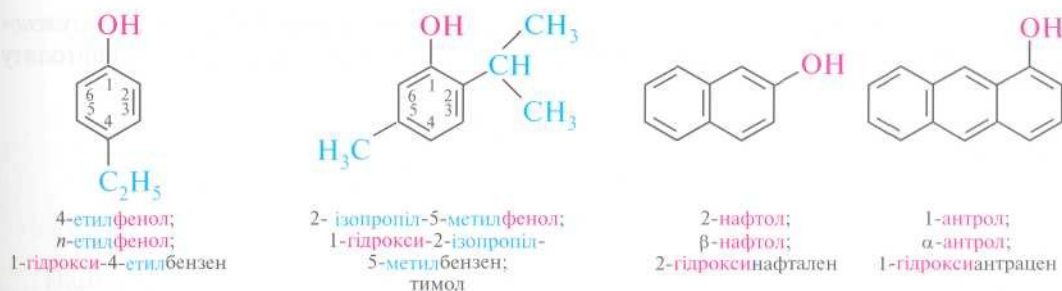
2-метилфенол;  
*o*-метилфенол;  
1-гідрокси-2-метилбензен;  
*o*-крезол



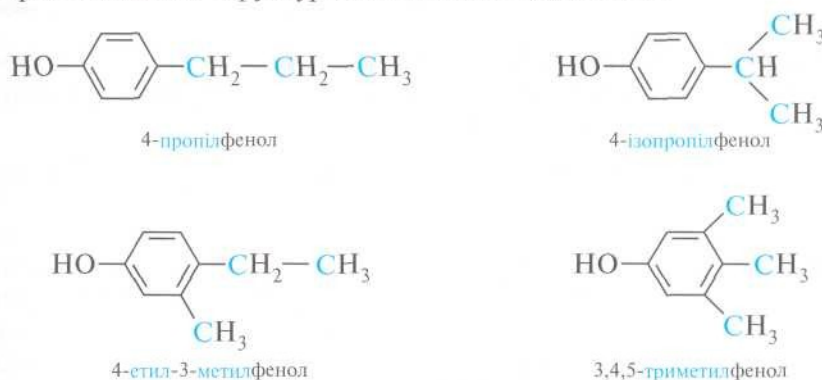
3-метилфенол;  
*m*-метилфенол;  
1-гідрокси-3-метилбензен;  
*m*-крезол



4-метилфенол;  
*p*-метилфенол;  
1-гідрокси-4-метилбензен;  
*p*-крезол



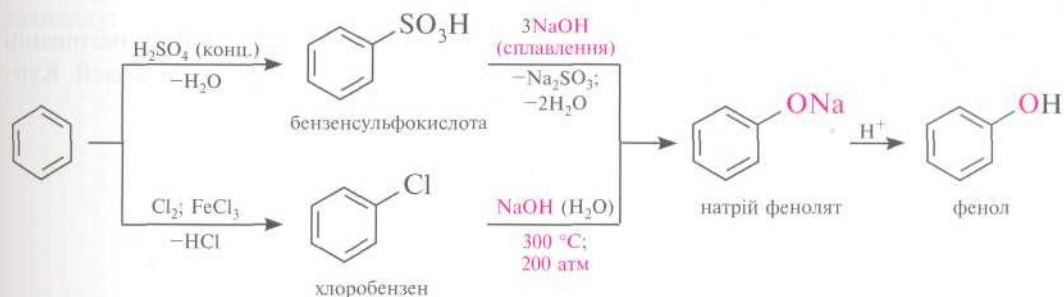
*Структурна ізомерія* фенолів зумовлена ізомерією положення замісників, як це має місце у випадку трьох ізомерних крезолів. Проте можливий і інший варіант, коли ізомерія викликана структурними змінами замісників:



### 22.5.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Природні джерела.** Природним джерелом фенолів є кам'яновугільна смола, з якої 1834 року Фрідліб Фердинанд Рунге вперше і добув фенол та назвав його карболовою кислотою. З кам'яновугільної смоли також виділяють крезолі. Крім того, фенол і крезолі утворюються при крекінгу нафти. Однак найчастіше фенол добувають *синтетичними методами*.

**Синтез фенолів з аренів.** Промисловий синтез фенолу здійснюють з бензену. Реакцію проводять у дві стадії. Спочатку бензен сульфують або хлорують, а потім у жорстких умовах під дією лугу проводять заміну сульфогрупи або атома Хлору на групу —ОН:

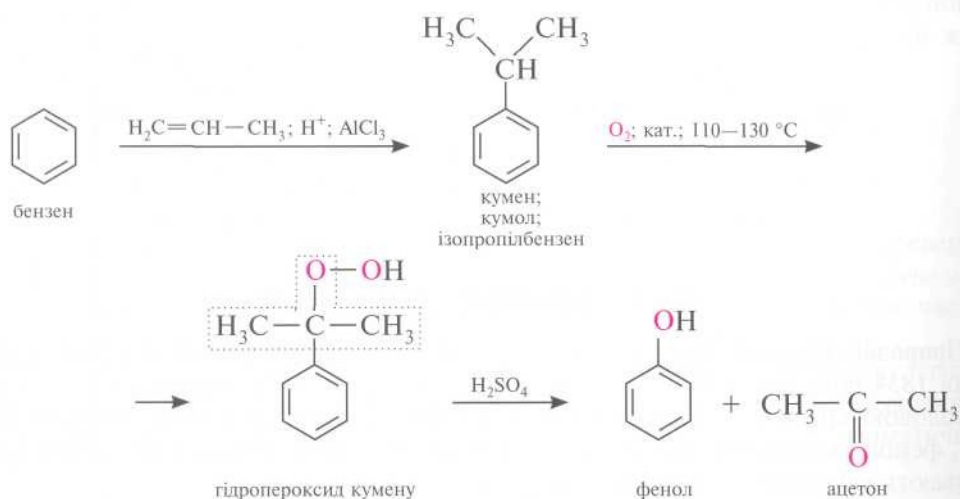


Ці реакції використовують для добування й інших аренолів. У синтезі β-нафтолу спочатку сульфують нафтаден концентрованою сульфатною кислотою, а потім

отриману  $\beta$ -нафталенсульфоокислоту сплавляють з лугом при  $300^\circ\text{C}$  (реакція лужного плавлення, див. с. 511). У результаті подальшого підкислення натрій  $\beta$ -нафтолят виділяють  $\beta$ -нафтол:

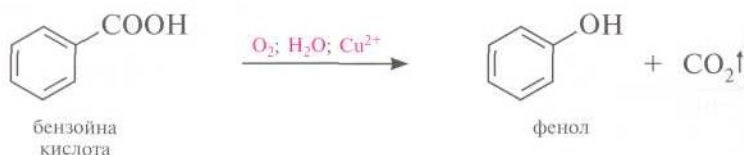


**Кумольний спосіб добування фенолу.** Цей спосіб одержання фенолу ґрунтується на окисненні кумену (кумолу). Як вихідні продукти використовують бензен і пропілен:

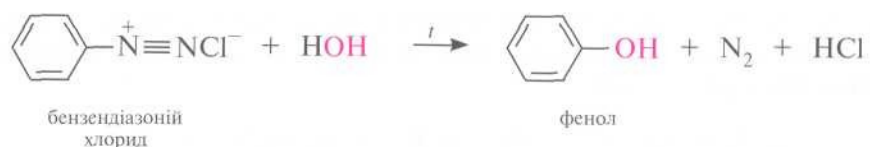


Окиснення кумену — економічно вигідний метод, тому що дозволяє добути нарівні з фенолом й інший важливий продукт — ацетон (на 1 кг фенолу припадає 0,6 кг ацетону). Нині цей метод найширше застосовується в промисловості і дозволяє виробляти понад 80% від усього синтетичного фенолу.

**Окисне декарбоксилювання ароматичних карбонових кислот.** При нагріванні аренкарбонових кислот до температури  $200-300^\circ\text{C}$  в присутності солей Купруму(II) відбувається утворення фенолів:



**Розкладання солей арилдіазонію.** Феноли можна добувати при нагріванні водних розчинів солей арилдіазонію (див. с. 307):



### 22.5.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Найпростіші феноли — це в'язкі рідини або низькоплавкі тверді речовини з дуже специфічним стійким запахом («карболовий запах»). Фенол розчинний у воді (9 частин на 100 частин води), інші феноли у воді малорозчинні. Більшість фенолів — безбарвні речовини, однак при зберіганні під дією кисню повітря вони можуть окиснюватися і набувати темного забарвлення за рахунок домішки продуктів окиснення.

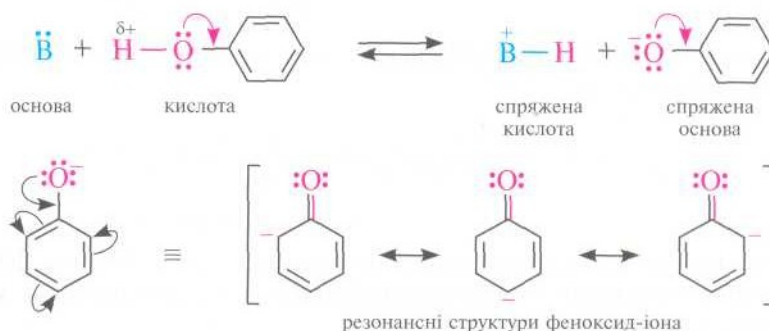
### 22.5.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Усі можливі реакції фенолів можна розподілити на реакції за участі зв'язків O—H, C—O, арильного радикала, а також реакції відновлення та окиснення. Однак унаслідок *p*,*π*-кон'югації неподіленої пари електронів атома Оксигену з *π*-електронною системою ароматичного ядра міцність зв'язку C—O значно більша, ніж у спиртів. Тому реакції фенолів з розривом зв'язку C—O проходять дуже важко. Тільки при дії  $\text{PCl}_3$  або  $\text{PCl}_5$  у жорстких умовах гідроксильна група заміщується на атом галогену, а основним продуктом є естер фосфатної або фосфітної кислоти відповідно:



#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ ЗВ'ЯЗКУ O—H

**Кислотні властивості.** Феноли — сильніші OH-кислоти, ніж спирти. Це пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома Оксигену в молекулі фенолу зміщена до ядра (+*M*-ефект OH-групи), що приводить до утворення часткового позитивного заряду  $\delta^+$  на атомі Оксигену та збільшення полярності зв'язку O—H порівняно зі спиртами. Крім того, фенолят-іон (феноксид-іон), який утворився, має підвищену стабільність за рахунок делокалізації негативного заряду по ароматичному радикалу:



Доведенням більш сильних кислотних властивостей фенолів порівняно зі спиртами може слугувати їх реакція з водними розчинами лугів з утворенням солей — фенолятів (феноксидів):



На відміну від фенолів, спирти, як слабші кислоти, здатні утворювати алкогولاتи тільки при взаємодії з лужними металами.

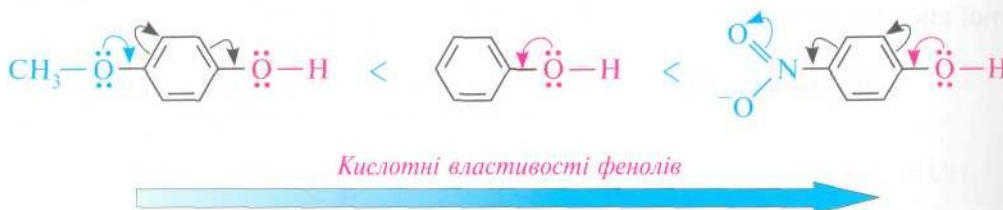
У водному розчині феноляти лужних металів частково гідролізовані (як солі слабких кислот і сильних основ), і тому їх розчини мають лужну реакцію.



Під дією розчинів карбонових і мінеральних кислот, у тому числі й карбонатної (вугільної) кислоти, із солей одержують вільні феноли.



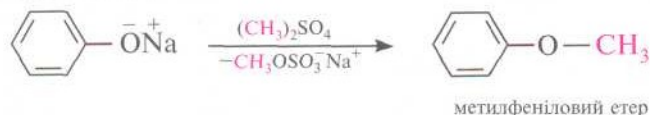
На кислотність фенолу значно впливають замісники в ароматичному ядрі (див. с. 92). Так, введення в *n*-положення бензенового ядра молекули фенолу електронакцепторних замісників ( $\text{—NO}_2$ ,  $\text{—CN}$ ,  $\text{—Hal}$  тощо) підсилює кислотні властивості фенолу. Уведення ж у *n*-положення електродонорних замісників ( $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$  і под.) приводить до зниження кислотності, оскільки при цьому зменшується зміщення електронів зв'язку  $\text{O—H}$  до атома Оксигену, що утруднює відрив протона:



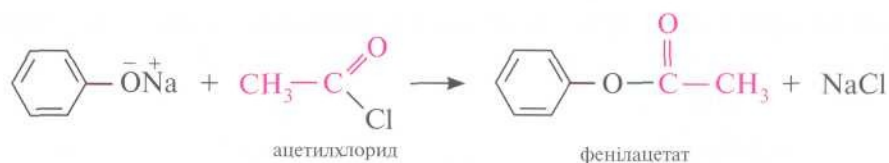
**Утворення етерів і естерів.** При взаємодії фенолятів з галогеналканами утворюються етери (див. реакцію Вільямсона, с. 251). Такі реакції називають *O*-алкілюванням, тому що при цьому алкілюється атом Оксигену:



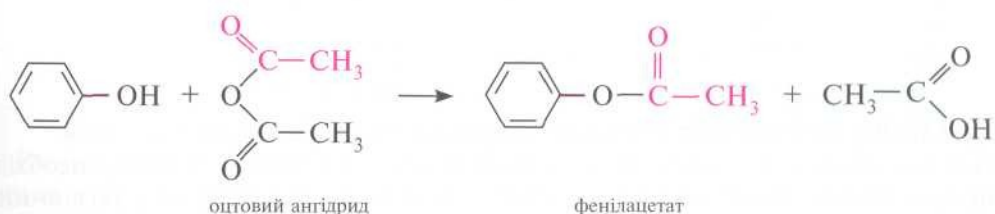
Метилкові етери фенолів зазвичай одержують взаємодією фенолятів з диметилсульфатом (*O*-алкілювання):



Аналогічно проходить реакція утворення естерів при взаємодії фенолят-іона з ацилюючими реагентами — галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот (*O*-ацилювання):



У реакцію O-ацилювання можуть вступати і феноли:

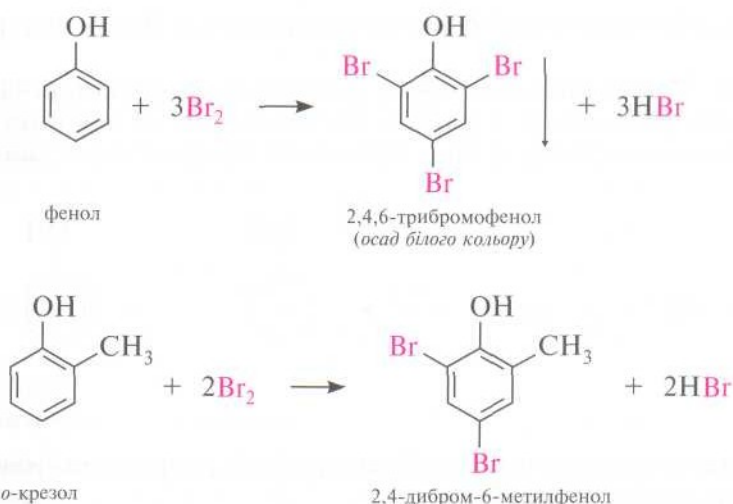


Ацилювання фенолів карбоновими кислотами в присутності сульфатної кислоти, на відміну від ацилювання спиртів, практично не використовується, тому що ця реакція через зменшення електронної густини на атомі Оксигену в молекулі фенолу проходить значно повільніше.

#### РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНОМУ КІЛЬЦІ ( $S_E$ )

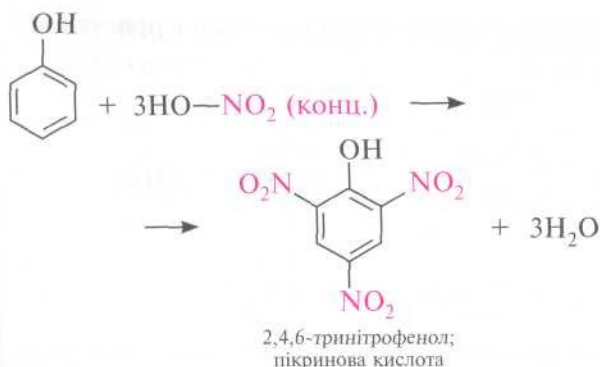
Гідроксильна група, виявляючи електронодонорні властивості, дуже сильно активує бензенове кільце відносно електрофільних реагентів. Реакції електрофільного заміщення  $S_E$  у фенолах перебігають в *o*- і *n*-положення. Фенолят-іони в реакції  $S_E$  ще активніші, ніж відповідні феноли. Через високу активність фенолів необхідно вживати спеціальних заходів для запобігання реакції окиснення та полізаміщення.

**Галогенування.** Зазвичай для введення атома галогену в бензенове кільце потрібні катализатори — кислоти Льюїса. Реакція галогенування фенолів, з огляду на їх високу реакційну здатність, перебігає досить легко за відсутності катализатора. Вони знебарвлюють бромну воду, причому відбувається заміщення всіх атомів Гідрогену в *o*- і *n*-положеннях:



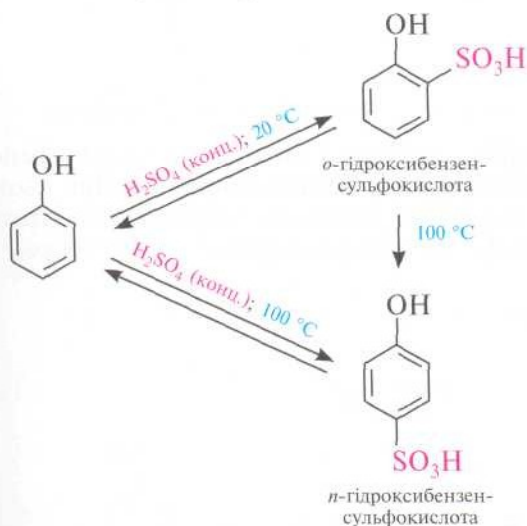






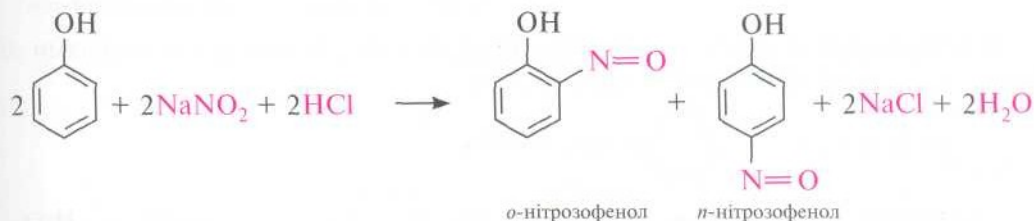
Раніше пікринову кислоту використовували як вибухову речовину.

**Сульфування.** Сульфування фенолу проходить досить легко і залежно від температурного режиму приводить до утворення *орто*- або *пара*-ізомерів:



*орто*-Ізомер при нагріванні до температури 100°C перегрупується в більш стійкий *пара*-ізомер.

**Нітрозування.** Фенол порівняно легко нітрозується нітритною кислотою вже при кімнатній температурі з утворенням суміші *орто*- і *пара*-ізомерів:



**Алкілювання і ацилювання.** Алкілювання фенолів можна проводити за реакцією Фріделя—Крафтса (*C*-алкілювання). Проте виходи в цій реакції, як правило, неви-



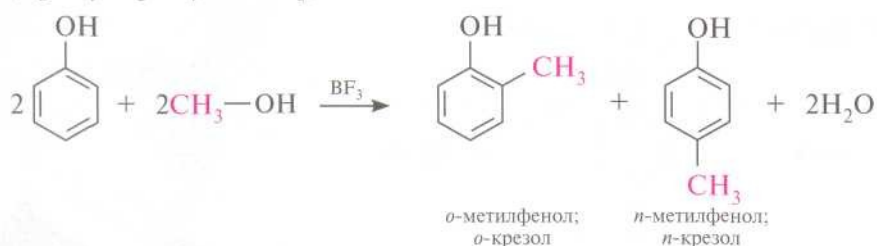
Адольф Вільгельм Герман КОЛЬБЕ  
(1818—1884)

Німецький хімік-органік. Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії. Здійснив синтез тетрахлорометану (1843), оцтової кислоти (1845) з елементів.

Відкрив загальний метод одержання карбонових кислот зі спиртів через нітрили (1847), електрохімічний метод одержання насичених вуглеводнів електролізом водних розчинів солей лужних металів карбонових кислот (реакція Кольбе) (1849).

Синтезував саліцилову (1860), мурашину (1861) кислоти, нітроетан (1872). Одночасно з Ф. А. Кекуле висловив припущення про чотиривалентність Карбону. Передбачив (1857) існування вторинних і третинних спиртів. Був запеклим супротивником теорії хімічної будови і стереохімії.

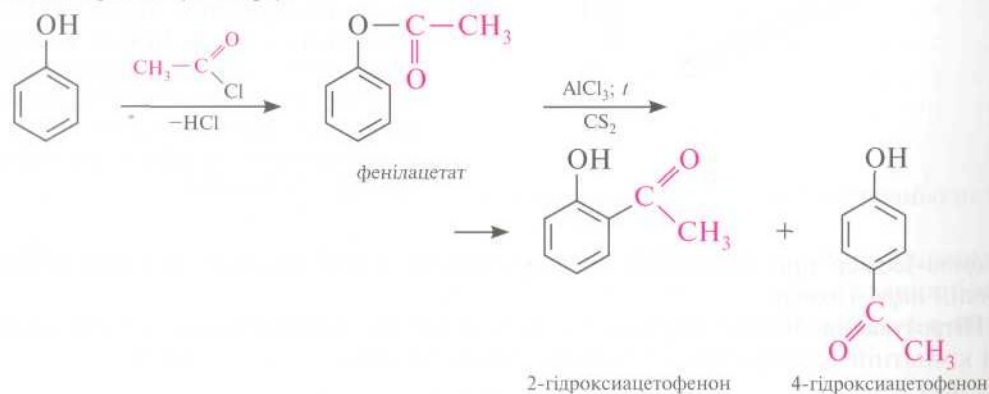
сокі. Найчастіше для алкілювання використовують спирти та алкени в присутності кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  або  $\text{BF}_3$ ):



Ацилювання фенолів також можна провести за реакцією Фріделя — Крафтса, діючи на феноли хлорангідридами та ангідридами кислот у присутності кислот Льюїса (С-ацилювання):



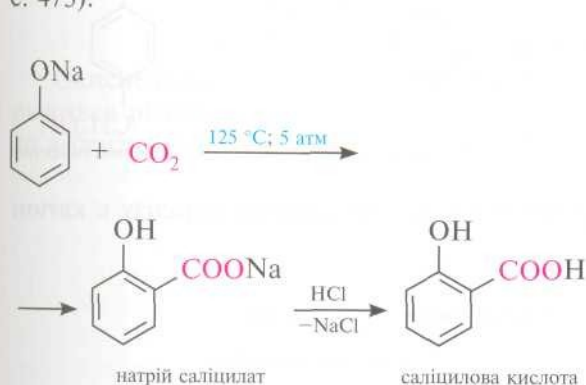
Однак частіше ацильні похідні фенолів одержують у дві стадії: спочатку феноли перетворюють у естери, які потім нагрівають з алюміній хлоридом. При цьому відбувається міграція ацильної групи від атома Оксигену гідроксильної групи в *o*- або *p*-положення ароматичного кільця. Ця реакція отримала назву «перегрупування Фріса» (1908 р.):



**Азосполучення.** Феноли, і особливо фенолят-іони, взаємодіють із солями діазонію з утворенням азосполук (див. с. 309):

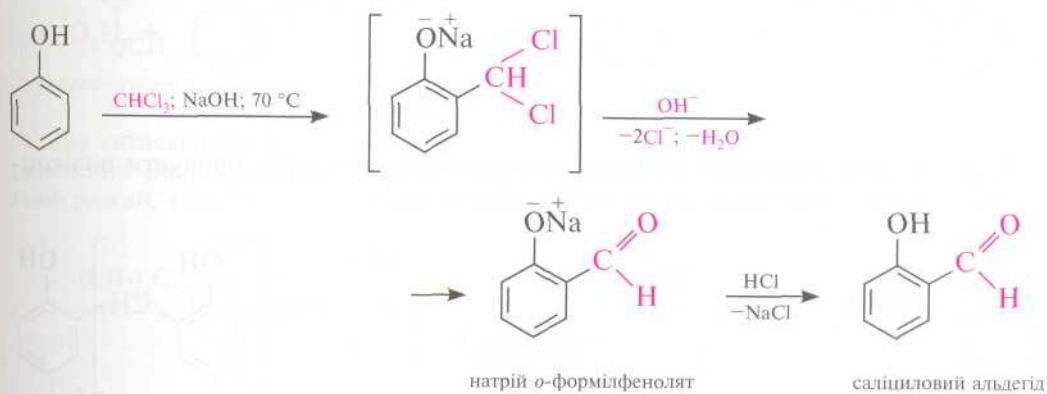


**Карбоксилювання (синтез фенолокарбонових кислот).** При нагріванні натрій феноляту в потоці карбон(IV) оксиду утворюється натрій саліцилат (реакція Кольбе—Шмітта, 1860 р.), який під дією мінеральних кислот перетворюється в саліцилову кислоту (див. с. 473):



Карбон(IV) оксид  $\text{CO}_2$  — дуже слабкий електрофіл, тому реакцію проводять з натрій фенолятом як більш активним субстратом.

**Формілювання (синтез ароматичних гідроксиальдегідів).** При нагріванні фенолів із хлороформом у водному або спиртовому розчині лугу утворюються ароматичні гідроксиальдегіди (реакція Реймера—Тімана, 1876 р.). На першій стадії реакції утворюється заміщений бензиліденхлорид, який потім піддається лужному гідролізу і приводить до утворення гідроксиальдегіду.



З високим рівнем регіоселективності утворюються *орто*-ізомери.

**Гідроксиметилування.** При обробці фенолів формальдегідом у кислому або лужному середовищі утворюється суміш *o*- і *p*-гідроксиметилфенолів.

### Йоган Карл Фердінанд ТІМАН (1848—1899)

Німецький хімік. Народився в Рюбеланді. Закінчив Берлінський університет (1871).

Професор Берлінського університету з 1882 р.

Основні наукові праці присвячені дослідженню терпенів. Разом з К. Реймером вивчав реакцію одержання ароматичних *o*-гідроксиальдегідів шляхом уведення формільної групи в молекулу фенолів при нагріванні їх з хлороформом у присутності лугу (реакція Реймера—Тімана). На основі цієї реакції вони одержали (1876) ванілін.

Використав (1884) алкілціаніди і нітрили для одержання амідоксимів. Вивчав ненасичені аліфатичні спирти. Запропонував (1898) формули гераніюлі і ліналоолі. Установив будову цитралю.

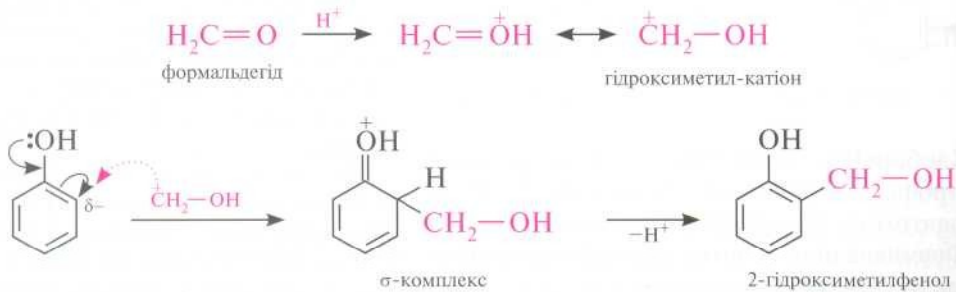
Разом зі своїм співробітником П. Крюгером виділив (1893) із кореневища ірису ірон — речовину із запахом фіалки. Конденсацією цитралю з ацетоном синтезував (1894) псевдоіонон і перетворив його в іонон.

**Карл Людвіг РЕЙМЕР**  
(1845—1883)

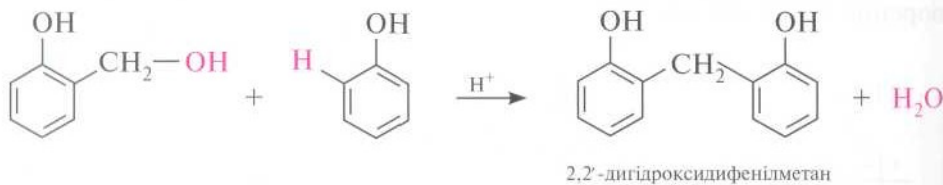
Німецький хімік. Основні наукові праці присвячені органічному синтезу. Відкрив (1876) реакцію одержання ароматичних *o*-гідроксиальдегідів при нагріванні фенолів із хлороформом у присутності луку. Вивчав її разом з Й. К. Ф. Тіманом (реакція Реймера—Тімана). Одержав (1876) ванілін при нагріванні гваяколу, хлороформу і натрій гідроксиду.



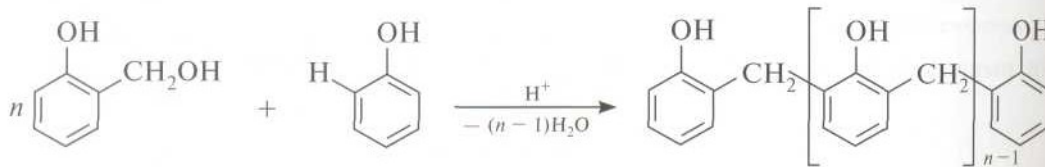
Механізм реакції —  $S_E$ , електрофілом в умовах кислотного каталізу є катіон  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ :



Гідроксиметилфеноли стійкі лише в лужному середовищі та при зниженій температурі. У присутності мінеральних кислот гідроксиметилфенол вступає в реакцію конденсації з молекулою фенолу:



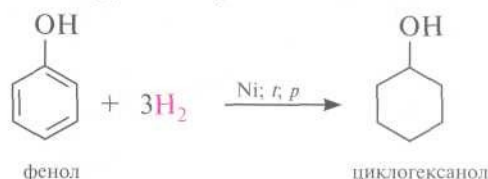
За більш жорстких умов утворюються високомолекулярні продукти поліконденсації — фенолоформальдегідні смоли (*бакеліти*):



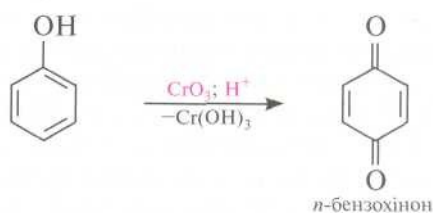
Фенолоформальдегідні смоли використовують для одержання пластмас, які мають підвищену термостійкість, а також як основи для іонітів (іонообмінні смоли), що застосовуються для демінералізації води, для очищення речовин, у тому числі і лікарських препаратів.

## РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

За умов каталітичного гідрування феноли відновлюються до циклоалканолів:



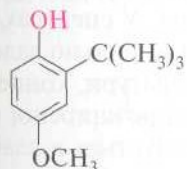
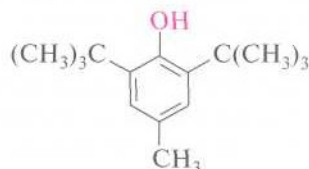
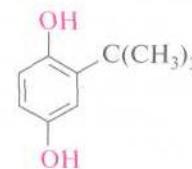
Окиснення фенолів відбувається складно. Залежно від природи окисника утворюються різні продукти. Хром(VI) оксид у кислому середовищі окиснює фенол до *n*-бензохінону:



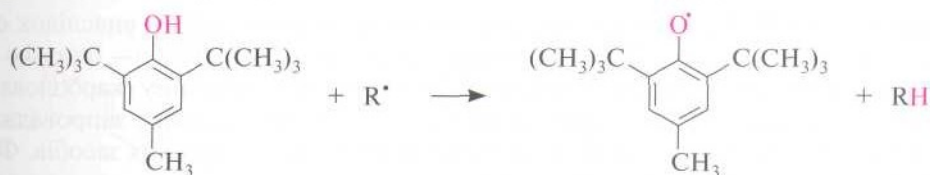
## «Пастки радикалів»

Антиоксидантами називають хімічні сполуки, здатні інгібувати або попереджати окисні процеси, що призводять до старіння полімерів, згіркнення харчових жирів, обсмолювання палива тощо.

Одними з ефективних синтетичних антиоксидантів є заміщені феноли, які містять в ароматичному ядрі об'ємні замісники.

2-*трет*-бутил-4-метоксифенол2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенол;  
іонол2-*трет*-бутилгідрохінон

Дія антиоксидантів ґрунтується на їхній здатності обривати розгалужене ланцюгове окиснення. Вони зв'язують вільні радикали, які викликають зростання ланцюга в ланцюговій реакції, а самі перетворюються в стабільні і малоактивні радикали.



Стеричні перепони з боку об'ємних *трет*-бутильних груп в ароматичному ядрі утворених арилоксильних радикалів унеможливають процес рекомбінації.

Антиоксиданти використовують при зберіганні харчових жирів, вітамінів, нафтопродуктів, синтетичних каучуків, гуми, деяких полімерних матеріалів.

При окисненні фенолу калій персульфатом у лужному середовищі утворюється гідрохінон (*реакція Ельбса*):



### 22.5.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОДНОАТОМНИХ ФЕНОЛІВ

**Хімічні методи.** Для більшості фенолів характерна кольорова реакція з ферум(III) хлоридом. Унаслідок реакції утворюються комплексні сполуки, які мають інтенсивне забарвлення. При взаємодії фенолу з ферум(III) хлоридом утворюється суміш комплексних сполук  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$ , забарвлених у фіолетовий колір. Крезолі з  $\text{FeCl}_3$  дають голубе,  $\alpha$ -нафтол — фіолетове,  $\beta$ -нафтол — зелене забарвлення розчину. Феноли з вільними *орто*- та *пара*-положеннями знебарвлюють бромну воду та утворюють при цьому продукти заміщення, які звичайно випадають в осад (див. с. 369).

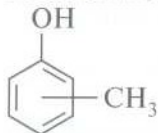
Для ідентифікації фенолів можна використати реакцію азосполучення із солями діазонію (див. с. 309). Зазвичай для цього обирають діазотовану сульфанілову кислоту. У процесі взаємодії з фенолами утворюються азобарвники (забарвлені продукти).

**Спектральні методи.** У ІЧ-спектрах фенолів, як і спиртів, виявляється сильна широка смуга валентних коливань зв'язку  $\text{O—H}$  у ділянці  $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ . Положення смуги валентних коливань зв'язку  $\text{C—O}$  ( $\sim 1230\text{ см}^{-1}$ ) відрізняється від положення цієї смуги в спектрах спиртів ( $1200\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ ). Для фенолів у ІЧ-спектрі спостерігається і поглинання ароматичного кільця. У спектрах ПМР положення сигналу протона гідроксильної групи, як і в спиртів, сильно залежить від того, наскільки сильний водневий зв'язок, а також від температури, концентрації та природи розчинника. Сигнал може виявлятися у вигляді розширеної смуги в ділянці  $\delta = 4\text{...}7\text{ млн}^{-1}$  і за наявності водневих зв'язків зміщується в слабкіше поле ( $\delta = 6\text{...}12\text{ млн}^{-1}$ ).

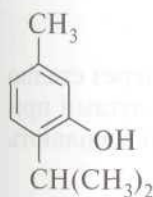
В УФ-спектрах фенолів спостерігається поглинання в ділянках  $210\text{—}230$  і  $270\text{—}280\text{ нм}$ .

### 22.5.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Фенол**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Безбарвні кристали, які рожевіють на повітрі внаслідок окиснення (т. пл.  $43^\circ\text{C}$ , т. кип.  $182^\circ\text{C}$ ). Розчиняється у воді (при  $15^\circ\text{C}$  — близько 8%). Має антисептичні властивості. У вигляді 5%-вого водного розчину (карболова кислота) використовується як дезінфікуючий засіб. Знайшов широке запровадження у виробництві пластмас, барвників, вибухових речовин, лікарських засобів. Фенол токсичний, може викликати опіки шкіри.



**Крезолі** (*о*-, *м*-, *п*-метилфеноли). Використовуються для виробництва пластмас, барвників і т. ін. Суміш ізомерних крезолів з милами використовують як дезінфікуючий засіб у ветеринарній практиці (лізол, креолін).

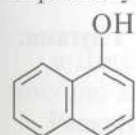
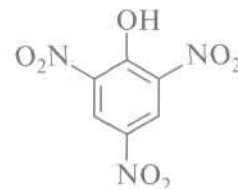


**Тимол** (2-ізопропіл-5-метилфенол). Кристалічна речовина (т. пл. 50°C, т. кип. 232,9°C). Добре розчиняється в етанолі, діетиловому етері, бензені.

Застосовується в медицині як антисептичний і протиглісний засіб.

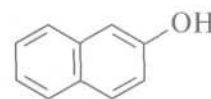
Використовується у виробництві ментолу.

**Пікринова кислота** (2,4,6-тринітрофенол). Жовті кристали, малорозчинні у воді, краще — в органічних розчинниках (т. пл. 122°C). Вибухає при терті, нагріванні до 300°C, ударі, контакті з металами та їх оксидами. Пікринова кислота вживається у виробництві азобарвників, широко використовується у фармацевтичному аналізі.



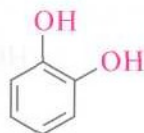
**α-Нафтол** (1-гідроксинафтален). Жовтуваті кристали (т. пл. 122°C, т. кип. 286°C), погано розчиняється у воді, розчинний у спирті, діетиловому етері, хлороформі, бензені. Використовується у виробництві нафтолсульфокислот, галогено- і нітронафтолів, азобарвників.

**β-Нафтол** (2-гідроксинафтален). Білий кристалічний порошок (т. пл. 93°C, т. кип. 351°C), розчинний в органічних розчинниках і нерозчинний у воді. Використовується у виробництві нафтолсульфокислот і антиоксидантів для каучуків, а також як реагент у фармацевтичному аналізі.

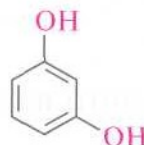


## 22.6. ДВОХ, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНІ ФЕНОЛИ

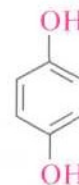
Назви багатоатомних фенолів утворюють за загальними правилами номенклатури IUPAC. Для найпростіших представників використовують і тривіальні назви:



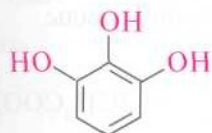
1,2-дигідроксибензен;  
пірокатехін;  
пірокатехол\*



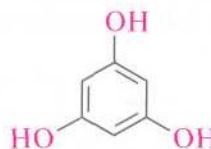
1,3-дигідроксибензен;  
резорцин;  
резорцинол\*



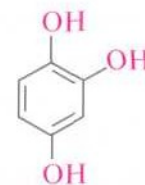
1,4-дигідроксибензен;  
гідрохінон



1,2,3-тригідроксибензен;  
пірогалол



1,3,5-тригідроксибензен;  
флороглюцин;  
флороглюцинол\*

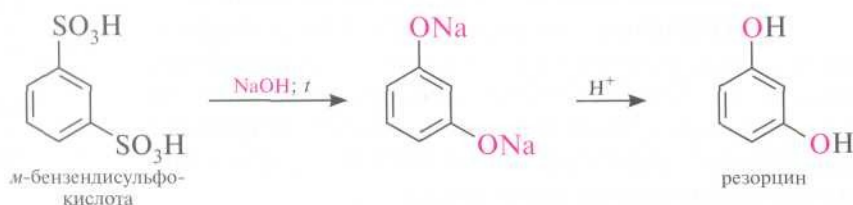


1,2,4-тригідроксибензен;  
оксигідрохінон

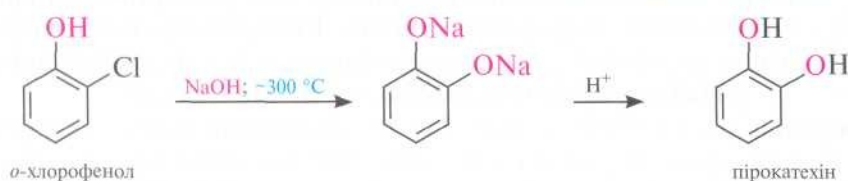
\* За пропозицією УНКоХіТерН (див. с. 26).

## 22.6.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

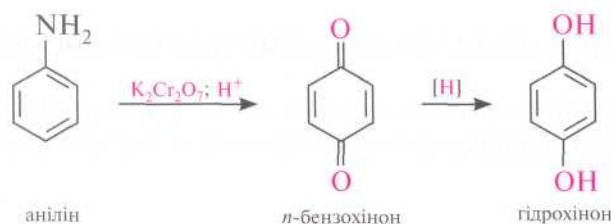
**Сплавлення ароматичних сульфокислот з лугами.** Реакція перебігає через стадію утворення натрієвих або калієвих солей сульфокислот, які з твердими лугами при температурі 300—350 °С утворюють феноляти, з яких при підкисленні виділяють феноли (див. розд. 22.5.2 і 29.3).



**Взаємодія дигалогенопохідних бензену або галогенозаміщених фенолів з лугами:**



**Добування гідрохінону з аніліну.** Для одержання гідрохінону використовують реакцію окиснення аніліну до *n*-бензохінону з подальшим його відновленням:



## 22.6.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для багатоатомних фенолів характерні ті ж реакції, що і для одноатомних. Вони легко галогенуються, нітруються, сульфуються і т. д. Проте перебіг реакцій має свої особливості.

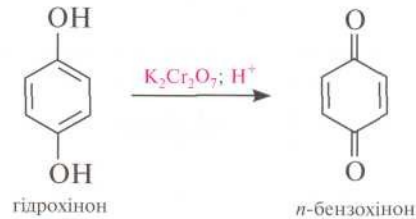
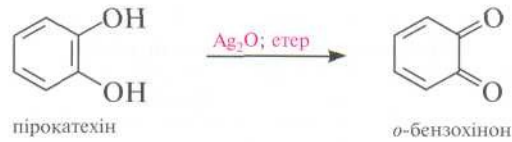
**Кислотні властивості.** Двохатомні феноли — сильніші кислоти, ніж фенол. Тому вони здатні утворювати солі не тільки з лужними, але і з важкими металами. Пірокатехін при взаємодії з свинцевим ацетатом утворює нерозчинну сіль:



Цю реакцію використовують для виявлення в сполуках пірокатехінового фрагмента.

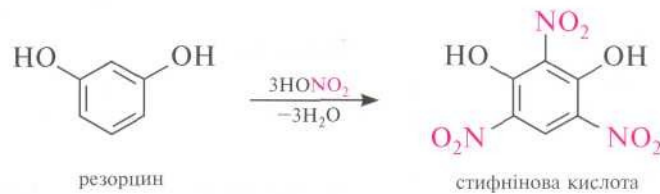
**Окиснення.** Багатоатомні феноли набагато легше, ніж одноатомні, взаємодіють з окисниками. При окисненні пірокатехіну і гідрохінону утворюються відповідні бензохінони. Особливо легко окиснюється гідрохінон:



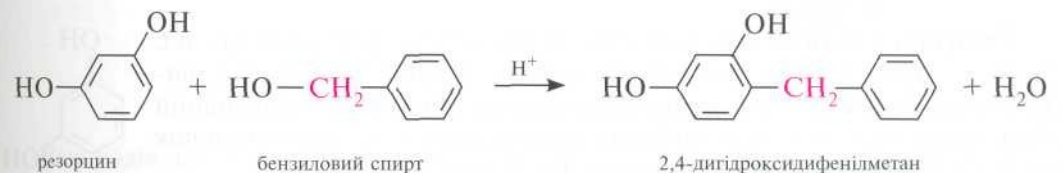
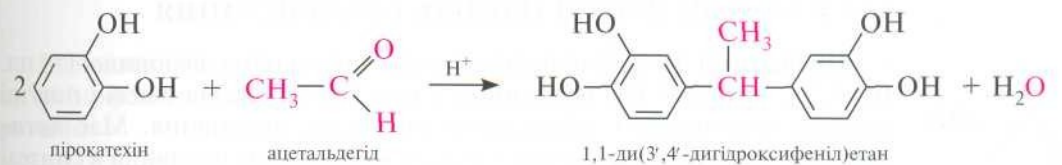


*m*-Дигідроксибензени також окиснюються, але не утворюють *m*-бензохінонів, тому що для останніх неможлива плоска ненапружена структура.

**Реакції заміщення та конденсації.** Ці реакції перебігають ще легше, ніж у фенолу. Навіть за м'яких умов утворюються ди- і тризаміщені феноли:



Дуже легко відбувається конденсація багатоатомних фенолів з альдегідами та ароматичними спиртами:

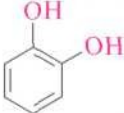
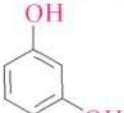
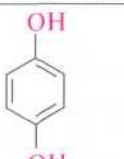
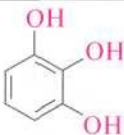
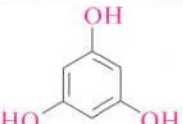


### 22.6.3. ІДЕНТИФІКАЦІЯ

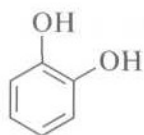
Для аналізу багатоатомних фенолів придатні ті ж методи, що і для одноатомних (див. с. 358). Широко використовується реакція багатоатомних фенолів із ферум(III) хлоридом, унаслідок якої з'являється характерне забарвлення (див. табл. 22.2).

Таблиця 22.2

Забарвлення фенолів у реакції з  $\text{FeCl}_3$ 

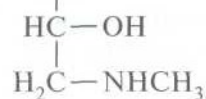
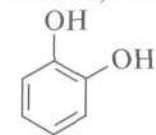
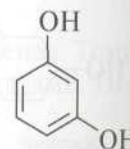
Сполука	Назва	Характерне забарвлення
	Пірокатехін	Зелене
	Резорцин	Синє
	Гідрохінон	Зелене, яке переходить в жовте
	Пірогалол	Червоне
	Флороглюцін	Темно-фіолетове

#### 22.6.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

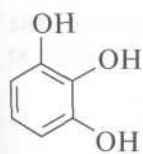


**Пірокатехін** (*o*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл.  $105^\circ\text{C}$ , т. кип.  $245^\circ\text{C}$ ), розчинний у воді і спиртах. На світлі і повітрі набуває коричневого забарвлення внаслідок окиснення. Має антисептичні властивості, використовується як вихідна речовина в синтезі лікарського препарату — адреналіну; застосовується у фотографії як проявник.

**Резорцин** (*m*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл.  $110^\circ\text{C}$ , т. кип.  $178^\circ\text{C}$ ), розчинний у воді. Використовується у виробництві барвників, резорциноформальдегідних смол. Ефективний антисептик при лікуванні шкірних захворювань (у складі примочок і мазей). Резорцин подразнює шкіру і слизові оболонки.

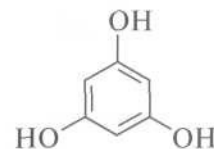


**Адреналін** ( $\alpha$ -3,4-дигідроксифеніл- $\beta$ -метиламіноетанол). Кристалічна речовина, добре розчиняється в гарячій воді. Є гормоном групи катехоламінів, які виробляє внутрішня мозкова частина надниркових залоз. Бере участь у регуляції вуглеводного і жирового обміну. Застосовується в медичній практиці у вигляді гідрохлориду або гідротартрату завдяки здатності звужувати дрібні кровоносні судини, підвищувати артеріальний тиск, стимулювати діяльність серця і т. ін.



**Пірогалол** (1,2,3-тригідроксибензен). Біла кристалічна речовина (т. пл. 134°C, т. кип. 309°C), розчиняється у воді, спиртах. На світлі темніє. Сильний відновник. Активно реагує з киснем у лужному розчині, у зв'язку з чим його застосовують для поглинання  $O_2$  у газоаналізаторах. Використовується у виробництві барвників, як відновник в органічному синтезі, проявник у фотографії.

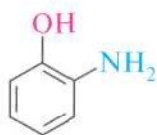
**Флороглюцин** (1,3,5-тригідроксибензен). Кристалічна речовина (т. пл. 223°C), розчинний у спиртах і погано — у воді, сублимується. Застосовується як азоскладовий компонент світлочутливих паперів та плівок. Використовується також в якісному аналізі як аналітичний реагент, зокрема для виявлення пентоз.



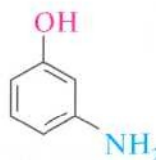
## 22.7. АМІНОФЕНОЛИ

*Амінофенолами називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять у своєму складі фенольний гідроксил і аміногрупу.*

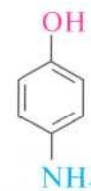
За взаємним розміщенням аміногрупи та фенольного гідроксилу розрізняють *орто-*, *мета-* і *пара-*амінофеноли:



o-амінофенол



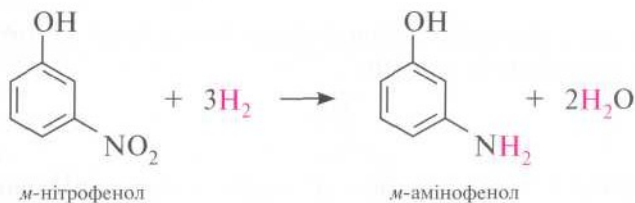
m-амінофенол



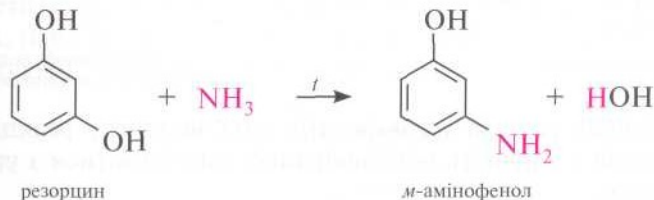
p-амінофенол

### 22.7.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

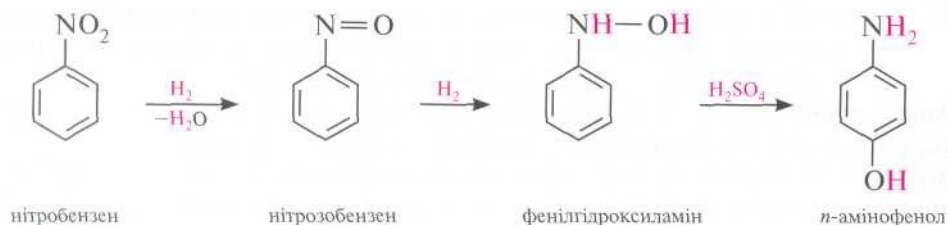
**Відновлення нітрофенолів.** Один з найбільш розповсюджених способів добування амінофенолів. Відновлення зазвичай проводять цинковим пилом у лужному розчині:



**Взаємодія двохатомних фенолів з амоніаком.** При нагріванні двохатомних фенолів з амоніаком відбувається заміщення одного з фенольних гідроксилів на аміногрупу:

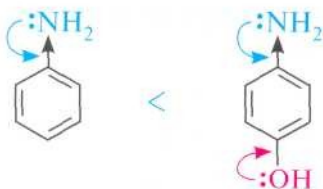


**Відновлення нітробензену.** Метод застосовується для промислового виробництва *n*-амінофенолу. Він ґрунтується на перегрупуванні фенілгідроксиламіну під дією концентрованої сульфатної кислоти:

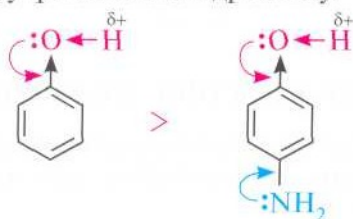


### 22.7.2. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

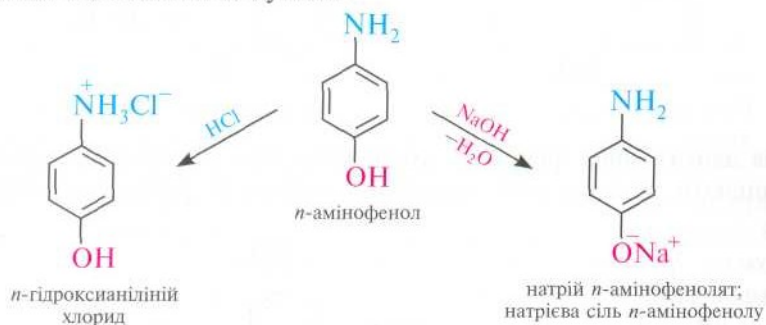
Амінофеноли мають властивості фенолів (див. розд. 22.5.4) і властивості ароматичних амінів (див. розд. 20.3.3). Основні властивості амінофенолів порівняно з аніліном дещо вищі, що пояснюється електрондонорним впливом гідроксильної групи:



У той же час присутність ароматичної аміногрупи приводить до деякого зниження кислотного характеру фенольного гідроксилу:

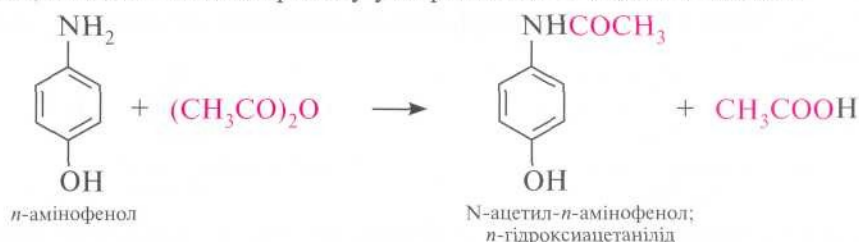


Таким чином, амінофеноли є амфотерними речовинами і здатні утворювати солі з мінеральними кислотами та лугами:

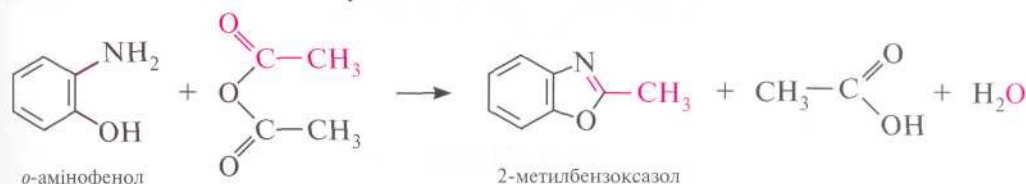


Серед специфічних реакцій амінофенолів слід виділити реакцію ацилювання *o*- та *n*-амінофенолів і здатність *o*-амінофенолу циклізуватися з утворенням гетероциклічних сполук.

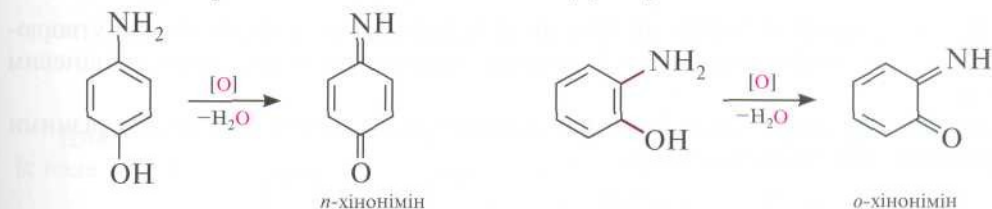
При ацилюванні *n*-амінофенолу утворюються N-ацильні похідні:



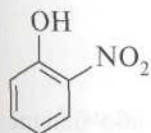
Дія оцтового ангідриду на *o*-амінофенол приводить до замикання циклу з утворенням 2-метилбензоксазолу:



*o*- і *n*-Амінофеноли легко окиснюються, утворюючи хіноніміни:



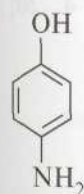
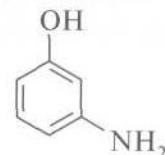
### 22.7.3. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ



***o*-Амінофенол.** Кристалічна речовина (т. пл. 174°C), яка швидко темніє на повітрі. Використовується у виробництві деяких азобарвників, лікарських препаратів (нітроксоліну і т. ін.), входить до складу барвника для хутра.

***m*-Амінофенол.** Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 123°C). Важливий вихідний продукт для виробництва родамінових і розамінових барвників.

Особливе значення у виробництві барвників має його N,N-диметильна похідна.

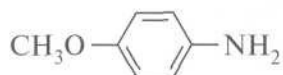


***n*-Амінофенол.** Кристалічна речовина (т. пл. 184°C), яка швидко темніє на повітрі внаслідок утворення продуктів окиснення. Використовується як проявна речовина у фотографії, а також як проміжні продукти у виробництві барвників.

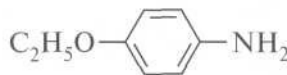
Ацетильна похідна *n*-амінофенолу — *n*-ацетамідофенол (парацетамол, колпол, панадол, тайленол, ефералган) застосовується в медицині як жарознижуючий і безпечний засіб.



Велике значення в синтезі лікарських препаратів і барвників мають етери амінофенолів. Метилкові етери амінофенолів називають *анізидинами*, етилові — *фенетидинами*.

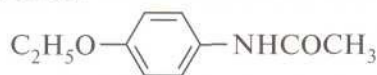


метилковий етер *n*-амінофенолу;  
*n*-анізидин



етилковий етер *n*-амінофенолу;  
*n*-фенетидин

Ацетильна похідна *n*-фенетидину — фенацетин застосовується як жарознижувачий та антиневралгічний засіб.



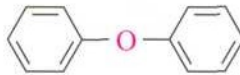
фенацетин

## 22.8. ЕТЕРИ

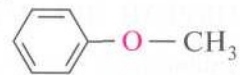
*Етери* називають органічні сполуки загальної формули  $R-O-R'$ .

Їх також можна розглядати як похідні спиртів, енолів та фенолів, які утворюються внаслідок заміщення атома Гідрогену гідроксильної групи вуглеводневим залишком.

Радикали в етерах можуть бути однаковими (*симетричні етери*) або різними (*несиметричні, або змішані етери*):

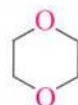


симетричні етери



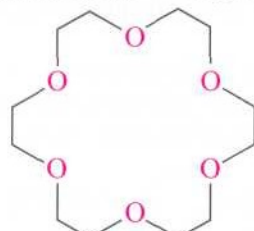
несиметричні етери

Етери можуть мати і циклічну будову. У циклічних етерах один або більше атомів Оксигену входять до складу циклу.



циклічні етери

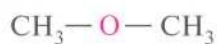
Макроциклічні поліетери загальної формули  $[-CH_2-CH_2O-]_n$ , де  $n = 4 \dots 20$ , називають *краун-етерами* (від англ. *crowн* — корона).



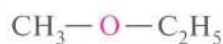
краун-етер

## 22.8.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

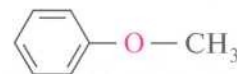
Назви етерів за *радикало-функціональною номенклатурою* утворюють з назв вуглеводневих радикалів R і R' (за алфавітним порядком), суфікса *-овий* і слова *етер*:



диметильовий етер

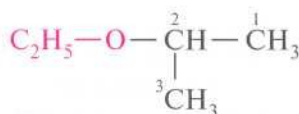


етилметильовий етер

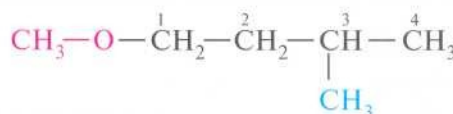


метилфенільовий етер

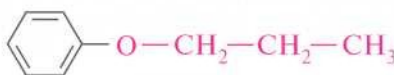
За *замісничковою номенклатурою IUPAC* етери розглядають як похідні вуглеводнів, в яких один з атомів Гідрогену заміщений R-оксигрупою (RO—). За родоначальну структуру беруть більш складний за структурою радикал:



2-етоксипропан



3-метил-1-метоксибутан



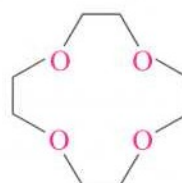
пропоксибензен

Циклічні етери частіше розглядають як гетероциклічні сполуки і для складання їх назв застосовують тривіальну і систематичну номенклатури (див. гл. 31).

оксиран;  
етиленоксид;  
епоксиетаноксетан;  
триметиленоксидоксолан;  
тетрагідрофуран (ТГФ)

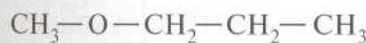
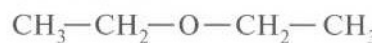
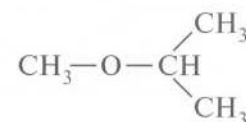
1,4-діоксан

У назвах краун-етерів цифра в квадратних дужках позначає загальну кількість атомів у макроциклі, а інша цифра — кількість атомів Оксигену.



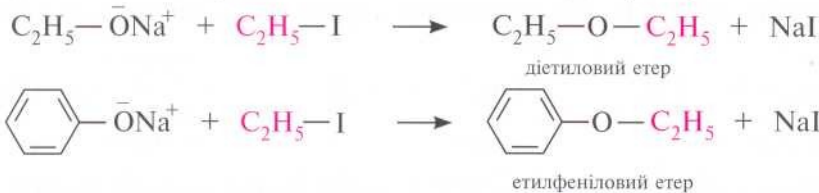
[12]-краун-4

*Ізомерія етерів* зумовлена ізомерією радикалів, зв'язаних з атомом Оксигену:

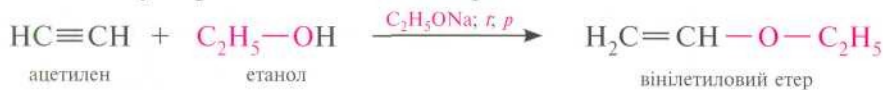
метилпропіловий етер;  
1-метоксипропандіетильовий етер;  
етоксиетанізопропілметильовий етер;  
2-метоксипропан

## 22.8.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія алкоголятів і фенолятів з галогеналканами (див. реакція Вільямсона, с. 251)



**Приєднання спиртів і фенолів до алкінів** (див. с. 171). Реакція перебігає за механізмом  $A_N$ . Спирти приєднуються до алкінів у присутності алкоксидів і гідроксидів лужних металів з утворенням вінілових етерів:



Утворення арилвінілових етерів  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—O—Ar}$  відбувається за більш жорстких умов при взаємодії фенолів з ацетиленом.

**Міжмолекулярна дегідратація спиртів.** При нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти або інших водовіднімаючих засобів утворюються етери (див. с. 324):



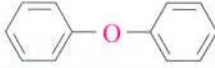
**Дегідратація гліколей.** Внутрішньо- і міжмолекулярна дегідратація гліколей дозволяє одержувати циклічні етери — тетрагідрофуран (с. 338), 1,4-діоксан (с. 337), краун-етер (с. 338) і т. ін.

## 22.8.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Діалкілові етери — безбарвні рідини зі своєрідним «ефірним» запахом і відносно низькими порівняно з відповідними спиртами температурами кипіння. Алкілариллові і діариллові етери — безбарвні рідини або кристалічні речовини з приємним запахом (табл. 22.3).

Таблиця 22.3

Фізичні характеристики деяких етерів

Сполука	Назва	Температура, °С	
		плавлення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	Диметиловий етер	– 138,5	– 23,7
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	Діетиловий етер	– 116,3	34,6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}=\text{CH}_2$	Вінілетиловий етер	–	36,0
	Метилфеніловий етер; анізол	– 37,5	153,8
	Дифеніловий етер; дифенілоксид	26,8	259,3

Молекули етерів не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків. Властивості окремих циклічних етерів розглянуто в гл. 31 і розд. 32.3.3.



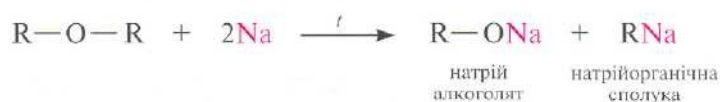
## 22.8.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У хімічному відношенні етери є дуже інертними речовинами. Вони не реагують з розведеними мінеральними кислотами і лугами на холоді. Етери виявляють слабкі основні властивості за рахунок наявності на атомі Оксигену неподілених пар електронів. Вони піддаються розщепленню під дією йодидної і концентрованої сульфатної кислот. Реакційна здатність вінілових і арилових етерів зумовлена природою вуглеводневого радикала.

**Утворення оксонієвих солей.** Етери утворюють з концентрованими мінеральними кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> і т. ін.) оксонієві солі. Протон кислоти приєднується за рахунок неподіленої пари електронів атома Оксигену:

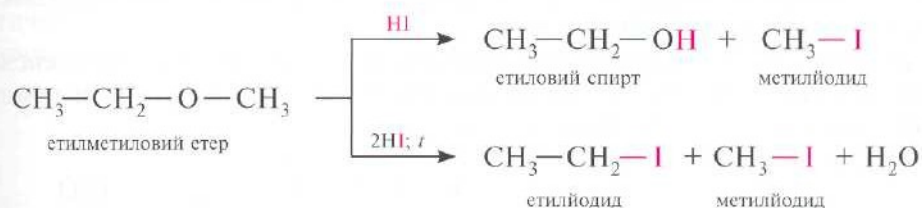


**Розщеплення етерів. Розщеплення під дією лужних металів.** Етери піддаються розщепленню під дією металічного натрію, калію та особливо літію.



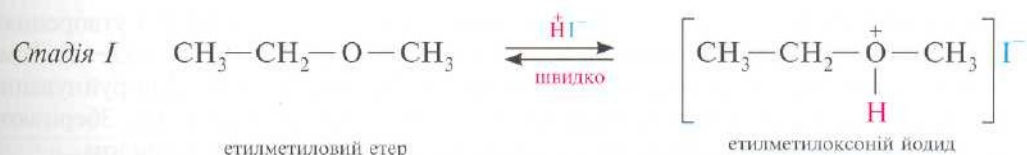
**Розщеплення під дією кислот (ацидоліз).** Реакцію розщеплення органічних сполук під дією кислот називають ацидолізом. Концентровані кислоти (HI, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) уже при кімнатній температурі розщеплюють етери.

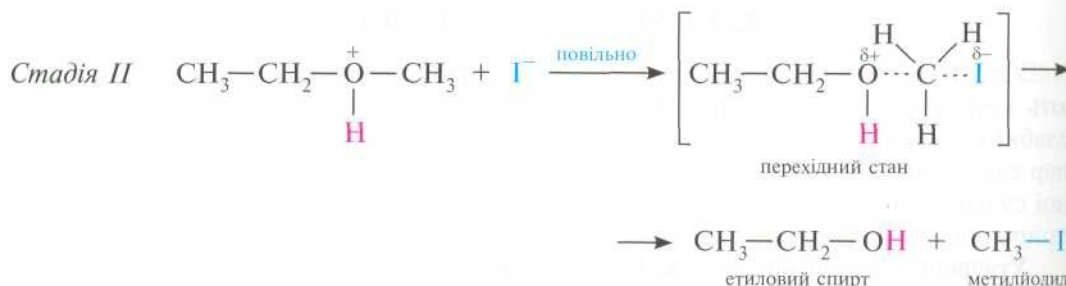
У реакції з йодидною кислотою при еквімолярному співвідношенні реагентів утворюються галогеновуглеводні і спирт, у надлишку кислоти — тільки галогеновуглеводні.



У несиметричних етерах нуклеофільній атаці переважно піддається найбільш стерично досяжний радикал.

Реакція перебігає за механізмом S<sub>N</sub>2:

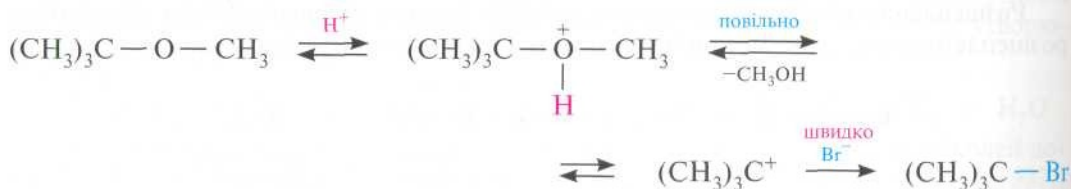




При взаємодії еквімолярних кількостей галогенідної кислоти і діалкілових етерів, у складі яких один радикал первинний, а інший — третинний, алільний або бензильний, утворюється первинний спирт.



Реакція проходить за механізмом S<sub>N</sub>1:



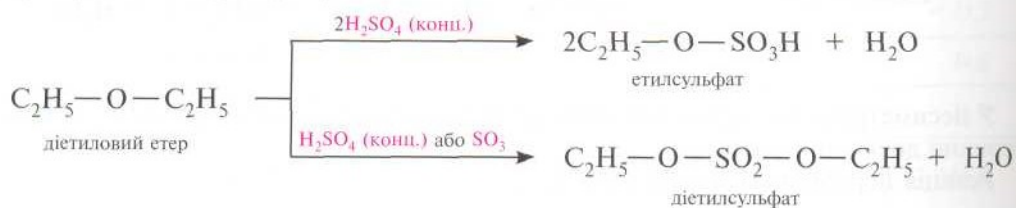
При взаємодії еквімолярних кількостей галогенідної кислоти й алкіларилових етерів утворюються фенол і алкілгалогенід.



Ця реакція взята за основу *методу Цейзеля*, що застосовується для кількісного визначення метокси- та етоксигруп.

Діарилові етери не піддаються розщепленню під дією галогенідних кислот.

Розщеплення етерів під дією концентрованої сульфатної кислоти приводить до утворення естерів сульфатної кислоти:



**Окиснення етерів.** Етери окиснюються під дією кисню повітря з утворенням вибухонебезпечних гідропероксидів R—O—OH і пероксидів R—O—O—R. Тому перегонку етерів не можна вести насухо через небезпеку вибуху. Для руйнування пероксидів етер обробляють відновником, який розкладає пероксид. Зберігають вільні від пероксидів етери над металічним натрієм або кальцій гідридом.

### 22.8.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЕТЕРІВ

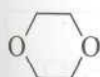
Ідентифікацію етерів через їх низьку реакційну здатність за допомогою хімічних методів здійснюють рідко. Будову етерів зазвичай встановлюють у ході аналізу продуктів їх розщеплення йодидною кислотою.

У ІЧ-спектрах діалкілових етерів спостерігаються смуги валентних коливань зв'язку С—О ( $1150\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ ), а для арилових і вінілових етерів — у ділянці  $1275\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . У спиртах також спостерігається смуга  $\nu_{\text{C—O}}$  в ділянці  $1100\text{ см}^{-1}$ , але для етерів у ІЧ-спектрах немає характеристичної смуги ОН-групи.

У ПМР-спектрах будову етерів можна проаналізувати лише за впливом атома Оксигену на сигнали сусідніх зв'язків С—Н.

### 22.8.6. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Діетиловий етер**<sup>1</sup> (етоксиетан)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ . Безбарвна летка легкозаймиста рідина зі специфічним запахом, утворює з повітрям вибухову суміш (т. кип.  $36,5^\circ\text{C}$ ). Змішується з більшістю органічних розчинників. Не змішується з водою, значно легша від останньої. Часто використовується як розчинник. Широко застосовується в медицині як препарат для загального наркозу. При дії сонячного світла на повітрі він легко окиснюється з утворенням ацетальдегіду, гідропероксиду ( $\text{CH}_3\text{—СНОН—ООН}$ ), пероксиду ( $\text{CH}_3\text{—СНОН—O—O—СНОН—CH}_3$ ) та інших дуже отруйних речовин, присутність яких неприпустима в «Ефірі для наркозу».



**Діоксан.** Прозора безбарвна рідина (т. пл.  $11,8^\circ\text{C}$ , т. кип.  $101,5^\circ\text{C}$ ), змішується з водою, горить блакитним полум'ям. Ефективний розчинник органічних речовин. Отруйний.

**Анізол** (метоксибензен, метилфеніловий етер)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_3$ . Рідина, змішується з органічними розчинниками, не змішується з водою (т. пл.  $-37,5^\circ\text{C}$ , т. кип.  $153,8^\circ\text{C}$ ). Подразнює слизові оболонки. Використовується у виробництві пахучих речовин, дисперсних барвників.

**Фенетол** (етоксибензен, етилфеніловий етер)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ . Безбарвна рідина, змішується з етанолом, етером та іншими органічними розчинниками, практично не змішується з водою (т. пл.  $-29,5^\circ\text{C}$ , т. кип.  $170^\circ\text{C}$ ). Використовується як розчинник, а також у виробництві пахучих речовин.

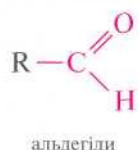
## Глава 23

### АЛЬДЕГІДИ. КЕТОНИ

*Альдегідами і кетонами називають похідні вуглеводнів, що містять карбонільну групу  $>C=O$ .*

У молекулах альдегідів карбонільна група зв'язана з атомом Гідрогену й вуглеводневим радикалом<sup>1</sup>. Угрупування  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C \\ | \\ H \end{array}$  називають *альдегідною групою*.

У молекулах кетонів карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими радикалами і називається *кетогрупою*.



Альдегіди і кетони належать до групи *карбонільних сполук*.

Залежно від будови вуглеводневого радикала альдегіди і кетони поділяють на *аліфатичні, аліциклічні та ароматичні*. Серед аліфатичних альдегідів і кетонів розрізняють *насичені і ненасичені*.

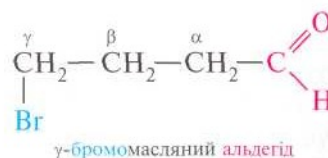
#### 23.1. НАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

##### 23.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У номенклатурі альдегідів і кетонів використовують тривіальні та систематичні назви. *Тривіальні назви* альдегідів походять від назв кислот, на які вони перетворюються при окисненні. Альдегід, при окисненні якого одержують мурашину (форміатну) кислоту, називають мурашиний альдегід, або формальдегід (від лат. *acidum formicum*); альдегід, при окисненні якого утворюється оцтова (ацетатна) кислота,— оцтовий альдегід, або ацетальдегід (від лат. *acidum aceticum*) і т. д.

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви альдегідів утворюють від назви вуглеводню з такою ж самою кількістю атомів Карбону (включаючи атом Карбону альдегідної групи) з додаванням суфіксу *-аль*. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з атома Карбону альдегідної групи. Приклади назв альдегідів за тривіальною та замісничовою номенклатурами наведені в табл. 23.1.

Нерідко в назвах альдегідів положення замісників указують грецькими літерами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д. (літерою  $\alpha$  позначають атом Карбону, сусідній з альдегідною групою):

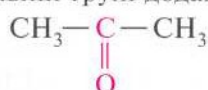


<sup>1</sup> У складі формальдегіду  $H-C(=O)-H$  карбонільна група зв'язана з двома атомами Гідрогену.

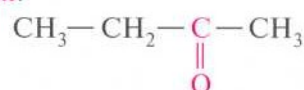
Назви альдегідів аліфатичного ряду

Сполука	Назва за номенклатурою	
	тривіальною	замісничовою
$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Мурашиний альдегід; формальдегід	Метаналь
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Оцтовий альдегід; ацетальдегід	Етаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Пропіоновий альдегід	Пропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Масляний альдегід; бутиральдегід	Бутаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Ізомасляний альдегід	2-Метилпропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Валеріановий альдегід	Пентаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	Ізовалеріановий альдегід	3-Метилбутаналь

Для назв кетонів широко використовують *радикало-функціональну номенклатуру*, за якою до назв (в алфавітному порядку) замісників вуглеводневих радикалів при карбонільній групі додають суфікс **-кетон**:

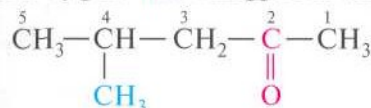


диметилкетон

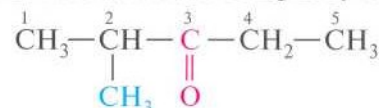


етилметилкетон

При утворенні назв кетонів за *замісничовою номенклатурою* обирають найдовший вуглецевий ланцюг, до складу якого входить кетогрупа. Нумерацію здійснюють так, щоб атом Карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер. Потім до назви насиченого вуглеводню, який містить таку ж саму кількість атомів Карбону, додають суфікс **-он** і цифровий локант, що позначає атом Карбону кетогрупи:



4-метил-2-пентанон



2-метил-3-пентанон

Для деяких кетонів збереглися *тривіальні назви*. Диметилкетон частіше називають ацетоном. Приклади назв кетонів за радикало-функціональною та замісничковою номенклатурами наведені в табл. 23.2.

Таблиця 23.2

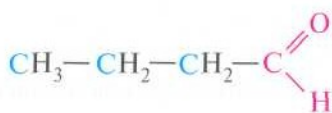
Назви кетонів аліфатичного ряду

Сполука	Назва за номенклатурою	
	радикало-функціональною	замісничковою
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Диметилкетон	Пропанон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Етилметилкетон	Бутанон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Метилпропілкетон	2-Пентанон
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Діетилкетон	3-Пентанон

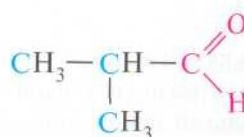
Для карбонільних сполук характерна *структурна ізомерія*. Альдегіди та кетони, які містять однакову кількість атомів Карбону, ізомерні між собою. Так, пропанон

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  і пропаналь  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  є структурними ізомерами (*ізомерами функціональної групи*).

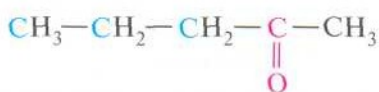
Ізомерія альдегідів і кетонів може бути пов'язана з різною *структурою вуглецевого ланцюга*:



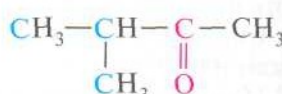
масяний альдегід



ізомасяний альдегід

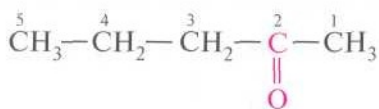


2-пентанон

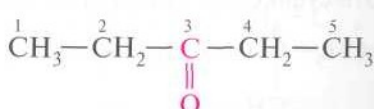


3-метилбутанон

Для кетонів характерна також ізомерія, зумовлена положенням карбонільної групи:



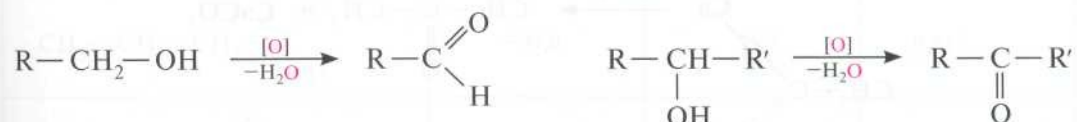
2-пентанон



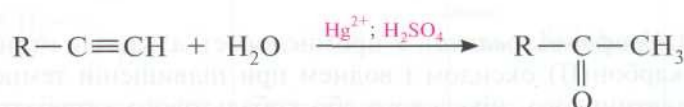
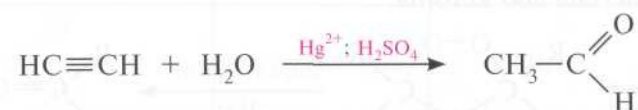
3-пентанон

## 23.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

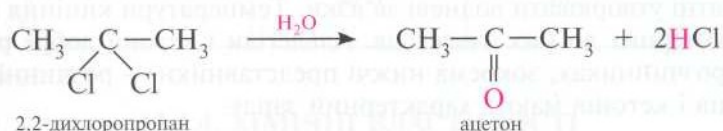
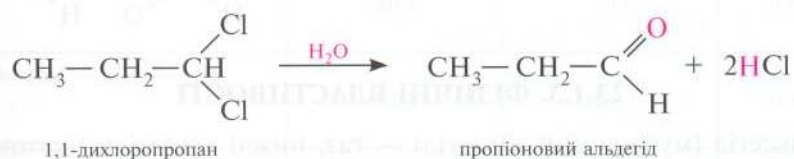
**Окиснення спиртів.** Первинні спирти окиснюються до альдегідів, а вторинні — до кетонів (див. с. 328).



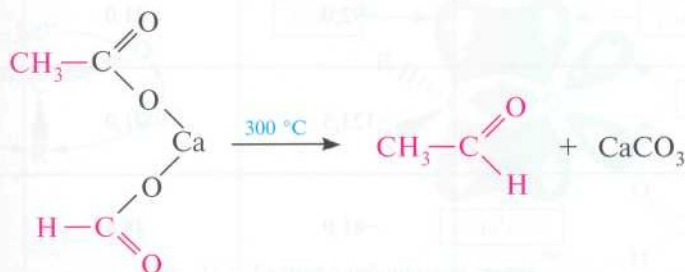
**Гідратація алкінів (реакція Кучерова)** (див. с. 170, 171). В умовах реакції Кучерова з ацетилену утворюється ацетальдегід, з гомологів ацетилену — кетони:

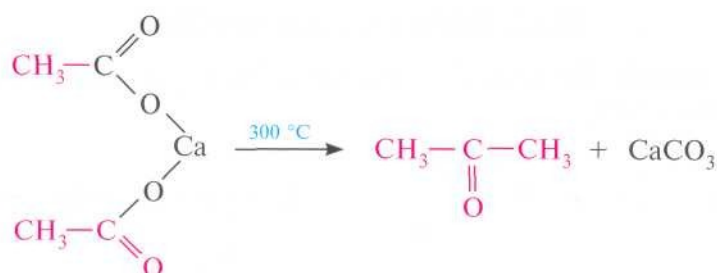


**Гідроліз гемінальних дигалогеналканів.** При гідролізі *гем*-дигалогеналканів з атомами галогену при первинному атомі Карбону утворюються альдегіди, а при вторинному — кетони:

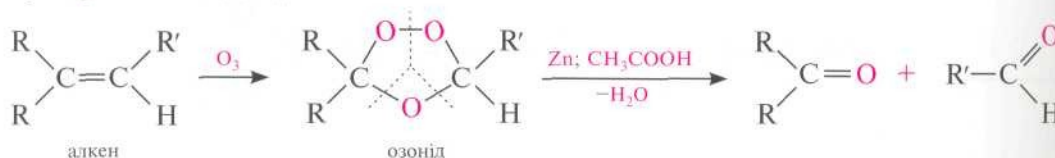


**Піроліз солей карбонових кислот.** При піролізі (термічний розклад) кальцієвих, барієвих або торієвих солей карбонових кислот утворюються відповідні карбонільні сполуки. Зі змішаної солі мурашиної та іншої карбонової кислоти добувають альдегіди, а в решті випадків утворюються кетони:

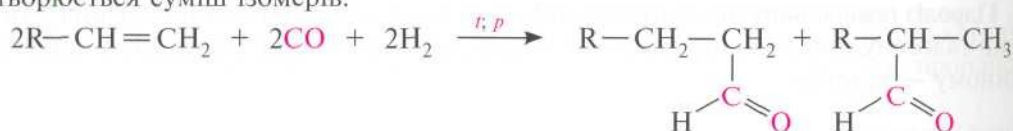




**Озоноліз алкенів.** При взаємодії алкенів з озоном утворюються *озоніди* — циклічні пероксидні сполуки, які легко розщеплюються цинком в оцтовій кислоті з утворенням альдегідів або кетонів:



**Оксосинтез (гідроформілювання).** У промисловості альдегіди отримують взаємодією алкенів з карбон(II) оксидом і воднем при підвищеній температурі і тиску в присутності платиного, нікелевого або кобальтового каталізаторів. Зазвичай утворюється суміш ізомерів:



### 23.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Формальдегід (мурашиний альдегід) — газ, нижчі альдегіди і кетони — леткі рідини (табл. 23.3). Киплять вони при нижчій температурі, ніж відповідні спирти, тому що не здатні утворювати водневі зв'язки. Температури кипіння кетонів дещо вищі, ніж в ізомерних до них альдегідів. Альдегіди і кетони добре розчиняються в органічних розчинниках, зокрема нижчі представники — розчинні у воді. Більшість альдегідів і кетонів мають характерний запах.

Таблиця 23.3

Фізичні характеристики альдегідів та кетонів

Сполука	Температура, °C		Густина $d_4^{20}$
	плавлення	кипіння	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815 ( $d_4^{-20}$ )
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-123,5	21,0	0,780
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-81,0	48,8	0,807



Сполука	Температура, °C		Густина $d_4^{20}$
	плавлення	кипіння	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-99,0	75,7	0,817
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-65,9	63,5	0,794
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-91,5	103,4	0,809
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-51,0	92,5	0,803 ( $d_4^{17}$ )
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-95,0	56,5	0,792
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,805
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-77,8	101,7	0,809
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42,0	102,7	0,816 ( $d_4^{19}$ )

## 23.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи, будову якої зображено на рис. 23.1.

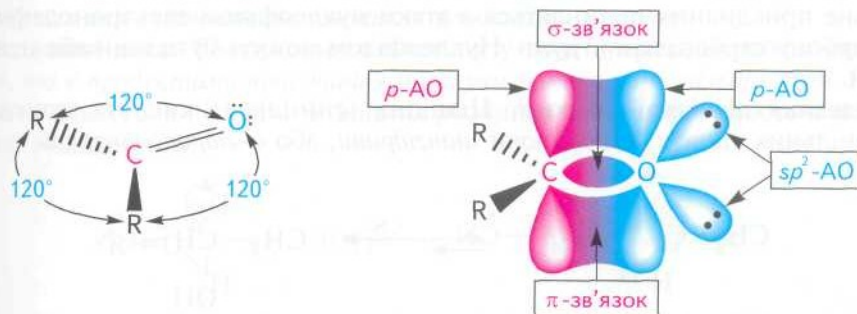


Рис. 23.1. Будова карбонільної групи

Атом Карбону карбонільної групи знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизації і зв'язаний з оточуючими його атомами трьома  $\sigma$ -зв'язками, розташованими в одній площині під кутом  $120^\circ$ . Негібридизована  $p$ -орбіталь атома Карбону перекривається з  $p$ -орбітальною атома Оксигену, утворюючи  $\pi$ -зв'язок. Атом Оксигену як більш електронегативний елемент притягує до себе  $\sigma$ - і  $\pi$ -електрони (останні більш рухливі, тому що значно слабше утримуються ядрами). Унаслідок цього подвійний зв'язок карбонільної групи сильно поляризований, на атомі Оксигену виникає частковий негативний заряд, а на атомі Карбону — частковий позитивний:  $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ . Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони здатні вступати в реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом Карбону карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною часткового позитивного заряду на атомі Карбону групи  $\text{>C}=\text{O}$ .

Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні за кетони. Алкільні радикали за рахунок  $+I$ -ефекту зменшують частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні призводить до більшого зниження часткового позитивного заряду, порівняно з молекулою альдегіду. Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону більше заважають підходу нуклеофілу до карбонільної групи.



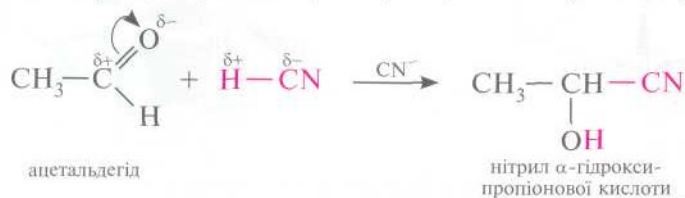
Поряд з реакціями, які перебігають за участі карбонільної групи, для альдегідів та кетонів характерні також перетворення по  $\alpha$ -атому Карбону. Виходячи з вищенаведеного, реакції альдегідів та кетонів умовно можна розділити на такі групи:

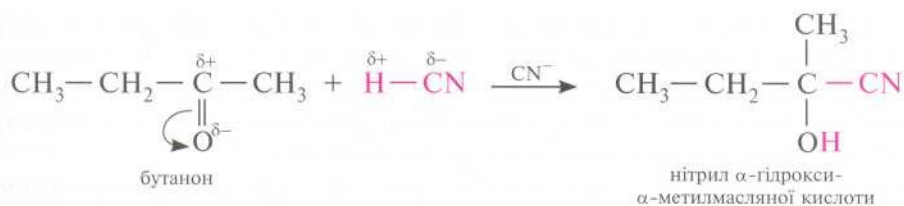
- нуклеофільного приєднання;
- приєднання — відщеплення;
- конденсації;
- за участі  $\alpha$ -атома Карбону;
- полімеризації;
- окиснення і відновлення.

#### РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ ( $A_N$ )

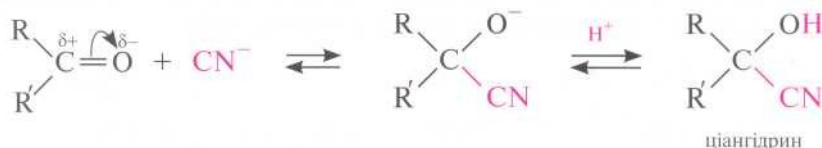
До реакцій  $A_N$  альдегідів та кетонів належать: приєднання ціанідної кислоти, натрій гідросульфїту, води, спиртів, взаємодія з магнійорганічними сполуками. Нуклеофільне приєднання починається з атаки нуклеофілом електронодефіцитного атома Карбону карбонільної групи. Нуклеофілом можуть бути іони або нейтральні частинки.

**Приєднання ціанідної кислоти.** Ціанідна (синильна) кислота приєднується до карбонільних сполук, утворюючи *ціангідрини*, або  $\alpha$ -гідроксинітрили:



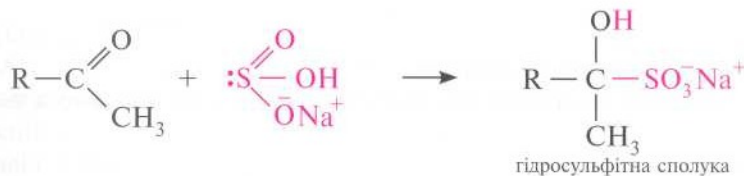
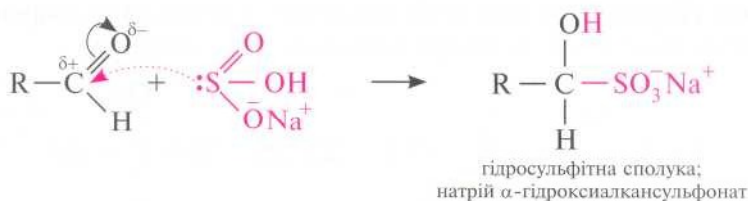


Реакція проходить у присутності основи, нуклеофілом є ціанід-іон:



Утворені ціангідрини можна легко гідролізувати до відповідних α-гідроксикислот, а також для подовження вуглецевого ланцюга цукрів.

**Приєднання натрій гідросульфїту.** Альдегіди і метилкетони реагують з натрій гідросульфїтом (бісульфїтом), утворюючи гідросульфїтні сполуки — α-гідроксисульфонати. Кетони більш складної будови в реакцію не вступають. Взаємодія відбувається без каталізатора, тому що гідросульфїт-іон — досить сильний нуклеофіл:



Гідросульфїтні сполуки погано розчиняються у воді і виділяються у вигляді кристалічного осаду. Нагрівання з водним розчином мінеральної кислоти або натрій карбонату приводить до їх руйнування з виділенням вільного альдегіду або кетону.

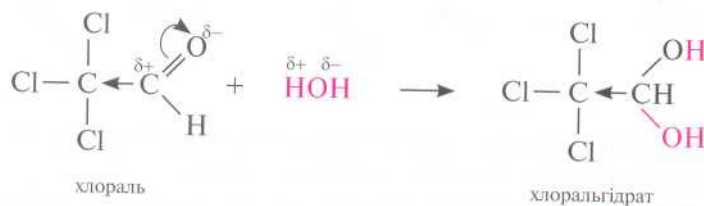
*Реакція з натрій гідросульфїтом є якісною на карбонільну групу, а також використовується для виділення та очищення альдегідів і кетонів.*

**Приєднання води.** Розчинення альдегідів у воді супроводжується утворенням гідратів, які є продуктами приєднання молекули води по карбонільній групі. Як правило, гідрати альдегідів нестійкі. У водних розчинах вони перебувають в динамічній рівновазі з альдегідом:



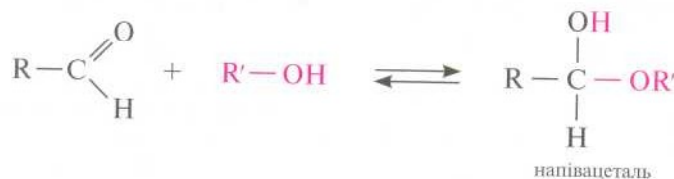
Положення рівноваги визначається будовою карбонільних сполук. Формальдегід у воді практично повністю гідратований, ацетальдегід — наполовину, а ацетон — практично не взаємодіє з водою. Гідрати альдегідів існують лише в розчині і виділити їх неможливо; при перегонці вони розкладаються. Існування гідратів доводять за допомогою фізичних методів дослідження.

У деяких випадках, коли карбонільна група зв'язана із сильним електроноакцепторним замісником, можна виділити гідрат, який утворився, у вільному вигляді. Трихлорацетальдегід (хлораль), приєднуючи молекулу води, перетворюється в хлоральгідрат, який є стійкою кристалічною речовиною:



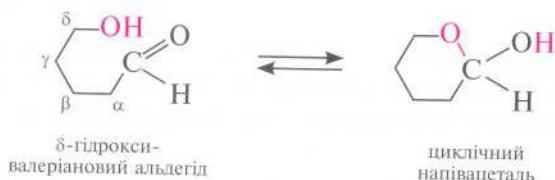
Відокремити воду від хлоральгідрату вдається тільки дією сульфатної кислоти. Хлоральгідрат використовується в медичній практиці як заспокійливий і протисудомний засіб.

**Приєднання спиртів.** При взаємодії альдегідів зі спиртами утворюються *напів-ацеталі*, а в присутності слідів мінеральних кислот — *ацеталі*.

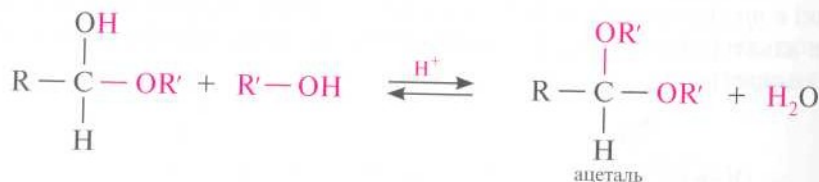


Напівацеталі здебільшого малостійкі.

Винятком є циклічні напівацеталі, які утворюються самовільно з  $\gamma$ - і  $\delta$ -гідроксильними альдегідами:



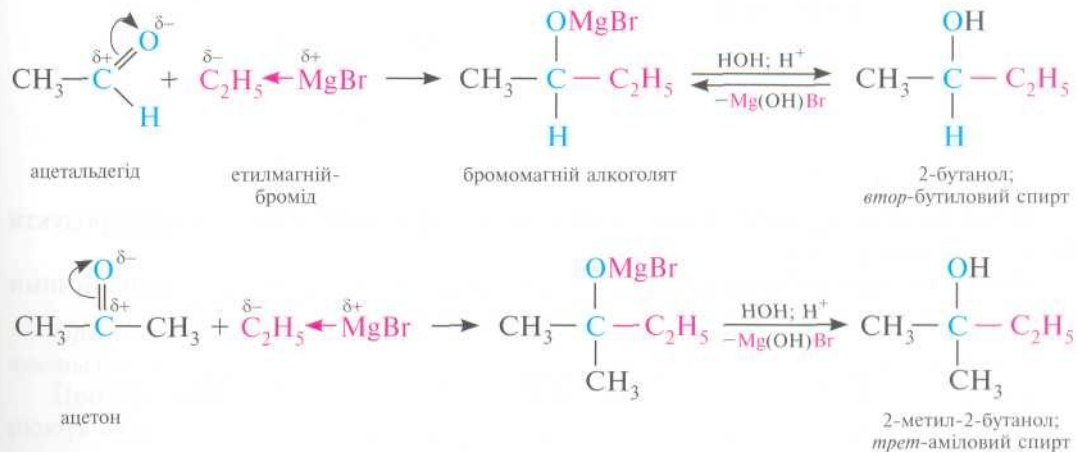
Напівацеталі при подальшій взаємодії з другою молекулою спирту перетворюються в ацеталі:



Ацеталі стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду в розведених кислотах. Така властивість ацеталів використовується в органічному синтезі для захисту альдегідної групи.

Кетони через низьку реакційну здатність і просторові перешкоди зі спиртами не взаємодіють, тому кеталі добувають, використовуючи інші синтетичні методи.

**Взаємодія з магнійорганічними сполуками.** Альдегіди та кетони реагують з алкіл- і арилмагнійгалогенідами (реактиви Гриньяра) з утворенням продуктів приєднання по карбонільній групі, які гідролізуються в присутності розведених мінеральних кислот до спиртів:



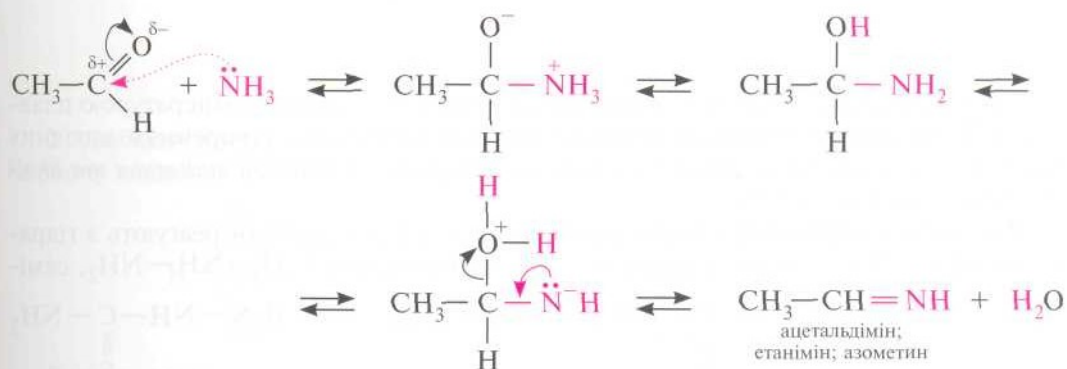
З формальдегіду утворюється первинний спирт, усі інші альдегіди дають вторинні спирти, а кетони — третинні. Реакція приєднання магнійорганічних сполук до альдегідів і кетонів є одним з важливих способів добування спиртів.

**РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ — ВІДЩЕПЛЕННЯ**

Альдегіди та кетони взаємодіють з N-нуклеофілами (H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>X, де X = —H, —Alk, —Ar, —OH, —NH<sub>2</sub> тощо) з утворенням нестійких продуктів нуклеофільного приєднання, які стабілізуються завдяки відщепленню молекули води. Ця група реакцій отримала назву «реакції приєднання — відщеплення».

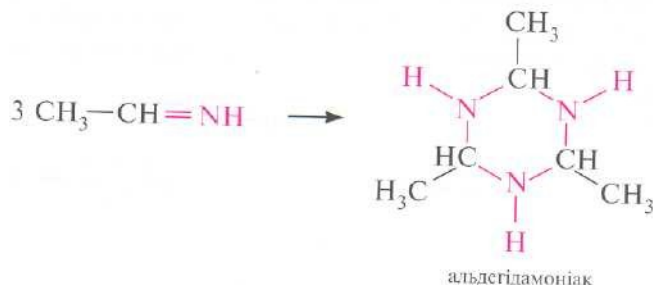
**Взаємодія з амоніаком.** Альдегіди, приєднуючи молекулу амоніаку, утворюють альдiмiни. У процесі реакції спочатку утворюється нестійкий аміноспирт, від якого потім відщеплюється молекула води.

Механізм реакції:



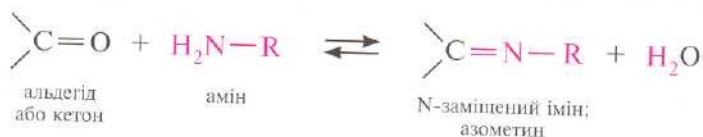
За аналогічним механізмом перебігають реакції з іншими N-нуклеофілами.

Альдіміни — нестійкі сполуки, вони спонтанно циклотримеризуються з утворенням альдегідамоніаку:



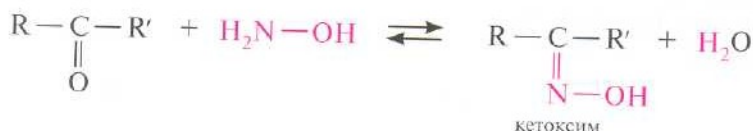
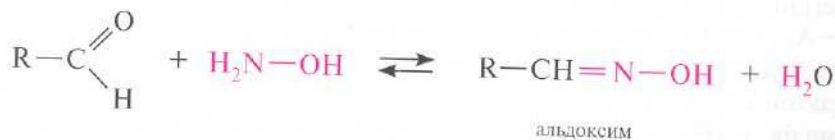
Кетони також взаємодіють з амоніаком, але при цьому утворюються продукти більш складної будови.

**Взаємодія з первинними амінами.** Альдегіди та кетони реагують з первинними амінами з утворенням N-заміщених імінів (азометинів) (див. с. 294).



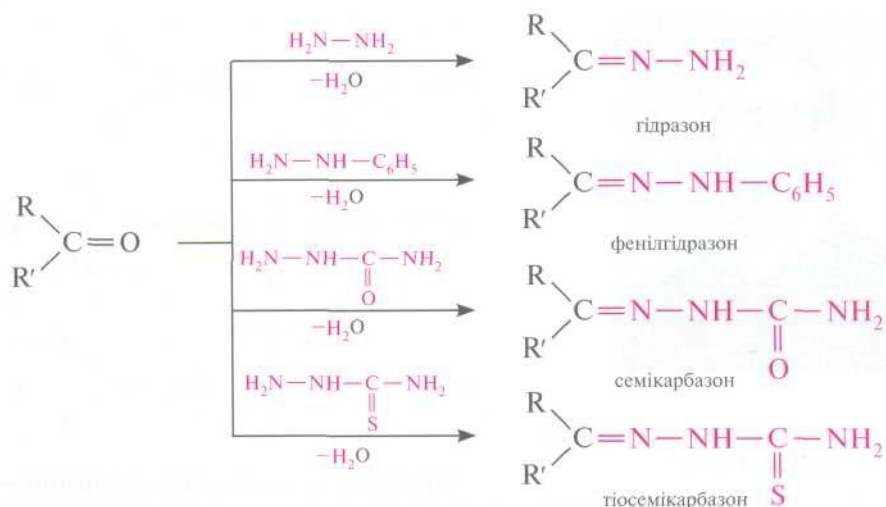
Кетони реагують повільніше, ніж альдегіди. N-Заміщені іміни, які містять у своїй структурі хоча б один арильний радикал, відрізняються значною стійкістю; їх називають основами Шиффа.

**Взаємодія з гідроксиламіном.** Продукти конденсації альдегідів та кетонів з гідроксиламіном називають альдоксимами і кетоксимами:



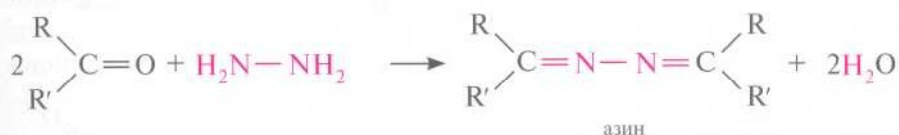
Альдоксими і кетоксими — кристалічні речовини з чіткою температурою плавлення. У кислому середовищі вони легко гідролізуються з утворенням вихідних продуктів. Тому реакцію утворення оксимів використовують для виділення та ідентифікації альдегідів і кетонів.

**Взаємодія з гідрaziном і його похідними.** Альдегіди та кетони реагують з гідрaziном  $\text{H}_2\text{N—NH}_2$  і його похідними — фенолгідрaziном  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ , семікарбазидом  $\text{H}_2\text{N—NH—C(=O)—NH}_2$ , тиосемікарбазидом  $\text{H}_2\text{N—NH—C(=S)—NH}_2$  з утворенням гідразонів, семікарбазонів і тиосемікарбазонів відповідно:



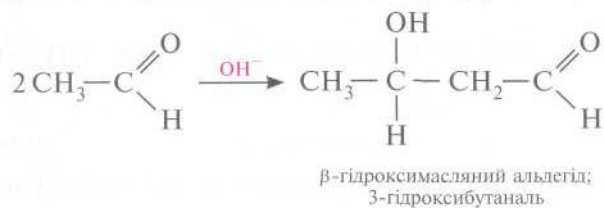
Продукти цих реакцій, подібно до оксимів, добре кристалізуються і використовуються для відкриття альдегідів та кетонів, а також виділення їх із сумішей.

При взаємодії з гідразиним карбонільні сполуки, нарівні з гідразонами, утворюють азини:

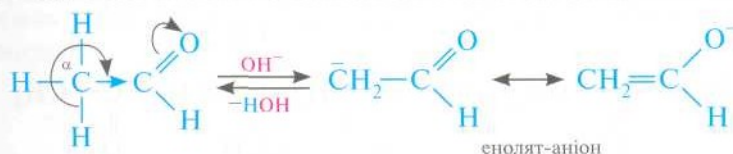


РЕАКЦІЇ КОНДЕНСАЦІЇ

**Альдольна конденсація.** Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону, у присутності каталітичних кількостей основи здатні вступати в реакцію альдольної конденсації. Взаємодія здійснюється за участі рухливого  $\alpha$ -атома Гідрогену однієї молекули і карбонільної групи іншої молекули альдегіду та приводить до утворення сполуки зі спиртовою та альдегідною групами (альдоль).



У слабколужному середовищі гідроксид-іон відщеплює протон від  $\alpha$ -атома Карбону альдегіду з утворенням спряженого енолят-аніона:



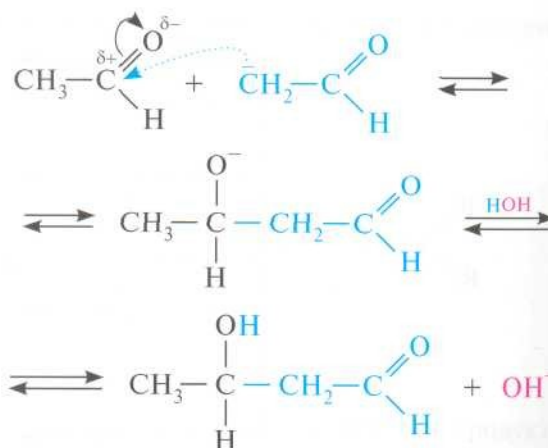
Енолят-аніон має сильні нуклеофільні властивості й атакує атом Карбону карбонільної групи другої молекули альдегіду з утворенням альдолу:



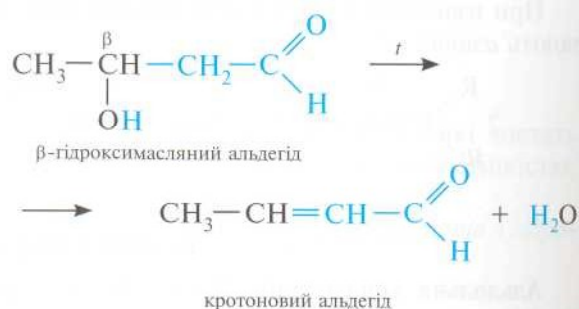
Олександр Порфирійович БОРОДІН  
(1833—1887)

Російський композитор і хімік-органік. Закінчив медико-хірургічну академію в Петербурзі (1856). У 1859—1862 роках працював у хімічних лабораторіях Гейдельберга, Парижа і Пізи.

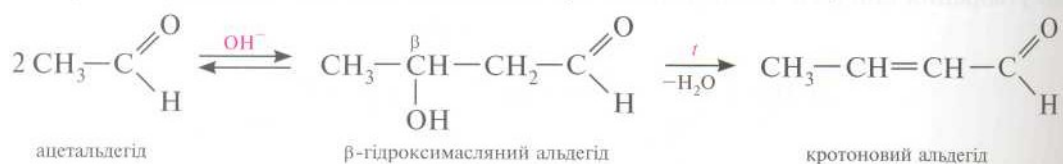
Основні наукові праці — у сфері органічного синтезу. Розробив способи одержання бромозаміщених (1861) і флуорангідридів карбонових кислот (1862). Досліджував (1863—1873) продукти конденсації альдегідів. Здійснив (1872) альдольну конденсацію (одночасно із Ш. А. Вюрцем).



Продукти альдольної конденсації —  $\beta$ -гідроксиальдегіди — при нагріванні легко втрачають воду, перетворюючись в  $\alpha,\beta$ -ненасичені альдегіди:



Перехід від насичених альдегідів через стадію утворення альдолю з подальшою внутрішньомолекулярною дегідратацією до  $\alpha,\beta$ -ненасичених альдегідів називають *кротоновою конденсацією*.



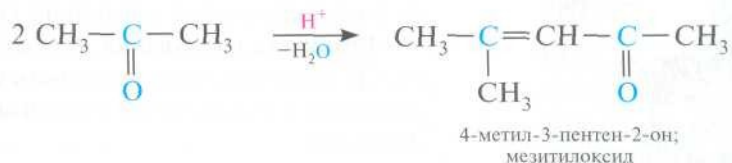
Кротоновій конденсації піддаються альдегіди, які мають у  $\alpha$ -положенні метиленову групу.

У реакцію альдольної конденсації вступають і кетони, проте через нижчу реакційну здатність кетогрупи взаємодія відбувається в більш жорстких умовах:

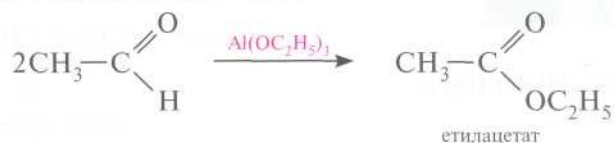




У сильноокислому середовищі кетони вступають у реакцію кротонової конденсації з утворенням ненасичених кетонів:

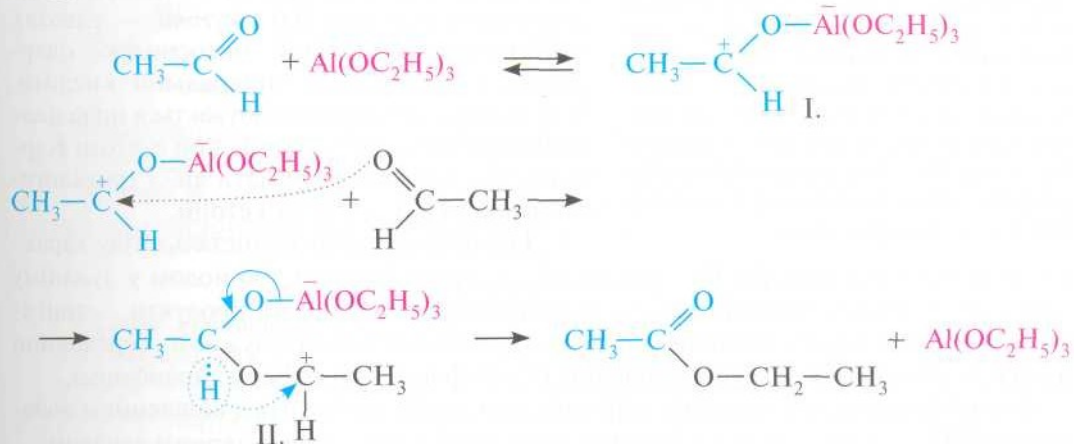


**Естеровая конденсація (реакція Тищенко).** Російський хімік В'ячеслав Євгенович Тищенко 1906 року виявив, що при нагріванні альдегідів з алюміній етилатом утворюються естери карбонових кислот:



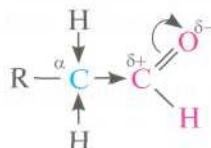
У цій реакції одна молекула альдегіду відновлюється до спирту, а інша — окиснюється до кислоти. Реакції, у процесі яких відбувається самоокиснення — самовідновлення сполуки, отримали назву «диспропорціювання», або «дисмутації».

На початку реакції відбувається приєднання алюміній етилату до карбонільної групи альдегіду. Продукт приєднання (I) вступає у взаємодію з іншою молекулою альдегіду, утворюючи нестійку проміжну сполуку (II), в якій відбувається перенесення гідридного іона ( $\text{H}^-$ ), відщеплення алюміній етилату і формування молекули естеру:



#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ $\alpha$ -АТОМА КАРБОНУ

Карбонільна група впливає на вуглеводневий радикал. Як електроноакцепторний замісник вона збільшує рухливість атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону (СН-кислотність):



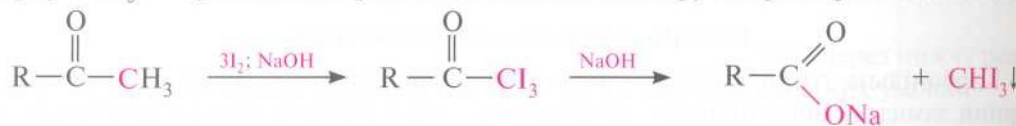


В'ячеслав Євгенович ТИЩЕНКО  
(1861—1941)

Радянський хімік, академік (з 1935). Основна сфера наукових інтересів — хімія природних сполук. Розробив (1899) спосіб одержання алкоголятів алюмінію. Відкрив (1906) реакцію естерової конденсації (реакція Тищенко). Вивчав (1890) склад нафти (під керівництвом Д. І. Менделєєва). Автор книги «Каніфоль і скипидар» (1895). Досліджував склад соснової живиці, канадського і російського бальзамів. Розробив каталітичний спосіб одержання камфори зі скипидару. Запропонував новий тип склянок для промивання й осушення газів (склянки Тищенко). Під його керівництвом розроблені способи одержання багатьох хімічно чистих реактивів.

Для метилкетонів та ацетальдегіду характерна *галоформна реакція*. При взаємодії з хлором, бромом або йодом у лужному середовищі вони галогенуються по метильній групі. Отримані продукти — тригалогенкетон або тригалогенацетальдегід — розщеплюються в лужному середовищі на сіль карбонової кислоти і галоформ (хлороформ, бромформ, йодоформ).

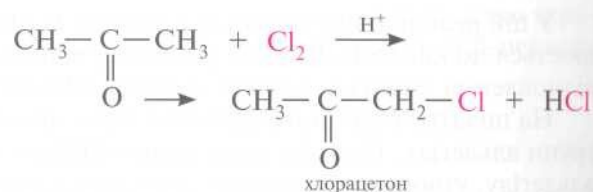
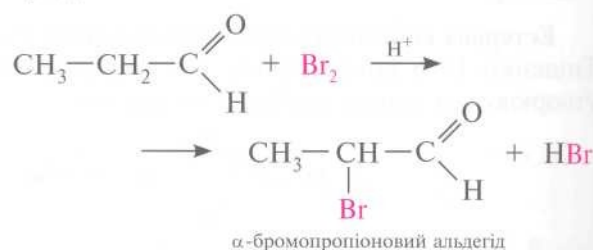
У разі йодування в лужному середовищі реакція проходить з виділенням *йодоформу*  $\text{CHI}_3$  — кристалічної речовини жовтого кольору з характерним запахом:



Реакцію утворення йодоформу використовують в аналітичній практиці під назвою «*йодоформна проба*». Вона застосовується для відкриття груп  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  і  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ . Спирти, які містять угруповання  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ , в умовах реакції спо-

До групи реакцій, які проходять за участі  $\alpha$ -атома Карбону, належать галогенування та розглянута вище альдольна конденсація.

**Реакція галогенування.** Альдегіди та кетони як  $\text{CH}$ -кислоти легко вступають у реакції з галогенами з утворенням  $\alpha$ -галогенозаміщених продуктів:



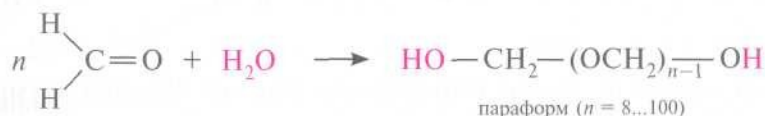
$\alpha$ -Галогенопохідні альдегідів та кетонів мають сльозоточиву дію і називаються лакриматорами (від лат. *lacrima* — сльоза).  $\alpha$ -Моногалогенопохідні оксосполук одержують у присутності мінеральної кислоти. У лужному середовищі відбувається подальше заміщення атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону, що дозволяє отримати ди- і тригалогенозаміщені альдегіди та кетони.

Для метилкетонів та ацетальдегіду харак-

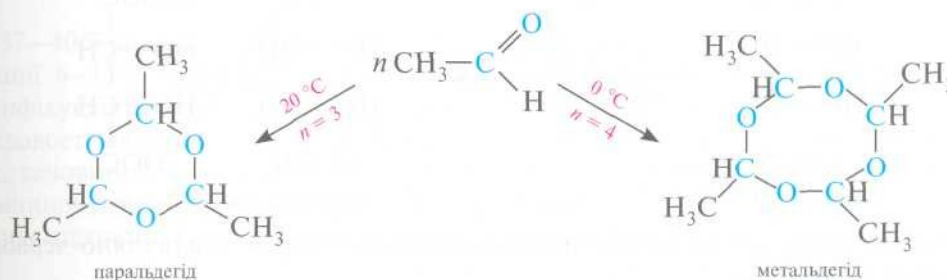
чатку окиснюються до відповідного альдегіду або кетону і лише потім піддаються йодуванню (див. с. 329).

#### РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Альдегіди, на відміну від кетонів, здатні полімеризуватися. Реакція полімеризації проходить за звичайних умов і прискорюється в присутності мінеральних кислот. Так, уже в 40 %-вому водному розчині формальдегіду (формаліну), особливо при температурі нижче 9 °С, спостерігається випадання білого осаду продукту лінійної полімеризації (*параформ*):



Полімеризація ацетальдегіду в присутності слідів сульфатної кислоти приводить до утворення за певних умов двох циклічних продуктів — паральдегіду та метальдегіду. Паральдегід утворюється, якщо реакцію проводити при 20 °С, а метальдегід — при 0 °С:



Паральдегід — рідина (т. кип. 128 °С), метальдегід — тверда речовина, використовується в побуті як сухе паливо під назвою «сухий спирт».

Реакція полімеризації оборотна, при нагріванні продуктів реакції з мінеральними кислотами відбувається їх деполімеризація.

#### РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

**Реакції відновлення.** Реакцію відновлення альдегідів та кетонів широко використовують для виробництва спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, а кетони — до вторинних спиртів). У техніці спирти добувають унаслідок каталітичного гідрування; приєднання водню відбувається в присутності кобальту, нікелю або платини:



Відновлення альдегідів або кетонів до спиртів у лабораторії здійснюють літій алюмогідридом  $\text{LiAlH}_4$  або воднем у момент виділення:

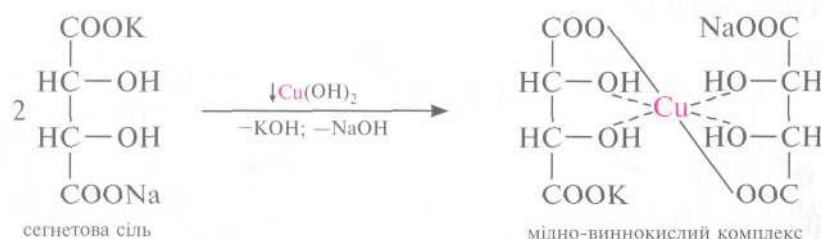


**Реакції окиснення.** Альдегіди та кетони по-різному реагують на дію окисників. Альдегіди дуже легко окиснюються; навіть при дії таких слабких окисників, якими є іони  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , вони перетворюються в карбонові кислоти.

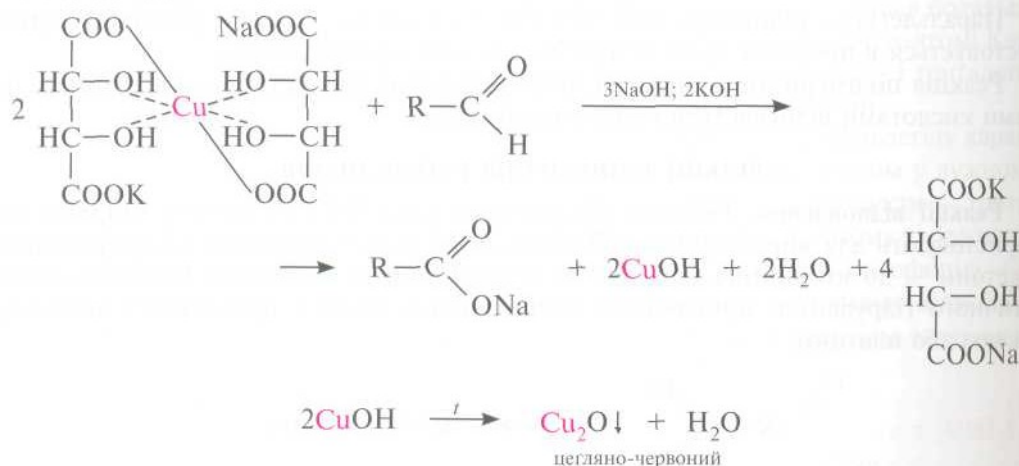
Реакцію окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум оксиду (*реактив Толленса*) називають *реакцією «срібного дзеркала»*. Іон Аргентуму в цій реакції відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки:



Аліфатичні альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину купрум(II) сульфату з лужним розчином калій-натрієвої солі виннокам'яної кислоти):



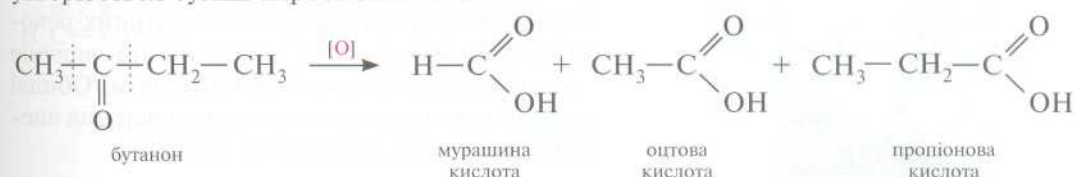
При нагріванні альдегідів з фелінговою рідиною утворюється цегляно-червоний осад купрум(I) оксиду:



*Реакції окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум оксиду і реактивом Фелінга використовуються в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи. Кетони за даних умов не окиснюються, тому цими реакціями розрізняють альдегіди і кетони.*

Окиснення кетонів відбувається лише в присутності сильних окисників ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  тощо). При цьому відбувається розрив зв'язків  $\text{C}-\text{C}$  між ато-

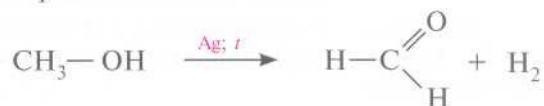
мами Карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала. У результаті реакції утворюється суміш карбонових кислот:



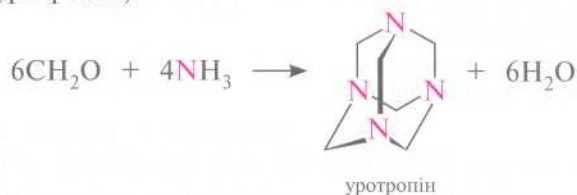
За продуктами реакції окиснення кетонів визначають їх будову.

### 23.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Мурашиний альдегід** (формальдегід, метаналь)  $\text{CH}_2\text{O}$ . Безбарвний газ із різким запахом, розчинний у воді. Добувають термічним дегідруванням метанолу ( $600^\circ\text{C}$ ) над срібним каталізатором:



37–40%-вий водний розчин формальдегіду, що містить як інгібітор полімеризації 6–15% метанолу, називають *формаліном*. Формалін використовують як дезінфікуючий та дубильний засіб і консервант для анатомічних препаратів. У промисловості формальдегід використовується у виробництві фенолоформальдегідних, сечовиноформальдегідних та інших смол для потреб електропромисловості і машинобудування. У медицині використовують похідну формальдегіду — гексаметилентетрамін (уротропін):

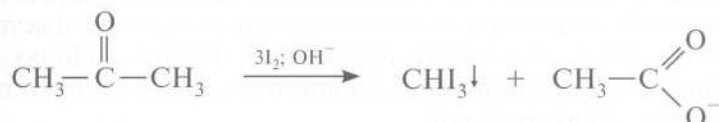


**Оцтовий альдегід** (ацетальдегід, етаналь)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип.  $20^\circ\text{C}$ ), змішується з водою, етанолом, діетиловим етером у будь-яких співвідношеннях. Може бути отриманий дегідруванням або окисненням етанолу над срібним каталізатором, гідратацією ацетилену (реакція Кучерова).

Використовується для виробництва оцтової кислоти.

**Ацетон** (диметилкетон, пропанон)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $56,2^\circ\text{C}$ ), змішується з водою та органічними розчинниками. Добувають ацетон шляхом сухої перегонки деревини, піролізом кальцій ацетату, дегідруванням 2-пропанолу, кумольним способом тощо.

Ацетон використовують як розчинник органічних речовин (лаки, нітроцелюлоза) і як вихідну речовину в синтезі деяких лікарських препаратів (йодоформу і т. ін.):





Бернгард Христіан Готфрід ТОЛЛЕНС  
(1841—1918)

Німецький хімік. Працював (1864—1873) у лабораторії Ш. А. Вюрца у Вищій медичній школі в Парижеві, професор Геттінгенського університету (з 1873) і директор Хіміко-агрономічного інституту цього університету.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.

Основні наукові дослідження присвячені органічній хімії і біохімії. Займався вивченням вуглеводного обміну в рослинному організмі. Створив методику визначення вуглеводів. Розробив метод одержання фурфуролу дегідратацією пентоз. Уперше здійснив синтез толуену на основі метил- і фенілгалогенідів.



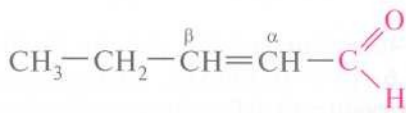
Акролеїн добувають внутрішньомолекулярною дегідратацією гліцерину (див. с. 338) при нагріванні з калій гідросульфатом  $\text{KHSO}_4$ , а кротоновий альдегід — у результаті кротонової конденсації ацетальдегіду (див. с. 384).

Для ненасичених альдегідів характерні реакції карбонільних сполук і ненасичених вуглеводнів.  $\alpha,\beta$ -Ненасичені альдегіди, що містять у своїй структурі кон'юговану систему, мають низку особливостей, які відрізняють їх від інших альдегідів. Зокрема, приєднання до них галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковникова. Спочатку проходить приєднання  $\text{HNaI}$  по кінцях кон'югованої системи з утворенням нестійкого енолу, який відразу ж ізомеризується в альдегід (правило Ельтекова — Ерленмейєра):

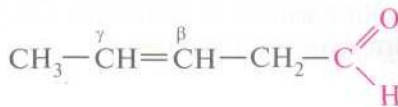
Цією реакцією часто користуються для відкриття ацетону, проте в заданих умовах йодоформ утворюється також з інших речовин. Ацетон дає інтенсивне винно-червоне забарвлення з натрій нітропруридидом. Обидві реакції використовуються для виявлення ацетону в сечі при цукровому діабеті.

## 23.2. НЕНАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ

У молекулі ненасичених альдегідів карбонільна група зв'язана з вуглеводневим радикалом, що містить кратний зв'язок. Залежно від положення подвійного зв'язку в вуглеводневому радикалі розрізняють  $\alpha,\beta$ -,  $\beta,\gamma$ - і так далі ненасичені альдегіди:



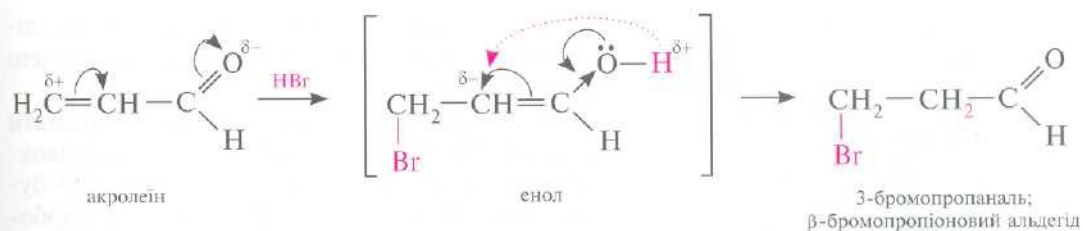
$\alpha,\beta$ -ненасичений альдегід



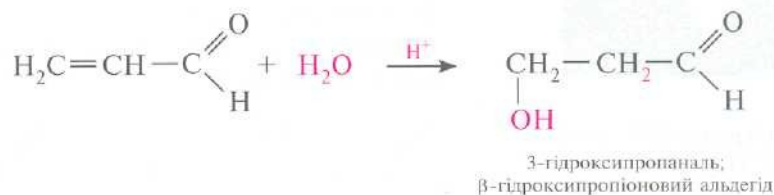
$\beta,\gamma$ -ненасичений альдегід

Найбільший інтерес становлять  $\alpha,\beta$ -ненасичені альдегіди, в яких подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок кон'югований з карбонільною групою. Найпростішими представниками цієї групи сполук є акролеїн та кротоновий альдегід:

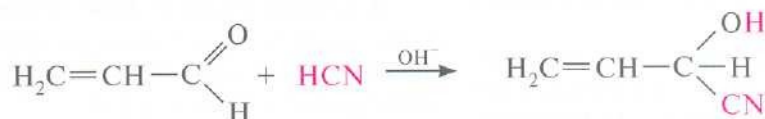
Акролеїн добувають внутрішньомолекулярною дегідратацією гліцерину (див. с. 338) при нагріванні з калій гідросульфатом  $\text{KHSO}_4$ , а кротоновий альдегід — у результаті кротонової конденсації ацетальдегіду (див. с. 384).



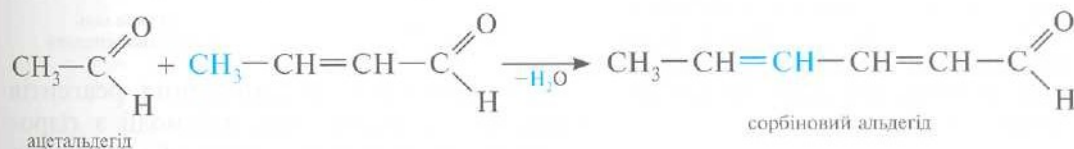
Аналогічно перебігає гідратація в кислому середовищі:



Як карбонільні сполуки ненасичені альдегіди взаємодіють з ціанідною кислотою з утворенням ціангідринів:



Наявність кон'югованої системи в молекулі кротонового альдегіду приводить до підвищеної рухливості атомів Гідрогену метильної групи, завдяки чому він здатний вступати в реакції кротонової конденсації:

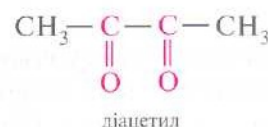


Утворений сорбіновий альдегід здатний вступати в реакцію з новою молекулою ацетальдегіду, тому в процесі реакції утворюється суміш ненасичених альдегідів.

Акролеїн і кротоновий альдегід використовують в синтезі низки сполук, у тому числі і лікарських препаратів.

### 23.3. ДІАЛЬДЕГІДИ. ДИКЕТОНИ

Сполуки, які містять дві альдегідні групи, належать до *діальдегідів*, а дві кето-групи — до *дикетонів*. Найпростішим представником діальдегідів є гліоксаль або етандіаль, а дикетонів — діацетил або бутандіон:





Герман Христіан ФЕЛІНГ  
(1812—1885)

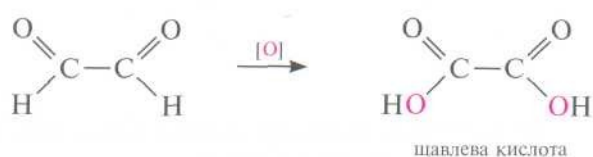
Німецький хімік-органік і технолог. Учень Ю. Лібіха. Працював фармацевтом у Любеку і Бремені. Професор (1839—1882) Вищої технічної школи в Штутгарті.

Основний напрямок наукових досліджень — аналіз і ідентифікація органічних сполук. Вивчав багатоосновні органічні кислоти. Уперше одержав паральдегід (1838), бензонітрил і сукцинімід (1844). Синтезував (1844) бензойну кислоту в результаті гідролізу бензонітрилу. Запропонував (1850) реактив для визначення моносахаридів (реактив Фелінга). Вивчав мінеральні води, дубильні речовини, процес хлібопечення.

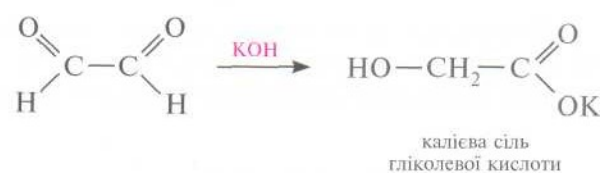
Глюксаль — кристалічна речовина, діацетил — рідина. Обидві речовини забарвлені в жовтий колір.

І глюксаль, і діацетил можна отримати при обережному окисненні відповідних двоатомних спиртів — етиленгліколю і 2,3-бутандіолу. Вони мають характерні для карбонільних сполук властивості. Реакції можуть проходити за участі як однієї, так і двох функціональних груп.

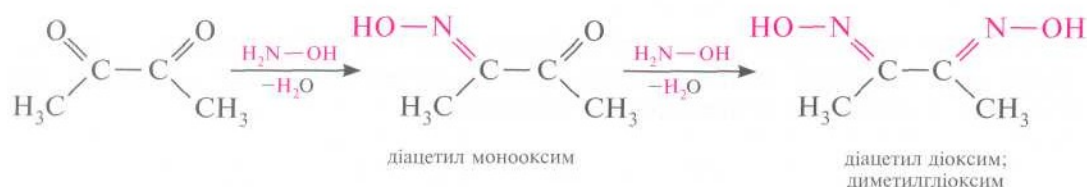
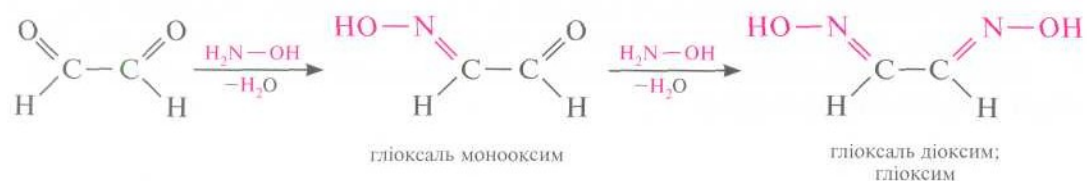
При окисненні глюксалю утворюється щавлева кислота:



В умовах реакції Канніццаро глюксаль перетворюється в гліколеву кислоту, тобто відбувається внутрішньомолекулярна реакція окиснення — відновлення:

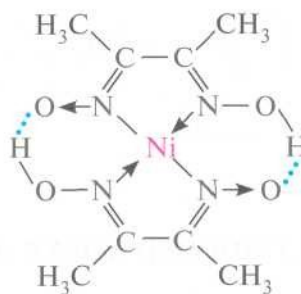


Залежно від співвідношення реагентів глюксаль і діацетил при взаємодії з гідроксиламіном утворюють моно- або діоксими:



Здатність диметилглюксиму утворювати внутрішньокмлексні сполуки з рядом катіонів використовують в аналітичній практиці. Із солями Ніколу(II) диметилглюксим утворює червоно-фіолетовий осад хелатного комплексу.





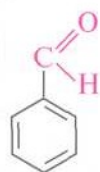
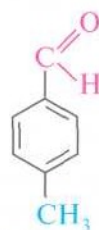
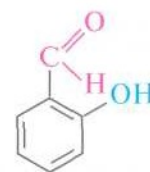
хелатний комплекс

Глюксаль і діацетил використовують у синтезі різних гетероциклів. Діацетил міститься у вершковому маслі і зумовлює його запах. Тому він використовується в харчовій промисловості як ароматизатор для масла, маргарину, сиру.

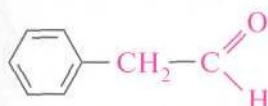
## 23.4. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

### 23.4.1. КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

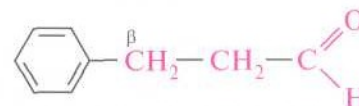
У ряду ароматичних альдегідів виділяють *альдегіди, які містять альдегідну групу в бензеновому ядрі (аренкарбальдегіди)*, і *такі, що містять альдегідну групу в боковому ланцюзі*. Найпростішим представником першої групи є бензальдегід, або бензойний альдегід, який дістав назву від кислоти, в яку він перетворюється при окисненні.

бензальдегід;  
бензойний альдегід4-метилбензальдегід;  
п-толуїловий альдегід2-гідроксибензальдегід;  
саліциловий альдегід

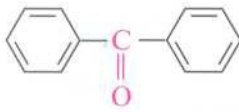
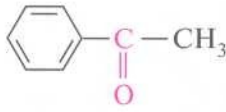
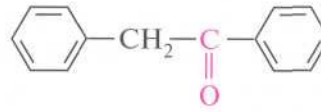
Альдегіди, що містять функціональну групу в боковому ланцюзі, називають, як і похідні альдегідів жирного ряду. Положення фенільного радикала зазвичай позначають літерами грецького алфавіту:



фенілоцтовий альдегід

β-фенілпропіоновий альдегід;  
гідрокоричний альдегід

У ряду ароматичних кетонів виділяють *чисто ароматичні* і *жирноароматичні кетони*. У молекулі чисто ароматичних кетонів карбонільна група зв'язана з двома ароматичними радикалами. Якщо один з радикалів аліфатичний, то такі кетони належать до жирноароматичних. Для назв ароматичних кетонів частіше використовують радикало-функціональну номенклатуру (див. с. 373). Широко застосовують також і тривіальні назви:

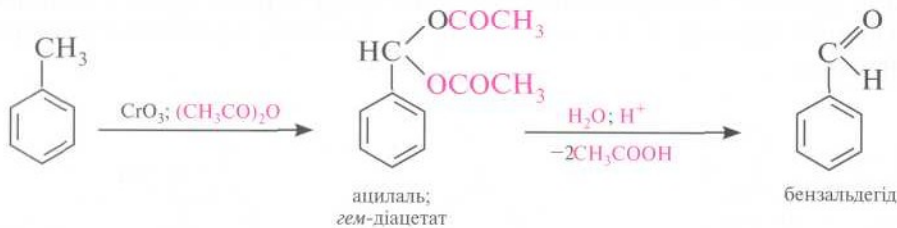
дифенілкетон;  
бензофенонметилфенілкетон;  
ацетофенон

бензилфенілкетон

### 23.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

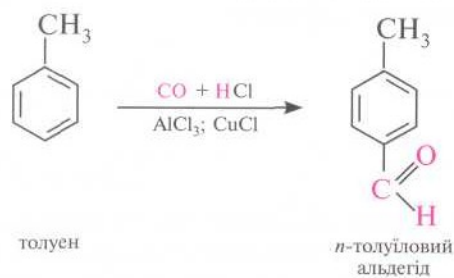
Методи синтезу ароматичних і аліфатичних альдегідів та кетонів багато в чому подібні. Для добування ароматичних карбонільвмісних сполук використовують: окиснення первинних і вторинних ароматичних спиртів, омилення гемінальних дигалогенопохідних вуглеводнів, піроліз кальцієвих солей карбонових кислот та інші способи. Існує *низка специфічних методів* для синтезу ароматичних альдегідів та кетонів.

**Окиснення ароматичних вуглеводнів.** Пряме окиснення толуєну або інших похідних, що містять метильну групу, зв'язану з бензеновим кільцем (метиларенів), приводить до відповідного альдегіду. Як окисники можуть бути використані хром(VI) оксид, ванадій(V) оксид, манган(IV) оксид тощо. Окиснення хром(VI) оксидом проводять у середовищі оцтового ангідриду. Утворений у процесі окиснення *ацилаль* (естер гідратної форми альдегіду) не піддається наступному окисненню, а в результаті його подальшого гідролізу з високим виходом одержують альдегід:



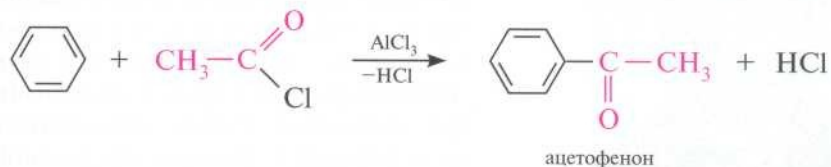
Окиснення ароматичних вуглеводнів з метою добування альдегідів використовують не тільки в хімічній лабораторії, але й у промисловості.

**Реакція Гатгермана — Коха.** Метод ґрунтується на прямому введенні альдегідної групи в бензенове ядро. Цю реакцію також називають *реакцією формілювання*. Формілювання ароматичних вуглеводнів проводять сумішшю карбон(II) оксиду і хлороводню в присутності алюміній хлорид і купрум(I) хлориду:



Реакція здійснюється тільки з порівняно активними аренами, використовується для добування алкіл- і галогенозаміщених ароматичних альдегідів. Бензальдегід в умовах цієї реакції утворюється з незначним практичним виходом.

**Реакція Фріделя — Крафтса.** Основним методом добування ароматичних кетонів є ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем — Крафтсом. Як ацилюючі реагенти найчастіше використовують галогенангідриди або ангідриди карбонових кислот:



Реакція проходить за механізмом  $S_E$  (див. с. 203).

### 23.4.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ароматичні альдегіди та кетони — це рідини або тверді речовини (табл. 23.4), нерозчинні у воді. Ароматичні альдегіди мають запах гіркої мигдалю, з видаленням альдегідної групи від бензенового ядра запах стає різкішим. Кетонам властиві досить приємні запахи.

Таблиця 23.4

Фізичні характеристики ароматичних альдегідів та кетонів

Сполука	Назва	Температура, °C		Густина, $d_4^t$
		плавлення	кипіння	
	Бензальдегід	-26,0	179,2	1,0447 ( $d_4^{20}$ )
	<i>o</i> -Толуїловий альдегід	—	195,5	1,0386 ( $d_4^{19}$ )
	<i>m</i> -Толуїловий альдегід	—	199,0	1,0189 ( $d_4^{21}$ )
	<i>n</i> -Толуїловий альдегід	—	205,0	1,0194 ( $d_4^{17}$ )
	Ацетофенон	19,7	202,3	1,0281 ( $d_4^{20}$ )
	Бензофенон	48,1	306,0	1,0976 ( $d_4^{50}$ )



Людвіг ГАТТЕРМАН  
(1860—1920)

Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені синтетичній органічній хімії. Відкрив (1890) реакцію обміну діазогрупи в ароматичних солях діазонію на атом галогену або ціаногрупу в присутності металічної міді (реакція Гаттермана). Спільно зі своїм співпрацівником Й. А. Кохом розробив (1897) метод одержання ароматичних альдегідів, який ґрунтується на формілюванні ароматичних вуглеводнів під дією карбон(II) оксиду і хлороводню в присутності кислот Льюїса.

Відкрив (1898) формілювання фенолів та їх етерів. Автор підручника «Практичні роботи з органічної хімії» (1894).

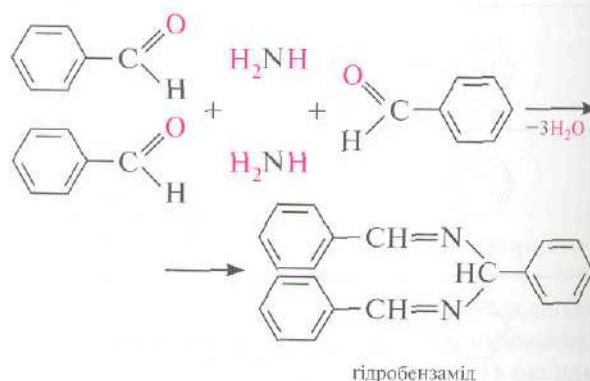
#### 23.4.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості ароматичних альдегідів та кетонів багато в чому подібні до властивостей альдегідів та кетонів жирного ряду. Ароматичні альдегіди дають реакцію «срібного дзеркала», утворюють ацеталі, шангідрини, гідросульфідні сполуки, альдоксими, гідразони, азометини. Однак ароматичні альдегіди не вступають у реакцію альдольної конденсації, дуже важко полімеризуються, в інших співвідношеннях взаємодіють з амоніаком.

Ароматичні кетони порівняно з кетонами жирного ряду мають меншу реакційну здатність. Тому вони не утворюють гідросульфідних сполук, бензофенон не реагує з ціанідною кислотою.

*Ароматичні альдегіди і кетони виявляють низку специфічних властивостей.*

**Взаємодія з амоніаком.** Ароматичні альдегіди вступають у взаємодію з амоніаком у співвідношенні 3 : 2 з утворенням гідробензаміду:

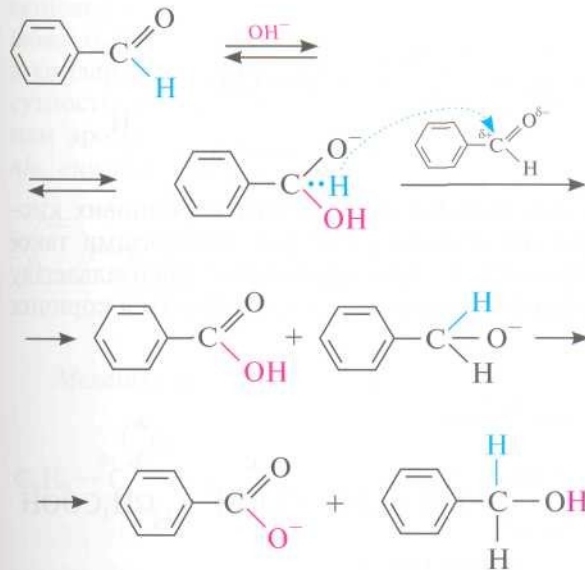


Утворений у процесі реакції імін бензальдегіду не здатний полімеризуватися, дві його молекули вступають у реакцію з третьою молекулою бензальдегіду.

**Реакція Канніццаро.** Відкрита 1853 року італійським ученим Станіслао Канніццаро. У присутності сильної основи або концентрованого лугу ароматичні альдегіди вступають у реакцію диспропорціювання. При цьому одна з двох молекул альдегіду окиснюється до відповідної кислоти, а інша — відновлюється до спирту:

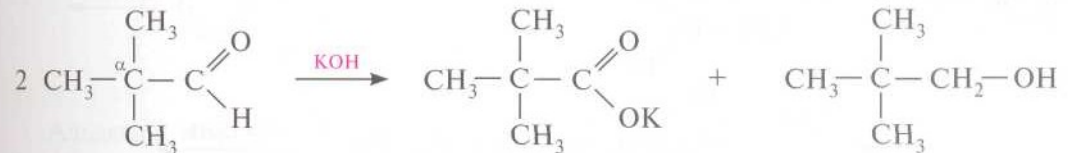
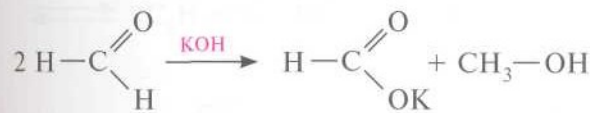


Механізм реакції:



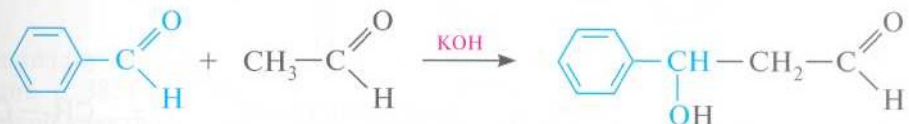
Реакція перебігає з переносом гідридного іона ( $\text{H}^-$ ).

У реакцію Канніццаро вступають також деякі альдегіди жирного ряду, зокрема формальдегід, і альдегіди, які не містять атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону:



Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону, в умовах реакції Канніццаро осмолюються.

**Реакції конденсації.** Ароматичні альдегіди в присутності основ здатні вступати в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, ангідридами карбонових кислот, що містять рухливі атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону. Бензальдегід вступає в реакцію альдольної конденсації з ацетальдегідом. Альдольна конденсація двох різних карбонільних сполук називається *перехресною альдольною конденсацією*:



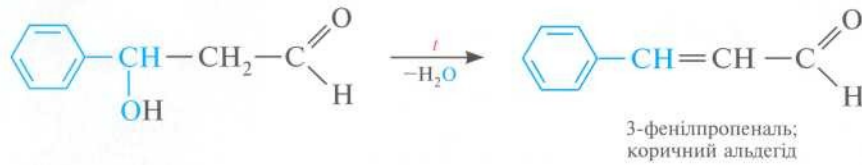
3-гідрокси-3-фенілпропаналь.



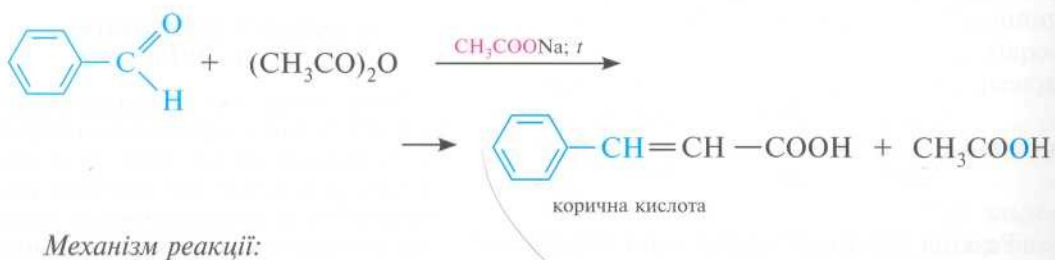
Станіслао КАННІЦЦАРО (1826—1910)

Італійський хімік. Отримав медичну освіту. Один із засновників атомно-молекулярної теорії. Вивчаючи дію калій гідроксиду на бензальдегід, відкрив (1853) бензиловий спирт, а також окисно-відновне диспропорціонування ароматичних альдегідів (реакція Канніццаро). Синтезував хлористий бензойл, з нього — фенілоцтову кислоту. Запропонував систему основних хімічних понять. Уніс ясність у питання про відмінності в значеннях атомних, молекулярних і еквівалентних мас. Запропонував раціональну систему атомних мас. Установив і обґрунтував правильні атомні маси елементів.

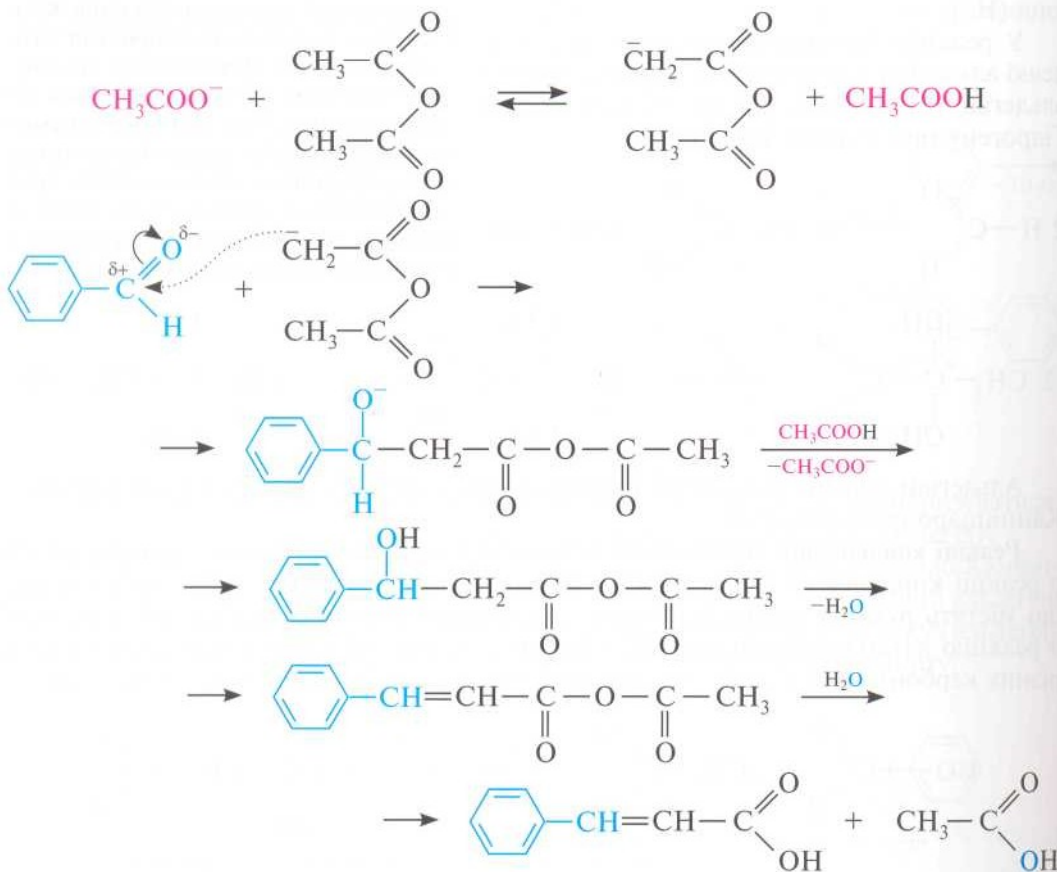
Альдоль, який утворюється, легко втрачає воду, перетворюючись в коричний альдегід:



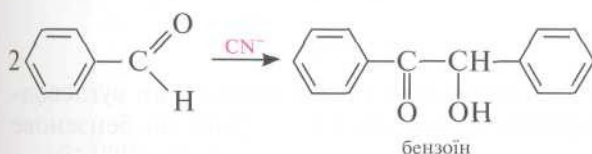
Реакція ароматичних альдегідів з ангідридами аліфатичних карбонових кислот у присутності основ відома як *реакція Перкіна* (1868 р.). Продуктами такої конденсації є  $\alpha,\beta$ -ненасичені карбонові кислоти. Так, при взаємодії бензальдегіду з оцтовим ангідридом у присутності натрій або калій ацетату утворюється корична кислота:



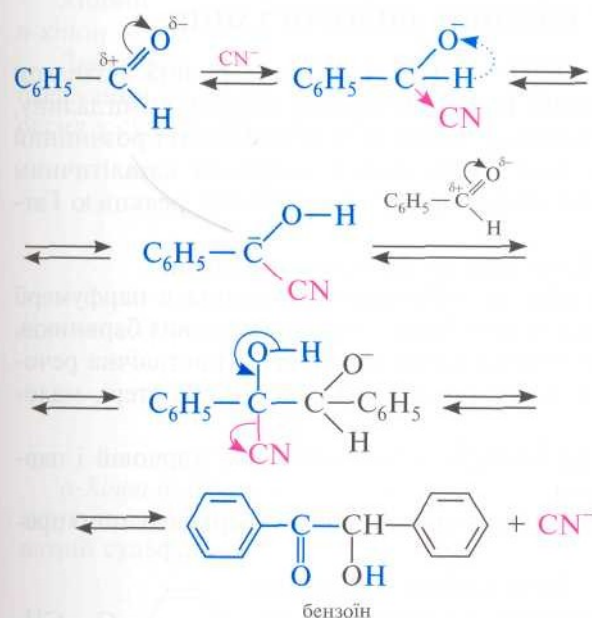
Механізм реакції:



**Бензоїнова конденсація.** Специфічною реакцією альдегідів ароматичного ряду є *бензоїнова конденсація*. Суть цієї реакції полягає в конденсації двох молекул альдегіду в присутності солей ціанідної кислоти з утворенням ароматичних  $\alpha$ -гідрокисетонів (*бензоїнів, ацилоїнів*):

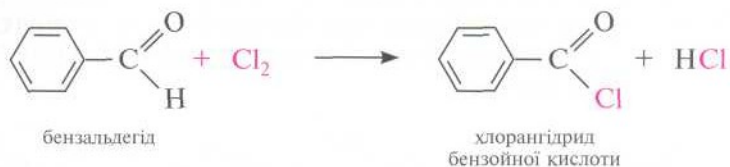


*Механізм бензоїнової конденсації:*



Альдегіди жирного ряду в умовах реакції бензоїнової конденсації утворюють альдоли.

**Галогенування.** При дії хлору на бензальдегід утворюється хлорангідрид бензойної кислоти:



У випадку аліфатичних альдегідів реакція перебігає за вуглеводневим радикалом (див. с. 385).

**Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.** Для ароматичних альдегідів, поряд з реакціями, що перебігають по альдегідній групі, характерні реакції



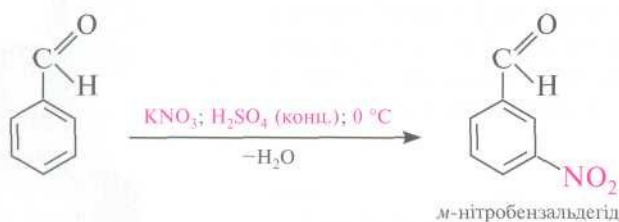
**Вільям Генрі ПЕРКІН (старший)**  
(1838—1907)

Англійський хімік-органік і промисловець. Працював переважно у своїй домашній лабораторії. У 18-літньому віці виділив і запатентував один з перших синтетичних барвників — мовеїн.

Запропонував спосіб одержання аніліну з нітробензену, алізарину з продуктів кам'яновугільного дьогтю. Відкрив (1868) реакцію одержання  $\alpha$ -заміщених коричневих кислот конденсацією ароматичних альдегідів з ангідридами аліфатичних карбонових кислот у присутності основ (реакція Перкіна). Синтезував (1877) кумарин і коричну кислоту.

Американська секція Товариства хімічної промисловості заснувала медаль Перкіна, яка присуджується щорічно за кращі досягнення в хімічній промисловості США.

електрофільного заміщення за участі бензенового ядра (сульфування, нітрування і т. ін.). Альдегідна група направляє замісник у *m*-положення:



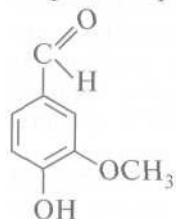
У реакції  $S_E$  ароматичні альдегіди вступають важче, ніж ароматичні вуглеводні, що пов'язано з електроноакцепторною дією альдегідної групи на бензенове ядро.

### 23.4.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Бензальдегід** (бензойний альдегід)  $C_6H_5-CHO$ . Безбарвна рідина з запахом гіркого мигдалю (т. кип.  $179,2^\circ C$ ), утворюється при гідролізі глікозиду амігдаліну, який міститься в мигдалі, кісточках персиків, абрикосів. Бензальдегід розчинний у спирті, практично нерозчинний у воді. Його можна одержати каталітичним окисненням толуєну, омиленням бензиліденхлориду або з бензену реакцією Гаттермана — Коха.

На повітрі бензальдегід легко окиснюється до бензойної кислоти.

Бензойний альдегід використовується як ароматична речовина в парфумерії і харчовій промисловості, як сировина для виробництва арилметанових барвників.

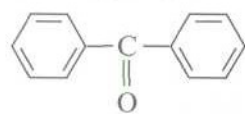
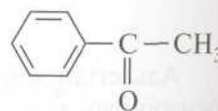


**Ванілін** (4-гідрокси-3-метоксибензальдегід). Кристалічна речовина (т. пл.  $81-83^\circ C$ ), добре розчиняється в спирті, етері, малорозчинна у воді.

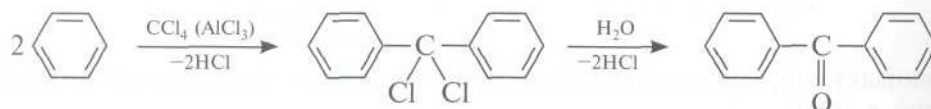
Ванілін як пахучу речовину використовують у харчовій і парфумерній промисловості.

Він є вихідною речовиною в синтезі протитуберкульозного препарату «Фтивазид».

**Ацетофенон** (метилфенілкетон). Кристалічна речовина (т. пл.  $19,6^\circ C$ , т. кип.  $202,3^\circ C$ ), розчиняється в спирті, етері, бензені, нерозчинна у воді. Ацетофенон використовують як пахучу речовину в парфумерії, а також у синтезі деяких лікарських препаратів.



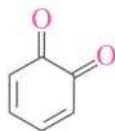
**Бензофенон** (дифенілкетон). Кристалічна речовина, розчинна в етері, у спирті, бензені, нерозчинна у воді. Одержують бензофенон взаємодією бензену з тетрачлорометаном з подальшим гідролізом проміжного продукту — дифенілдіхлорометану:



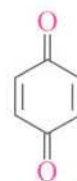
Бензофенон знайшов своє застосування у виробництві ароматизаторів, синтезі барвників тощо.



**Хінони.** Це циклічні  $\alpha,\beta$ -ненасичені дикетони. Найпростішими представниками цього класу сполук є *o*-хінон і *n*-хінон:



*o*-хінон;  
1,2-бензохінон;  
3,5-циклогексадієн-1,2-діон

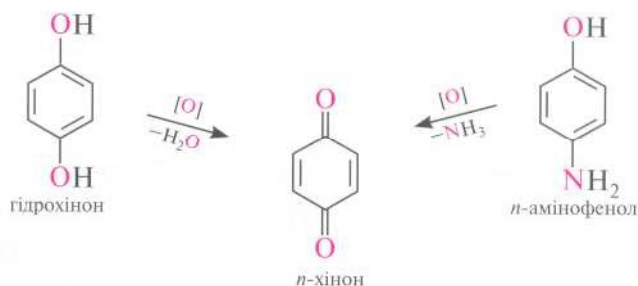


*n*-хінон;  
1,4-бензохінон;  
2,5-циклогексадієн-1,4-діон

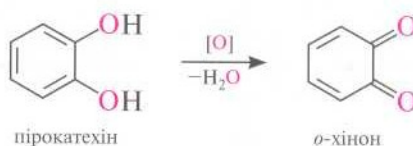
*n*-Хінон уперше був виділений 1838 року російським хіміком Олександром Абрамовичем Воскресенським при окисненні хінної кислоти.

Хінони — забарвлені кристалічні речовини: *o*-хінон — яскраво-червоний, *n*-хінон — жовтий.

Добувають хінони окисненням двохатомних фенолів або амінофенолів. Для одержання *n*-хінону як окисник використовують калій дихромат або манган(IV) оксид у сульфатній кислоті:



*o*-Хінон найчастіше добувають окисненням пірокатехіну аргентум оксидом; реакцію проводять у середовищі етеру або бензену без доступу вологи в присутності натрій сульфату:

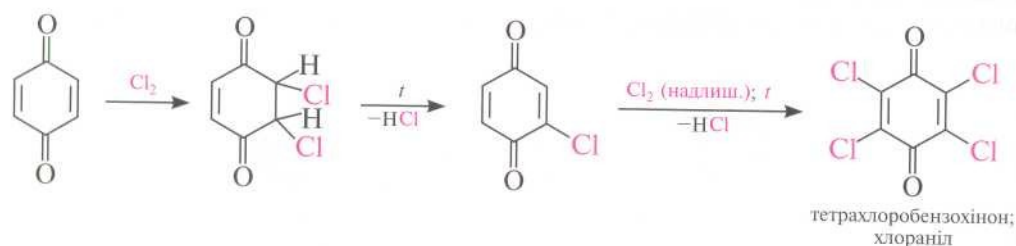


Хімічні властивості хінонів обумовлені наявністю в їх структурі кратних зв'язків і карбонільних груп.

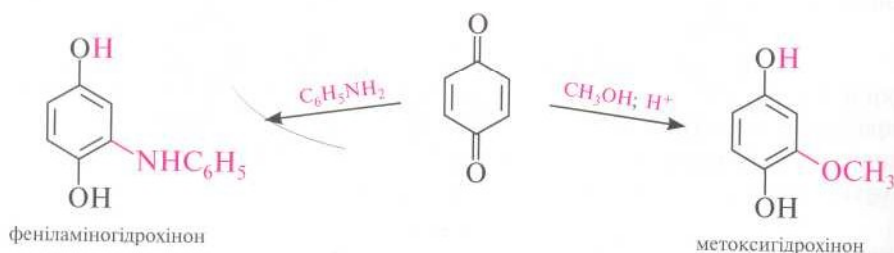
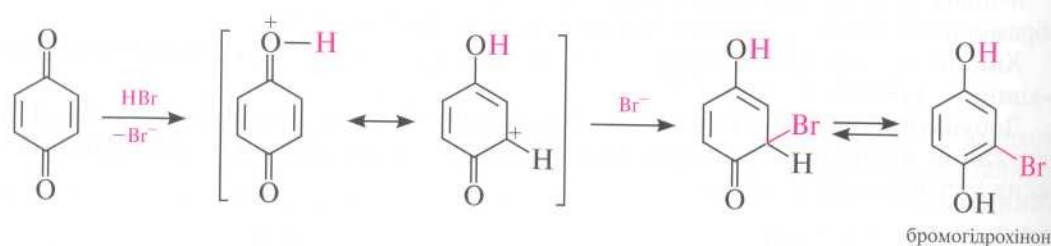
Хінони легко відновлюються до двохатомних фенолів:



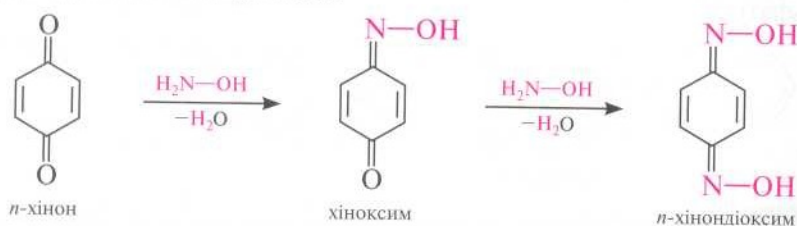
*n*-Хінон реагує з галогенами:



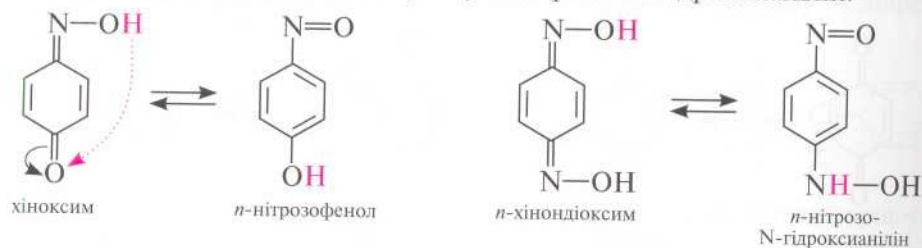
Приєднання галогеноводневих кислот, амінів, спиртів (у присутності кислот) проходить за типом 1,4-приєднання з подальшою ароматизацією продукту приєднання:



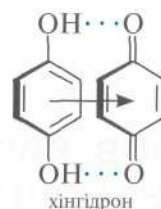
При взаємодії *n*-хінону з гідроксиламіном залежно від співвідношення реагентів утворюються моно- або діоксим:



У розчинах зазвичай спостерігається часткове перетворення *n*-хіноксиму в *n*-нітрозофенол, а *n*-хінондіоксиму — у *n*-нітрозо-*N*-гідроксианілін:

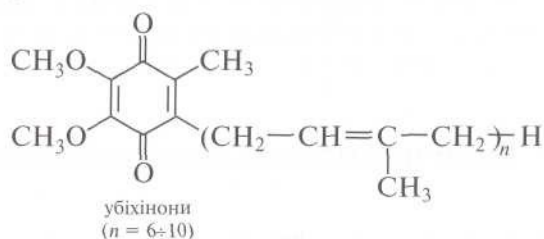


З фенолами хінони утворюють міцні комплекси з переносом заряду. Унаслідок взаємодії *n*-хінону з гідрохіноном утворюється стійка сполука хінгідрон.

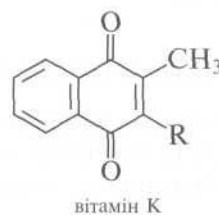


Окисні властивості хінонів виявляються в низці біохімічних процесів.

Важливими похідними 1,4-бензохінонів є *убіхінони* (від лат. *ubiquitous* — присутній усюди). Убіхінони містяться в кожній живій клітині і беруть участь у найскладніших біохімічних процесах. За класифікацією ферментів вони належать до групи коферментів Q.



1,4-Нафтохіноновий фрагмент міститься в деяких сполуках групи вітаміну K, які стимулюють процес згортання крові.



Хінони використовують для виробництва барвників, проявників для фотографії; *n*-бензохінон застосовують як дубильну речовину.

## Глава 24

# КАРБОНОВІ КИСЛОТИ. МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Карбонowymi кислотами називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі одну або кілька карбоксильних груп —COOH.*

Залежно від природи вуглеводного радикала, зв'язаного з карбоксильною групою, розрізняють *аліфатичні* (насичені і ненасичені), *аліциклічні* та *ароматичні карбоніві кислоти*. За кількістю карбоксильних груп кислоти поділяють на *монокарбоніві, дикарбоніві, трикарбоніві і полікарбоніві*.

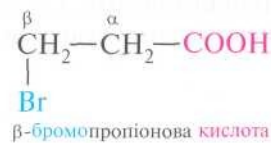
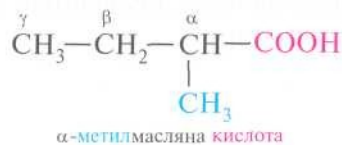
### 24.1. НАСИЧЕНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Насиченими монокарбонowymi кислотами називають похідні насичених вуглеводнів, що містять у своєму складі одну карбоксильну групу —COOH.*

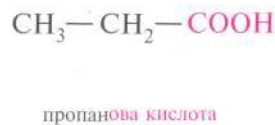
Загальна формула  $C_nH_{2n+1}COOH$ .

#### 24.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

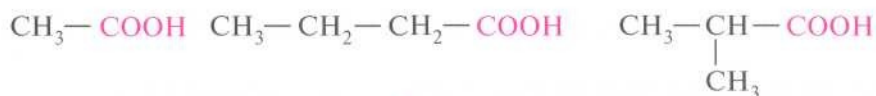
У назвах карбоніві кислот широко використовують *тривіальну номенклатуру*:  $H-COOH$  — мурашина кислота,  $CH_3-COOH$  — оцтова,  $CH_3-CH_2-COOH$  — пропіонова і т. д. Положення замісників відносно карбоксильної групи в тривіальних назвах позначають грецькими літерами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д.:



За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви карбоніві кислот утворюють від назв вуглеводнів, включаючи і атом Карбону карбоксильної групи, до яких додають суфікс *-ова кислота*. Нумерацію головного вуглецевого ланцюга починають з атома Карбону карбоксильної групи:



Іноді назви карбоніві кислот утворюють від назви вуглеводню, що містить як замісник карбоксильну групу, і словосполучення *-карбонова кислота*:

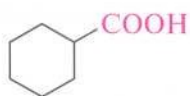


метанкарбонова кислота

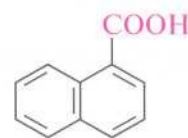
1-пропанкарбонова кислота

2-пропанкарбонова кислота

Цей спосіб частіше застосовують у випадках, коли карбоксильна група зв'язана з циклічною структурою.



циклогексанкарбонова кислота

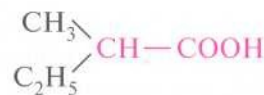


1-нафталенкарбонова кислота

За *раціональною номенклатурою* насичені монокарбонові кислоти розглядають як похідні оцтової кислоти:



метилоцтова кислота



етилметилоцтова кислота

Назви деяких монокарбонових кислот наведені в табл. 24.1.

Таблиця 24.1

Назви насичених монокарбонових кислот

Формула	Назва кислоти за номенклатурою		
	тривіальною	замісничовою	раціональною
$\text{HCOOH}$	Мурашина (форміатна)	Метанова	—
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Оцтова (ацетатна)	Етанова	Оцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропіонова	Пропанова	Метилоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Масляна (бутиратна)	Бутанова	Етилоцтова
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Ізомасляна (ізобутиратна)	2-Метилпропанова	Диметилоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Валеріанова	Пентанова	Пропілоцтова
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	Ізовалеріанова	3-Метилбутанова	Ізопропілоцтова
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\alpha$ -Метилмасляна	2-Метилбутанова	Етилметилоцтова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капронова	Гексанова	Бутилоцтова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауринова	Додеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Міристинова	Тетрадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмітинова	Гексадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеаринова	Октадеканова	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Арахінова	Ейкозанова	—

Залишок карбонової кислоти, що утворюється внаслідок відщеплення атома

Гідрогену від карбоксильної групи, називають *ацилоксигрупою*  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-$ , а за-

лишок, що утворюється після відщеплення гідроксильної групи, називають *ациль-*

*ною групою*  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ .

Назви ацилоксигруп зазвичай утворюють із тривіальних латинських назв кислот і суфікса *-ат*:



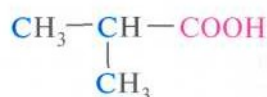
Назви ацильних груп утворюють із тривіальних латинських назв кислот і суфікса *-ил (-іл)*. За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви ацильних груп утворюють від назви кислоти, замінюючи *-ова кислота* на суфікс *-оїл*:



*Ізомерія* насичених монокарбонових кислот зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, сполученого з карбоксильною групою. Перші три представники гомологічного ряду не мають ізомерів. Четвертий гомолог існує у вигляді двох структурних ізомерів:



масляна кислота



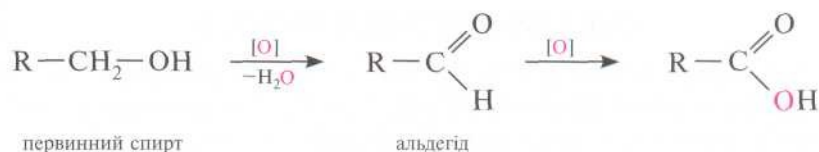
ізомаляна кислота

Зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі карбонової кислоти кількість структурних ізомерів різко зростає.

### 24.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Існує чимало способів добування карбонових кислот.

**Окиснення первинних спиртів та альдегідів** (див. с. 328). Первинні спирти окиснюються до карбонових кислот через стадію утворення альдегіду. Як окисники використовують  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$  тощо:



первинний спирт

альдегід

**Гідроліз гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів.** Реакція перебігає в кислому або лужному середовищі. Як проміжна сполука утворюється *ортокислота*, яка відщеплює молекулу води і перетворюється в карбонову кислоту:



гем-трихлоралкан

ортокислота

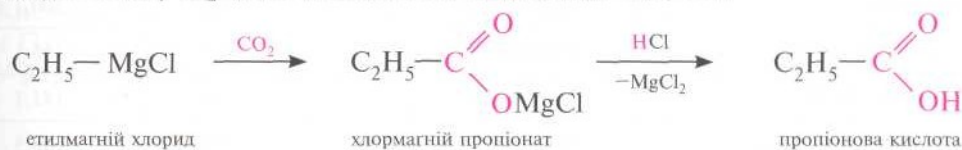
**Гідроліз нітрилів.** При нагріванні нітрилів з водними розчинами кислот або лугів вони піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот. Як проміжні продукти реакції утворюються амідні кислоти:



нітрил

амід  
карбонової кислотикарбонова  
кислота

**Карбоксилювання магнійорганічних сполук.** При дії на магнійорганічні сполуки (реактиви Гриньяра) карбон(IV) оксидом утворюються солі карбонових кислот, з яких у кислому середовищі виділяють відповідні кислоти:



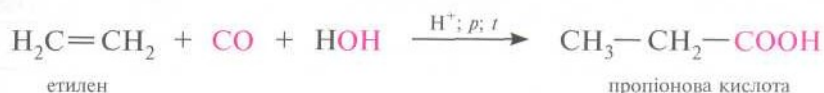
етилмагній хлорид

хлормагній пропіонат

пропіонова кислота

**Окиснення алканів.** Метод застосовується в промисловості для виробництва багатьох карбонових кислот. При окисненні алканів киснем повітря в присутності каталізатора утворюється суміш карбонових кислот, які потім розділяють. Реакція супроводжується розривом вуглець-вуглецевих зв'язків (див. с. 137).

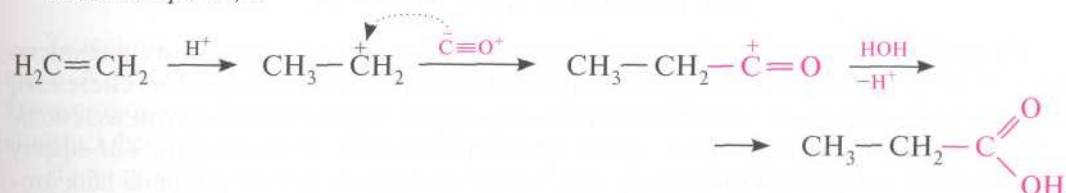
**Гідрокарбонілювання алкенів.** Алкени з карбон(II) оксидом і водою в присутності кислотного каталізатора при нагріванні і тиску утворюють карбонові кислоти:



етилен

пропіонова кислота

Механізм реакції:



Метод застосовують у промисловості для добування багатьох кислот.

### 24.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нижчі карбонові кислоти складу  $C_1—C_3$  за звичайних умов — це легкокорухливі рідини з гострим запахом. Кислоти складу  $C_4—C_9$  — маслянисті рідини з неприємним запахом, що нагадує запах поту. Карбонові кислоти з кількістю атомів Карбону 10 і більше є твердими речовинами. Мурашина, оцтова і пропіонова кислоти змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі збільшенням молекулярної маси кислот їх розчинність у воді сильно знижується. Вищі карбонові кислоти не розчиняються у воді. Температури кипіння кислот значно вищі за температури кипіння спиртів з тією ж самою кількістю атомів Карбону (табл. 24.2). Це свідчить про те, що кислоти більш асоційовані, ніж спирти. На відміну від спиртів, для яких характерні тільки лінійні асоціати, карбонові кислоти внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків утворюють як лінійні, так і циклічні асоціати (димери):



Таблиця 24.2

Фізичні характеристики насичених монокарбонових кислот

Сполука	Назва кислоти	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
HCOOH	Мурашина	8,4	100,7
CH <sub>3</sub> COOH	Оцтова	16,7	118,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Пропіонова	-22,4	141,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Масляна	-7,9	163,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	Ізомасляна	-47,0	154,4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Валеріанова	-34,5	187,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	Ізовалеріанова	-37,6	176,7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Капронова	-1,5	205,3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Пальмітинова	64,0	271,5 (100 мм)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Стеаринова	70,0	291 (110 мм)

### 24.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність карбонових кислот визначається в основному наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Карбоксильна група є кон'югованою системою, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи взаємодіє з  $\pi$ -електронами карбонільної групи ( $p, \pi$ -кон'югація). У результаті  $+M$ -ефекту з боку групи  $—OH$  електронна густина в кон'югованій системі зміщена вбік атома Оксигену карбонільної групи  $\curvearrowright C=O$ , неподілені пари електронів якого не бе-



руть участь у кон'югації. Завдяки зменшенню електронної густини зв'язок O—H стає сильно полярним, що приводить до появи в карбоксильній групі OH-кислотного центру. Але в той же час за рахунок +*M*-ефекту з боку групи —OH у молекулах карбонових кислот дещо зменшується частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи порівняно з альдегідами та кетонами. Крім того, унаслідок —*I*-ефекту карбоксильної групи в молекулі карбонової кислоти відбувається зменшення електронної густини з вуглеводневого залишку, що приводить до появи C—H-кислотного центру  $\alpha$ -атому Карбону:



Виходячи з наведеної будови карбонових кислот, основні їх реакції можна умовно розділити на чотири групи реакцій:

- за участі зв'язку O—H (кислотні властивості);
- нуклеофільного заміщення за участі атома Карбону карбоксильної групи;
- заміщення атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону;
- окиснення та відновлення.

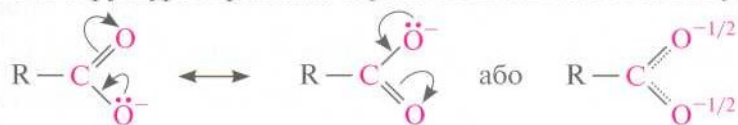
#### КИСЛОТНІ ВЛАСТИВОСТІ

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені їх здатністю відщеплювати атом Гідрогену карбоксильної групи у вигляді протона.

У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють:



У процесі дисоціації утворюється карбоксилат-іон, в якому обидва атоми Оксигену рівноцінні, а негативний заряд рівномірно делокалізований між ними. Делокалізацію заряду в карбоксилат-іоні можна зобразити у вигляді двох граничних структур або структури з рівними зарядами на атомах Оксигену:



Унаслідок делокалізації негативного заряду карбоксилат-іон має високу стійкість. А оскільки, як відомо, сила кислоти визначається стійкістю аніона, що утворюється, то карбонові кислоти перевершують за кислотними властивостями спирти і феноли, де можливість делокалізації заряду в аніоні менша.

На силу карбонових кислот також впливають структура вуглеводневого радикала, зв'язаного з карбоксильною групою, і замісники в ньому. Електронодонорні замісники збільшують електронну густину в кислотному центрі і тим самим

дестабілізують карбоксилат-іон, що зрештою призводить до послаблення кислотних властивостей. Електроноакцепторні замісники, навпаки, зміщуючи електронну густину на себе, підвищують стійкість карбоксилат-іона, що приводить до посилення кислотності. У табл. 24.3 наведені константи дисоціації деяких карбонових кислот (в одиницях  $pK_a$ ).

Константи дисоціації деяких карбонових кислот у воді (25°C)

Таблиця 24.3

Сполука	Назва кислоти	$pK_a$
HCOOH	Мурашина	3,75
CH <sub>3</sub> COOH	Оцтова	4,76
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Пропіонова	4,87
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Масляна	4,82
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Валеріанова	4,86
FCH <sub>2</sub> COOH	Флуороцтова	2,57
ClCH <sub>2</sub> COOH	Хлороцтова	2,85
BrCH <sub>2</sub> COOH	Бромцтова	2,90
ICH <sub>2</sub> COOH	Йодоцтова	3,16
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	Дихлороцтова	1,25
Cl <sub>3</sub> CCOOH	Трихлороцтова	0,66
F <sub>3</sub> CCOOH	Трифлуороцтова	0,23

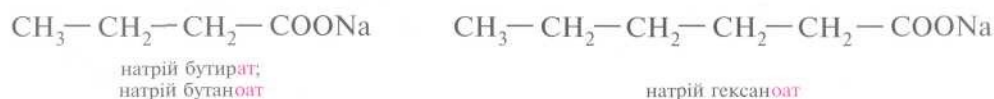
Вплив замісника на кислотні властивості карбонових кислот знижується по мірі віддалення від карбоксильної групи:



**Утворення солей.** Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють солі:

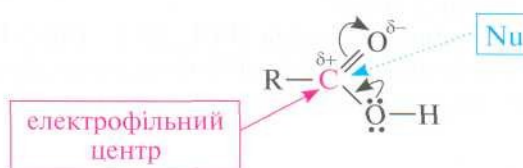


У назвах солей карбонних кислот найчастіше використовують тривіальні латинські назви кислот. Солі<sup>1</sup> мурашиної кислоти називають *форміати*, оцтової — *ацетати*, пропіонової — *пропіонати*, масляної — *бутирати*, ізомасляної — *ізобутирати* і т. д. За *замісничковою номенклатурою* назва аніона утворюється заміною *-ова кислота* на суфікс *-оат*:



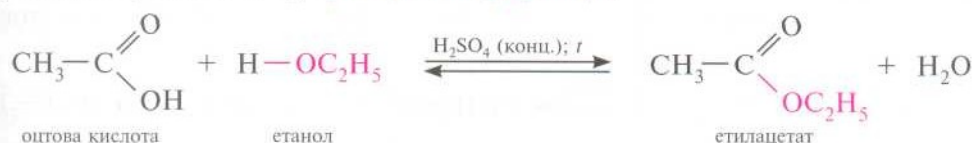
#### РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ( $S_N$ )

У результаті електроноакцепторних властивостей атома Оксигену карбонільної групи атом Карбону карбоксильної групи набуває часткового позитивного заряду і стає електрофільним центром, який може бути атакований нуклеофільним реагентом:

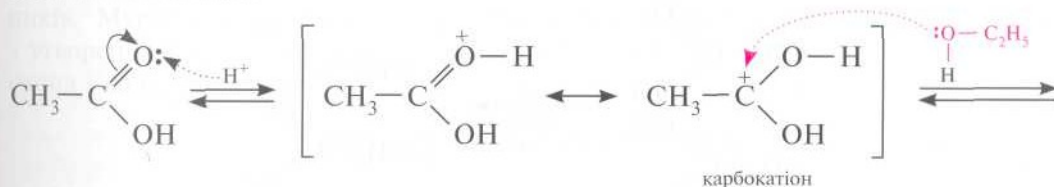


У процесі атаки відбувається заміщення гідроксильної групи на нуклеофільну частинку.

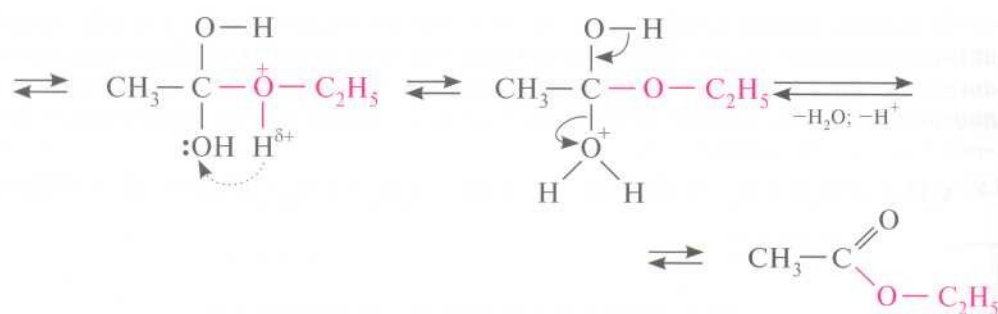
**Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації).** Карбонні кислоти при нагріванні в присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи естери. Ця реакція отримала назву «*реакція естерифікації*»:



Реакція естерифікації оборотна. Естер, що утворився, у кислому середовищі піддається гідролізу до вихідних кислоти та спирту. Для зміщення рівноваги в бік утворення естеру або використовують надлишок одного з реагентів (як правило, спирту), або видаляють з реакційного середовища воду. Найлегше естери утворюються з первинних спиртів і нижчих карбонних кислот. Вторинні спирти і вищі кислоти реагують повільніше. Третинні спирти через просторові перешкоди вступають у реакцію естерифікації дуже важко. Крім того, під дією мінеральних кислот третинні спирти легко піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням алкенів (див. с. 326). Каталітична дія сульфатної кислоти полягає в активуванні молекули карбонної кислоти. Механізм естерифікації можна зобразити такою схемою:

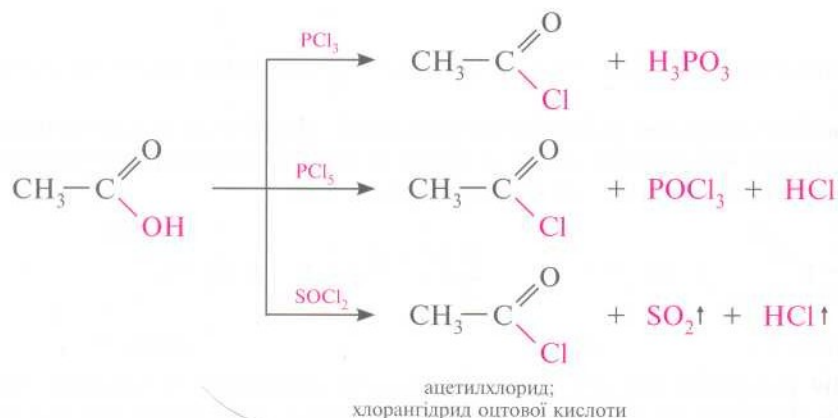


<sup>1</sup> Естери карбонних кислот мають однойменні назви (див. *Взаємодія зі спиртами*).



Спочатку карбонова кислота протонується по атому Оксигену карбонільної групи, перетворюючись на карбокатион, який приєднує молекулу спирту. Далі проміжний продукт відщеплює молекулу води і протон (повернення каталізатора), перетворюючись при цьому в естер.

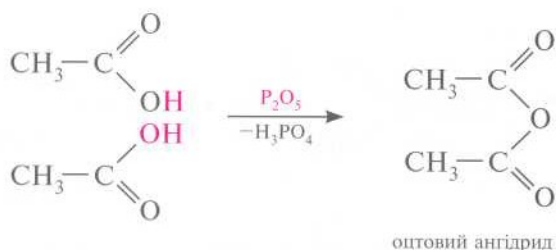
**Взаємодія з галогенуючими реагентами ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ).** При дії на карбонові кислоти фосфор(III), фосфор(V) галогенідів, тіонілхлориду або інших галогенуючих реагентів утворюються галогенангідриди карбонових кислот:



Для добування хлорангідридів частіше використовують тіонілхлорид, тому що в цьому випадку утворюються газоподібні побічні продукти.

Галогенангідриди карбонових кислот — досить реакційноздатні речовини, які дуже поширені в органічному синтезі.

**Утворення ангідридів кислот.** Карбонові кислоти при нагріванні в присутності водовіднімаючих засобів фосфор(V) оксиду  $\text{P}_2\text{O}_5$  або трифлуороцтового ангідриду  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів:



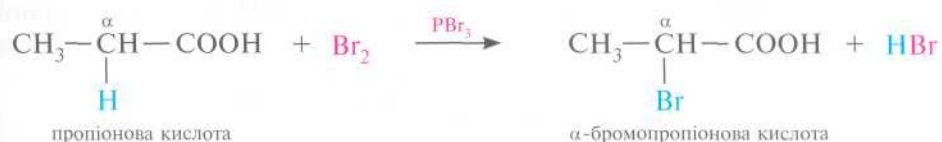
**Взаємодія з амоніаком і амінами.** При обробці карбонових кислот амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амонієві солі, які при нагріванні в сухому вигляді (піроліз) відщеплюють воду і перетворюються в амід:



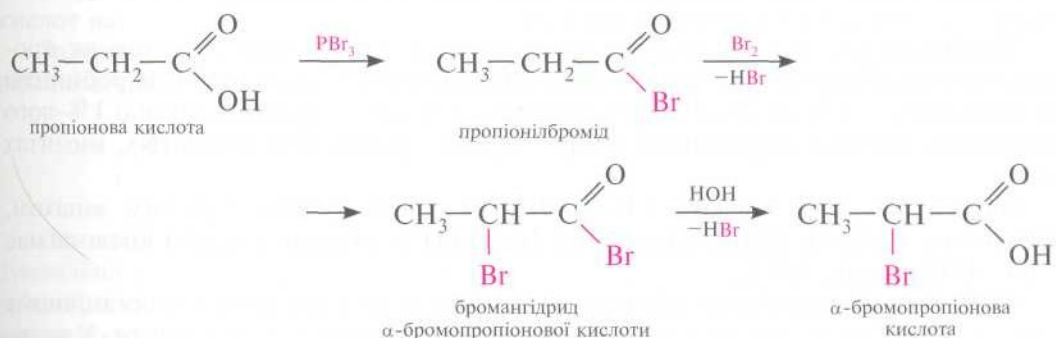
Через жорсткі умови перебігу реакції цей метод утворення амідів рідко використовують з препаративною метою.

#### ЗАМЩЕННЯ АТОМІВ ГІДРОГЕНУ ПРИ $\alpha$ -АТОМІ КАРБОНУ

Завдяки електроноакцепторним властивостям карбоксильної групи ( $-I$ -ефект) атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону набувають рухливості. Так, при обробці карбонових кислот хлором або бромом у присутності каталізатора  $\text{PCl}_3$  або  $\text{PBr}_3$  атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону заміщуються на атом галогену:



Ця реакція відома як *реакція Гелля—Фольгарда—Зелінського*. При наявності в  $\alpha$ -положенні двох атомів Гідрогену заміщенню може піддаватися один або обидва атоми Гідрогену. Реакція проходить через стадію утворення галогенангідридів кислот, які галогенуються значно легше, ніж самі кислоти:



#### ОКИСНЕННЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ

Монокарбоніві кислоти, за винятком мурашиної, досить стійкі до дії окисників. Мурашина кислота легко окиснюється  $\text{KMnO}_4$  та іншими окисниками з утворенням карбонатної (вугільної) кислоти, яка розкладається на карбон(IV) оксид і воду:



Монокарбоніві кислоти залежно від умов відновлюються до альдегідів або первинних спиртів.

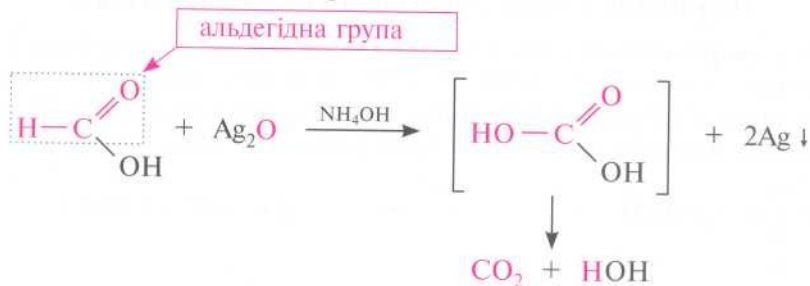
### 24.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Мурашина (метанова) кислота** HCOOH. Безбарвна рідина з різким запахом (т. пл. 8,4°C, т. кип. 100,8°C); розчинна у воді, етанолі, етері. У вільному стані міститься у виділеннях залоз мурах, у кропиві.

Промисловий спосіб добування ґрунтується на взаємодії карбон(II) оксиду з натронним вапном:



У зв'язку з особливістю будови (наявність альдегідної групи) мурашина кислота дає позитивну реакцію «срібного дзеркала»:



При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою мурашина кислота розкладається з утворенням карбон(II) оксиду і води:



Реакції з амоніачним розчином аргентум оксиду і концентрованою сульфатною кислотою є якісними на мурашину кислоту.

Мурашина кислота широко використовується в органічному синтезі як протрава при фарбуванні текстилю, у бджільництві проти вароатозу, у виробництві пестицидів і т. ін. У медицині мурашину кислоту застосовують у вигляді 1%-вого спиртового розчину (мурашиний спирт) для розтирання при невралгіях, міозитах тощо.

**Оцтова (етанова) кислота** CH<sub>3</sub>COOH. Безбарвна рідина з різким запахом, змішується з водою, етанолом, етером. Безводна («льодяна») оцтова кислота має т. пл. 16°C, т. кип. 118°C.

Оцтова кислота широко застосовується як реагент і розчинник в органічному синтезі, 3–6%-ві розчини вживають як смакові приправи і консерванти. У великих кількостях оцтову кислоту використовують у виробництві штучних волокон на основі целюлози, а також у синтезі лікарських препаратів (ацетилсаліцилової кислоти (с. 477), фенацетину (с. 366), парацетамолу (с. 365) тощо).

**Пропіонова (пропанова) кислота** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Безбарвна рідина (т. кип. 141,1°C), змішується з водою та органічними розчинниками.

Добувають окисненням пропіонового альдегіду. Використовується у виробництві вітамінів, ароматичних речовин, гербіцидів тощо.

**Масляна (бутанова) кислота** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Безбарвна в'язка рідина з неприємним запахом (т. кип. 163,5°C), розчинна у воді і спирті. У вільному стані міститься у тваринних жирах, згірклому маслі, у поті.

Добувають окисненням 1-бутанолу або масляного альдегіду.

Використовується в синтезі пахучих речовин, лікарських засобів, емульгаторів тощо. У вигляді естеру з гліцерином входить до складу коров'ячого масла.

**Валеріанова** (пентанова) **кислота**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Рідина (т. кип.  $185,4^\circ\text{C}$ ), розчинна у воді. Міститься в корені валеріани.

Добувають окисненням амілового спирту. Використовують для одержання ароматизуючих речовин, у виробництві лікарських засобів. 2-Пропілпентанова, або *вальпросва*, кислота є протисудомним засобом (знижує збудливість моторних центрів мозку).

Валеріановій кислоті є ізомерною *ізовалеріанова кислота*  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , що міститься у вільному стані та у вигляді естеру в коренях валеріани. Є вихідною речовиною в промисловому синтезі незамінної  $\alpha$ -амінокислоти *L*-валіну. Використовують для виробництва групи лікарських препаратів (*бромізовалу*, *валідолу*, *корвалолу*, *валокардину* тощо).

## 24.2. НЕНАСИЧЕНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Ненасиченими монокарбонowymi кислотами називають монокарбоніві кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі кратний зв'язок.*

### 24.2.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У номенклатурі ненасичених кислот широко застосовуються тривіальні назви. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви ненасичених кислот утворюють аналогічно насиченим, використовуючи суфікс *-ен* (*-ен*) для позначення подвійного і суфікс *-ин* (*-ин*) для позначення потрійного зв'язку, із указівкою положення кратного зв'язку у вуглецевому ланцюзі. Назви деяких ненасичених монокарбонівих кислот наведені в табл. 24.4.

Залежно від положення кратного зв'язку відносно карбоксильної групи розрізняють  $\alpha,\beta$ -;  $\beta,\gamma$ -;  $\gamma,\delta$ - та інші ненасичені кислоти:



$\alpha,\beta$ -ненасичена кислота



$\beta,\gamma$ -ненасичена кислота

Для ненасичених монокарбонівих кислот характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала та положенням кратного зв'язку, а також *геометрична ізомерія*, пов'язана з різним розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку.

### 24.2.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Для добування ненасичених монокарбонівих кислот, використовуючи як вихідні речовини ненасичені сполуки, можна застосувати багато методів синтезу насичених карбонівих кислот: окиснення за м'яких умов ненасичених первинних спиртів та альдегідів, гідроліз нітрлів тощо. Крім того, існують *специфічні методи добування*.

**Гідрокарбонілювання алкінів (реакція Реппе).** У присутності карбонлів металів алкіни взаємодіють з карбон(II) оксидом у водному середовищі з утворенням  $\alpha,\beta$ -ненасичених монокарбонівих кислот:

Таблиця 24.4

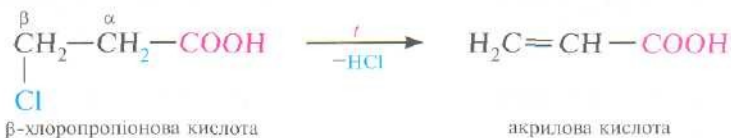
## Назви ненасичених монокарбонових кислот

Сполука	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісновою
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	Акрилова	Пропенова
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	Метакрилова	2-Метилпропенова
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Вінілоцтова	3-Бутенова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	Кротонова	<i>транс</i> -2-Бутенова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	Ізокротонова	<i>цис</i> -2-Бутенова
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропіолова	Пропінова
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Тетролова	2-Бутинова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Олеїнова	<i>цис</i> -9-Октадеценова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Лінолева	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12-Октадекадієнова
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Ліноленова	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12- <i>цис</i> -15-Октадекатрієнова

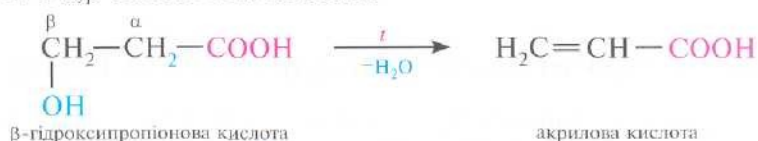




**Елімінування β-галогено- і β-гідроксикарбонових кислот.** β-Галогенокарбонові кислоти при нагріванні з водою відщеплюють галогеноводень і перетворюються в α,β-ненасичені кислоти:



β-Гідроксикарбонові кислоти при нагріванні відщеплюють молекулу води і перетворюються в α,β-ненасичені кислоти:



### 24.2.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

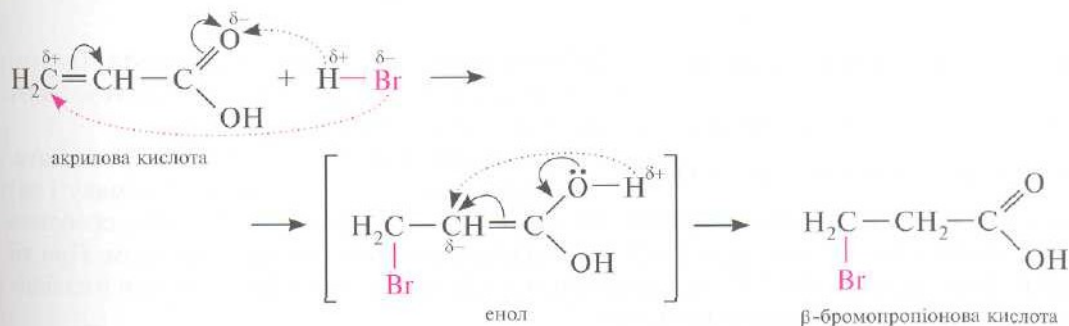
За звичайних умов ненасичені монокарбонові кислоти — це безбарвні рідини або кристалічні речовини. Нижчі представники добре розчинні у воді, мають різкий подразливий запах. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти її розчинність у воді зменшується. Вищі ненасичені кислоти нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках.

### 24.2.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

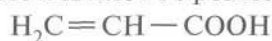
Реакційна здатність ненасичених монокарбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи і кратного зв'язку.

За рахунок карбоксильної групи ненасичені кислоти вступають у реакції, характерні для насичених кислот, зокрема вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди (див. с. 408—413). По кратному зв'язку у вуглеводневому радикалі ненасичені кислоти виявляють властивості алкенів (алкінів). Так, для них характерні реакції приєднання, окиснення і полімеризації (див. розд. 10.5 і 12.4).

Проте приєднання галогеноводнів до α,β-ненасичених кислот відбувається всупереч правилу Марковникова, що пояснюється електроноакцепторним впливом карбоксильної групи (–I- і –M-ефекти):



$\alpha,\beta$ -Ненасичені кислоти, особливо з потрійним зв'язком, сильніші кислоти порівняно з відповідними насиченими. Це пояснюється підвищенням стійкості аніона, що утворюється, за рахунок делокалізації заряду по кон'югованій системі. Нижче для порівняння наведені значення  $pK_a$  у воді (при 25°C) деяких ненасичених карбонових кислот і пропіонової кислоти:



акрилова кислота  
 $pK_a = 4,26$



пропіолова кислота  
 $pK_a = 1,84$



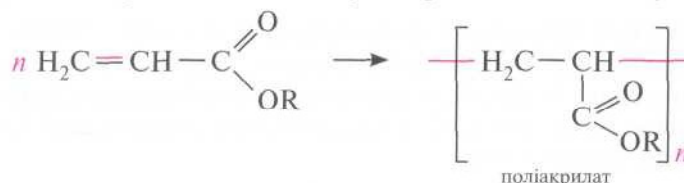
тетролова кислота  
 $pK_a = 2,60$



пропіонова кислота  
 $pK_a = 4,87$

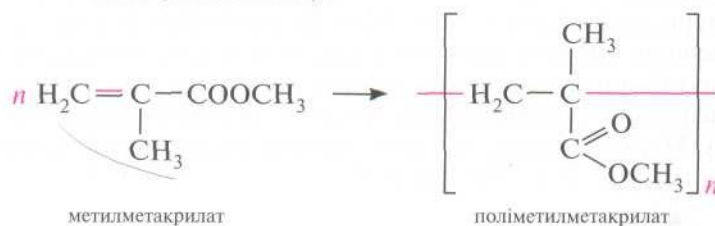
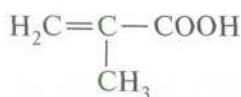
### 24.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Акрилова** (пропенова) **кислота**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ . Безбарвна рідина з різким запахом (т. пл. 13°C, т. кип. 141°C), добре розчиняється у воді. Акрилова кислота легко полімеризується з утворенням поліакрилової кислоти. Важливе практичне значення мають полімери на основі естерів акрилової кислоти (*поліакрилати*):



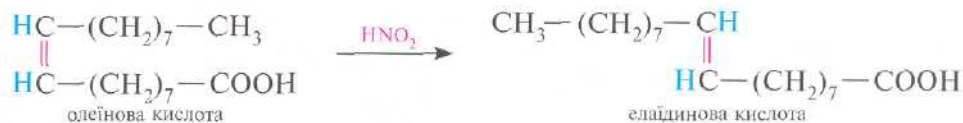
У медицині поліакрилати використовують у виготовленні зубних протезів.

**Метакрилова** (2-метилпропенова) **кислота**. Безбарвна рідина (т. кип. 160,5°C). Легко полімеризується. Важливе значення має метиловий естер метакрилової кислоти, полімеризацією якого добувають поліметилметакрилат — органічне скло (плексиглас):



$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$  **10-Ундеценова** (ундециленова) **кислота**. Протигрибковий засіб. Кислота та її цинкова сіль входять до складу антимікотичних препаратів (мікосептин, ундецин тощо).

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  **Олеїнова** (*цис*-9-октадеценова) **кислота**. Безбарвна масляниста рідина без смаку і запаху. У вигляді естерів гліцерину входить до складу рослинних олій, особливо маслинової, мигдальної і соняшникової. Олеїнова кислота є *цис*-ізомером. При дії нітритної кислоти або УФ-опромінюванні олеїнова кислота ізомерується в елаїдинову кислоту, яка є *транс*-ізомером:



Суміш етилових естерів олеїнової (~15%), лінолевої (~15%) і ліноленової (~57%) кислот уходить до складу лікарського препарату «Лінетол», який слугує в медицині для профілактики і лікування гіпертонії та атеросклерозу, а також при опіках і променевої хворобі.

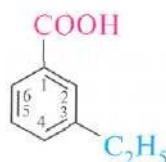
### 24.3. АРОМАТИЧНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Ароматичними карбонowymi (аренкарбонowymi) кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним ядром.*

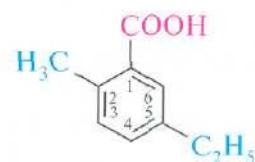
Найпростішим представником аренкарбонowych кислот є бензойна кислота. За номенклатурними правилами IUPAC гомологи цього ряду розглядаються як похідні бензойної кислоти:



бензойна кислота

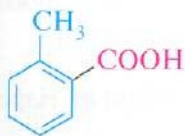


3-етилбензойна кислота

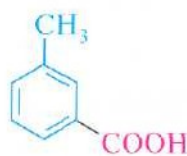


5-етил-2-метилбензойна кислота

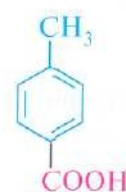
Метилбензойні кислоти мають тривіальну назву «толуїлові кислоти»:



o-толуїлова кислота

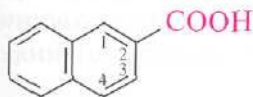


m-толуїлова кислота

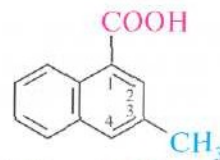


p-толуїлова кислота

Назви карбонowych кислот нафталенового, антраценового, фенантренового та інших рядів утворюються від назви відповідного вуглеводню і суфікса **-карбонова кислота**.

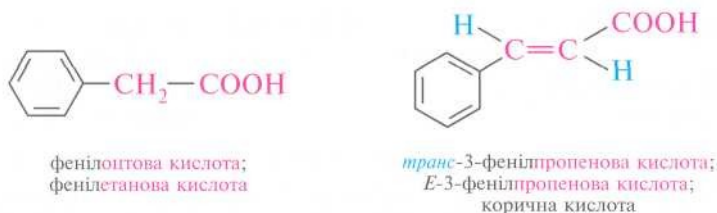


2-нафталенкарбонова кислота



3-метил-1-нафталенкарбонова кислота

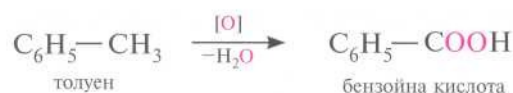
Карбонowymi кислоти, в яких карбоксильна група розміщена в боковому вуглецевому ланцюзі ароматичного вуглеводню, розглядають як похідні кислот аліфатичного ряду:



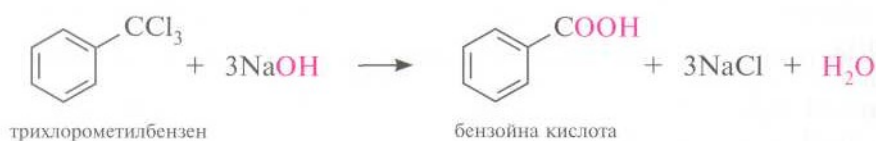
### 24.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Ароматичні карбонові кислоти можна добувати тими ж способами, що й аліфатичні.

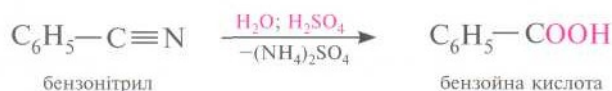
**Окиснення алкіларенів.** Цей метод — один з найбільш часто вживаних для добування аренкарбонових кислот. Окисненню піддають переважно метиларени. Як окисники зазвичай використовують  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  або кисень у присутності солей Кобальту і Мангану:



**Гідроліз тригалогенопохідних ароматичних вуглеводнів.** Ароматичні тригалогеновуглеводні, що містять атоми галогену при одному атомі Карбону, при нагріванні з водним розчином лугу піддаються гідролізу, утворюючи аренкарбонові кислоти:



**Гідроліз нітрилів.** У водних розчинах кислот та лугів нітрили гідролізуються з утворенням карбонових кислот:



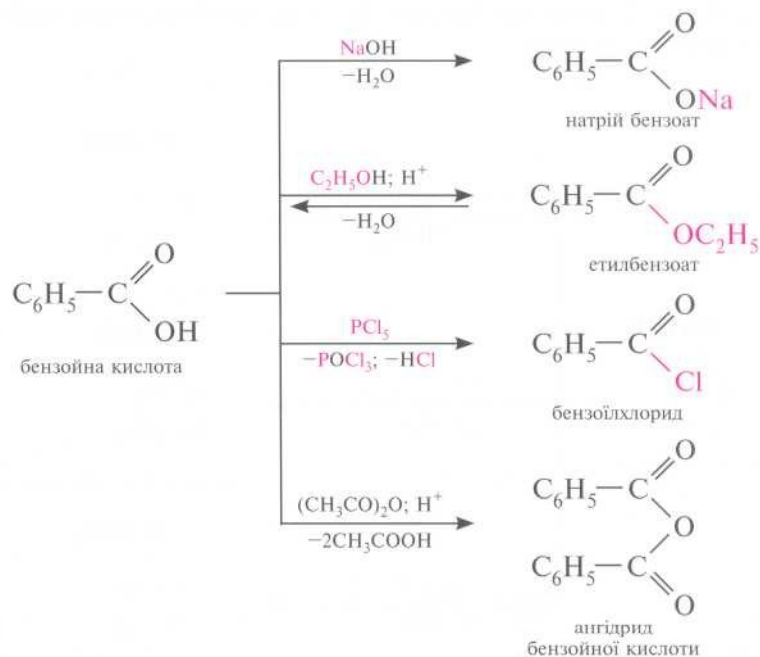
### 24.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ароматичні монокарбонові кислоти — безбарвні кристалічні речовини, деякі з них мають слабкий приємний запах. Нижчі гомологи малорозчинні у воді і переганяються з водяною парою. Аренкарбонові кислоти добре розчиняються в етанолі та етері.

### 24.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність аренмонокарбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи та ароматичного ядра.

По карбоксильній групі для них характерні реакції, властиві насиченим монокарбонним кислотам (див. с. 408—413): утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, естерів тощо.

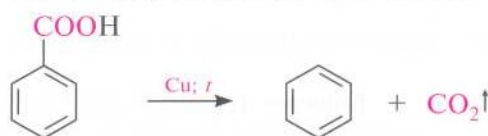


За кислотністю ароматичні монокарбонні кислоти перевищують насичені і ненасичені монокарбонні кислоти аліфатичного ряду, що пов'язано з підвищенням стійкості аніона за рахунок делокалізації заряду по кон'югованій системі бензенного кільця. Нижче наведені значення  $pK_a$  деяких кислот у воді (при 25°C):



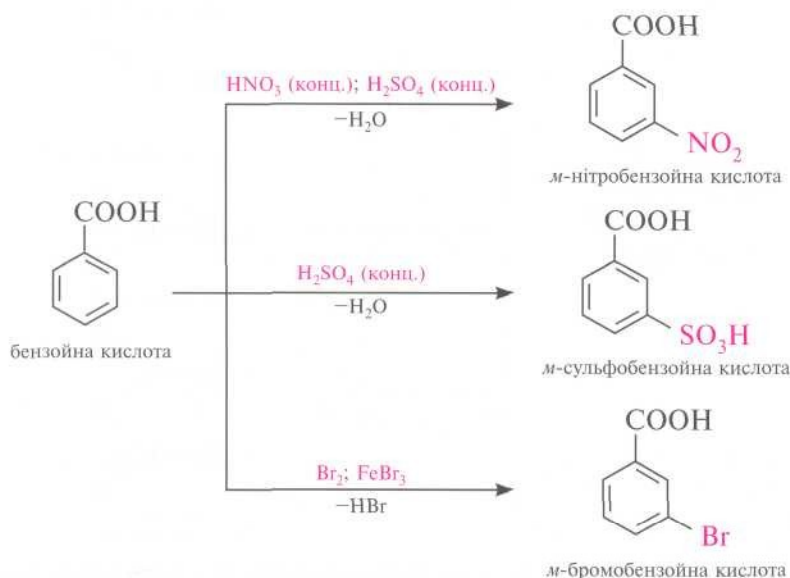
У міру віддалення ароматичного ядра від карбоксильної групи кислотність зменшується.

При нагріванні аренкарбонних кислот у присутності мідного порошку або солей Купруму понад 200°C відбувається декарбосиловання:



За рахунок ароматичного кільця аренмонокарбонні кислоти вступають у реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, галогенування), властиві

ароматичним вуглеводням (див. розд. 14.5.1). Карбоксильна група, виявляючи  $-I$ - та  $-M$ -ефекти, дезактивує ароматичне кільце стосовно електрофільних реагентів, тому реакції електрофільного заміщення проходять значно важче, ніж для незаміщених аренів. Будучи замісником II роду, карбоксильна група спрямовує заміщення в *мета*-положення:



#### 24.3.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$  **Бензойна кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл.  $122^\circ\text{C}$ ), легко сублимується, погано розчиняється у воді, добре — у етанолі і бензені. У вигляді естерів міститься в деяких природних оліях, наприклад у гвоздиковій; у вигляді бензилового естеру входить до складу перуанського бальзаму.

Бензойну кислоту використовують як вихідну речовину у виробництві барвників, ароматичних речовин, лікарських засобів; у медицині — як антисептичний і протигрибковий засіб. Натрієва сіль бензойної кислоти (натрій бензоат) застосовується як відхаркувальний засіб при бронхітах.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$  **Фенілоцтова кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл.  $77^\circ\text{C}$ ). Завдяки наявності активованої метиленової групи легко вступає в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, ангідрідами кислот тощо.

Використовують в органічному синтезі для добування пахучих речовин і лікарських засобів.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—COOH}$  **Корична (транс-3-фенілпропенова) кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл.  $133^\circ\text{C}$ ). Міститься у вигляді естерів в ефірних оліях, смолах, бальзамах.

Використовують у синтезі пахучих речовин та лікарських засобів.

## 24.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Ідентифікація карбонових кислот за допомогою хімічних методів ґрунтується на особливостях хімічної поведінки карбоксильної групи, зокрема на здатності утворювати важкорозчинні солі з важкими металами (Fe, Ag, Cu тощо), а також похідні (аміди, естери), що досить легко ідентифікуються.

При дії карбонових кислот на гідрокарбонати лужних металів виділяється карбон(IV) оксид, що утворює з баритовою водою білий осад  $\text{BaCO}_3$ .

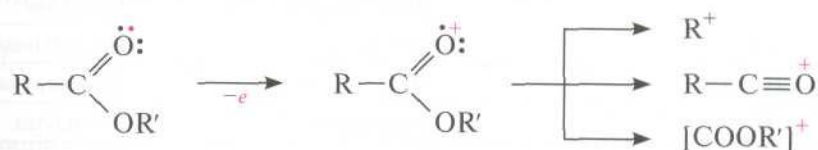
Для ідентифікації ненасичених карбонових кислот використовують також реакційну здатність кратного зв'язку (знебарвлення розчину калій перманганату, а також бромної води або розчину броду в тетрачлорометані).

Ароматичні карбонові кислоти можна виявити за утворенням забарвлених продуктів заміщення, утворених за участі бензенового ядра.

УФ-спектри для аліфатичних монокарбонових кислот малопоказові, тому що останні поглинають в ділянці нижче 220 нм. Для ароматичних кислот характерне зміщення смуги «бензенового поглинання» (близько 260 нм) у бік більш довгих хвиль (за рахунок подовження ланцюга кон'югації).

У ІЧ-спектрах карбонових кислот для карбоксильної групи характерні дві смуги поглинання: в ділянці  $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  для асоційованих молекул) і  $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Ділянка валентних коливань ОН-групи перекривається з валентними коливаннями СН-груп (близько  $3000\text{ см}^{-1}$ ). Для ароматичних кислот характерним є поглинання ароматичного ядра.

Ідентифікацію карбонових кислот за допомогою мас-спектрометрії використовують рідко. Для цього їх переводять у леткі естери, які дають досить виразний пік молекулярного іона:



ПМР-Спектри карбонових кислот характеризуються сигналом протона карбоксильної групи, розташованого у слабкому полі ( $\delta = 10\text{--}13\text{ млн}^{-1}$ ).

## Глава 25

# ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Дикарбонowymi кислотами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.*

### 25.1. НАСИЧЕНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

*Насиченими дикарбонowymi кислотами називають похідні насичених вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.*

#### 25.1.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У номенклатурі дикарбонowych кислот широко застосовують тривіальні назви. За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви дикарбонowych кислот утворюють від назв родоначального вуглеводню з додаванням суфікса *-діова кислота*.

У табл. 25.1 наведені назви найважливіших представників дикарбонowych кислот.

Таблиця 25.1

Назви дикарбонowych кислот

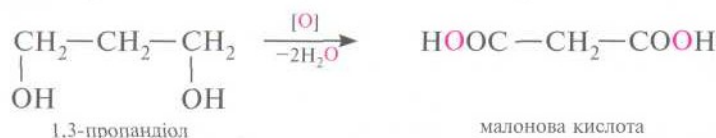
Сполука	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісничовою
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавлева (оксалатна)	Етандіова
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малонова	Пропандіова
$\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Метилмалонова	Метилпропандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Бурштинова	Бутандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Глутарова	Пентандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Адипінова	Гександіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Пімелінова	Гептандіова
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Коркова (суберова)	Октандіова

Ізомерія дикарбонowych кислот зумовлена різною структурою вуглецевого скелета молекули.

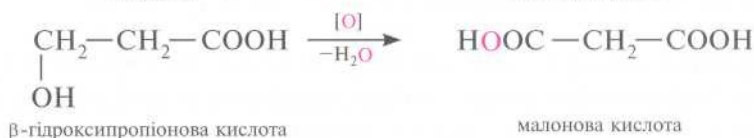
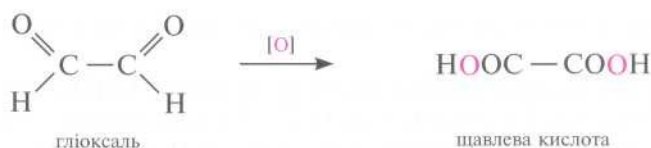
#### 25.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Дикарбонowymi кислоти можна добувати тими ж методами, що і монокарбонowymi. Як вихідні речовини використовують відповідні біфункціональні сполуки.

**Окиснення двопервинних гліколів, діальдегідів і гідроксикислот:**





**Гідроліз динітрилів:****25.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Дикарбоніві кислоти — білі кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Температури плавлення кислот з парною кількістю атомів Карбону вищі за температури плавлення найближчих гомологічних кислот з непарною кількістю атомів Карбону.

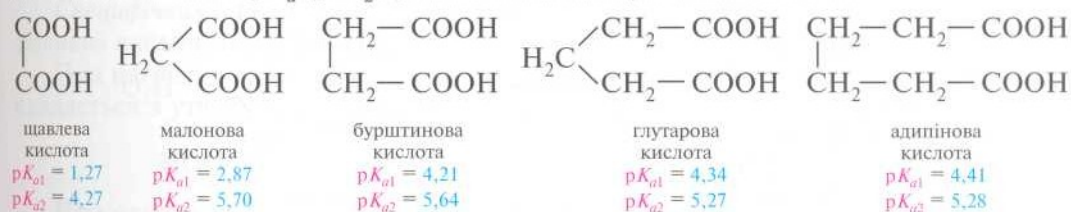
**25.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Дикарбоніві кислоти завдяки наявності двох карбоксильних груп дисоціюють ступінчасто, утворюючи аніон ( $pK_{a1}$ ) і діаніон ( $pK_{a2}$ ):



На першій стадії дикарбоніві кислоти мають сильніші кислотні властивості, ніж монокарбоніві кислоти з аналогічною кількістю атомів Карбону. Це зумовлено взаємним впливом карбоксильних груп ( $-I$ -ефект). Друга карбоксильна група, завдяки електроноакцепторним властивостям, сприяє делокалізації заряду аніона і тим самим підвищує його стійкість. У міру віддалення карбоксильних груп одна від одної їх взаємний вплив зменшується, унаслідок чого кислотність на першій стадії знижується.

Відрив протона від другої карбоксильної групи відбувається значно важче через низьку стабільність діаніона. Тому на другій стадії кислотність дикарбонівих кислот значно нижча, ніж на першій, особливо для щавлевої та малонової. Нижче наведено значення  $pK_a$  (у  $\text{H}_2\text{O}$ ) для деяких дикарбонівих кислот:



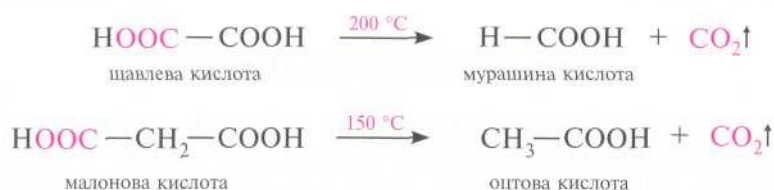
За хімічними властивостями дикарбоніві кислоти подібні до монокарбонівих. Вони утворюють однакові функціональні похідні, з тією лише різницею, що ре-

акції можуть проходити за участі як однієї, так і обох карбоксильних груп. Вони утворюють:

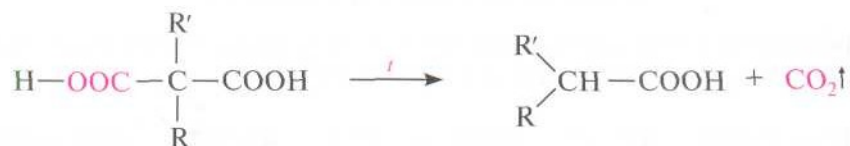
- нейтральні та кислі солі [ $\text{MOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$ ,  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$ ];
- повні та неповні естери [ $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ ,  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ ];
- повні та неповні галогенангідриди [ $\text{HalOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COHal}$ ,  
 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COHal}$ ];
- повні та неповні амідни [ $\text{H}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ ,  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ ].

Дикарбонові кислоти виявляють і низку специфічних властивостей, зокрема порізно му реагують на нагрівання, деякі — здатні утворювати циклічні іміди.

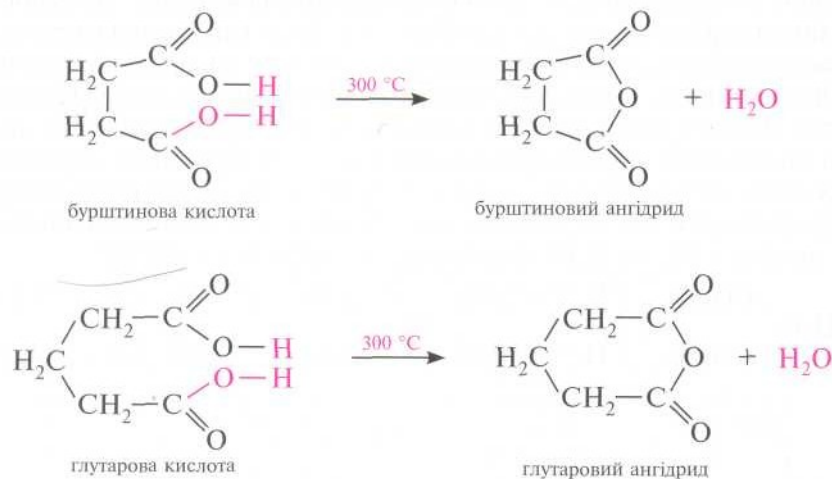
**Нагрівання дикарбонових кислот.** Щавлева і маленова кислоти при нагріванні вище від температур плавлення піддаються декарбоксилюванню (відщеплюють  $\text{CO}_2$ ) по одній карбоксильній групі і перетворюються в монокарбонові кислоти — мурашину та оцтову відповідно:



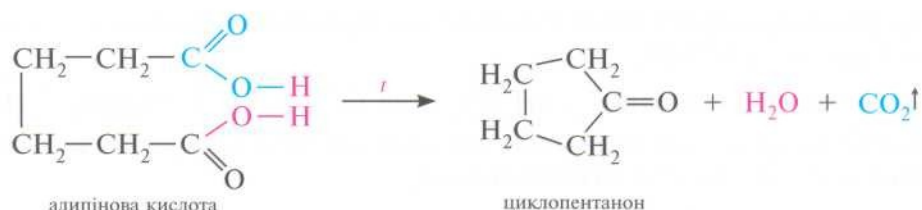
Аналогічно поведуться при нагріванні моно- і діалкілзаміщені маленові кислоти:



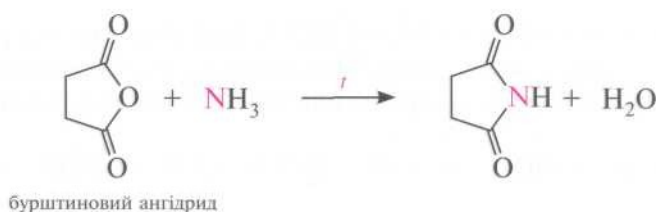
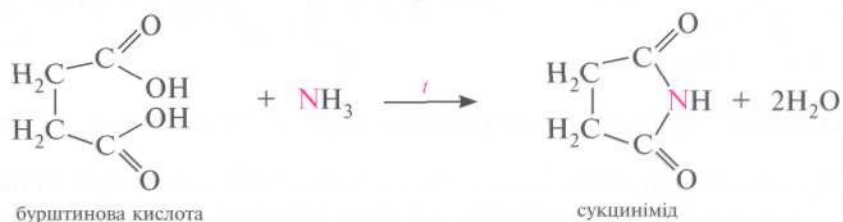
Наступні два представники гомологічного ряду дикарбонових кислот при нагріванні утворюють циклічні ангідриди:



Адипінова кислота при нагріванні до  $300^\circ\text{C}$  перетворюється в циклічний кетон — циклопентанон:



**Утворення імідів.** При нагріванні бурштинової і глутарової кислот або їх ангідридів з амоніаком утворюються циклічні іміди:



### 25.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

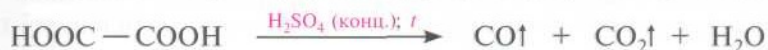
**Щавлева (оксалатна) кислота**  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $189^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді і спиртах. Міститься у вигляді солей у багатьох рослинах (щавель, ревіль тощо). Солі та естери щавлевої кислоти називають *оксалатами*. Кристали кальцій оксалату важкорозчинні у воді і можуть відкладатися при патологічних станах у нирках у вигляді каменів (нирковокам'яна хвороба).

У промисловості щавлеву кислоту одержують з натрій форміату:



Специфічними реакціями щавлевої кислоти є розкладання концентрованою сульфатною кислотою й окиснення.

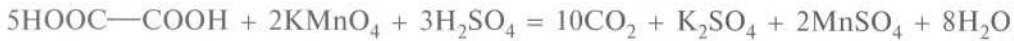
При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою щавлева кислота розкладається з утворенням карбон(II) оксиду, карбон(IV) оксиду і води.



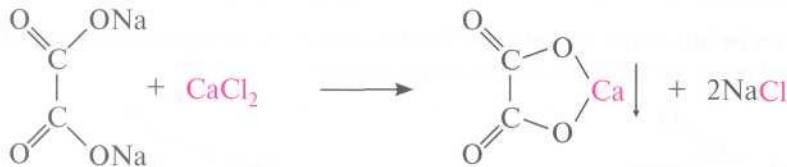
При окисненні щавлева кислота утворює карбон(IV) оксид і воду:



Цією реакцією користуються в аналітичній практиці (кількісному аналізі) для встановлення титру  $\text{KMnO}_4$ :



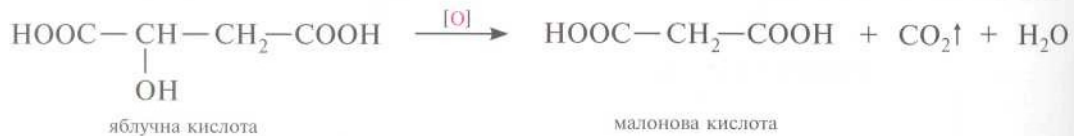
Якісною реакцією для виявлення щавлевої кислоти та її розчинних солей є утворення нерозчинної солі кальцій оксалату:



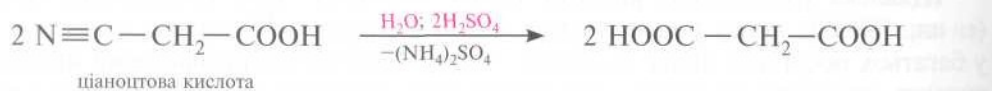
В аналітичній практиці цією реакцією користуються також для виявлення іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Щавлеву кислоту використовують для очищення металів від іржі та накипу, як протраву — у шкіряному виробництві, а також у синтезі брильянтового зеленого (див. с. 233).

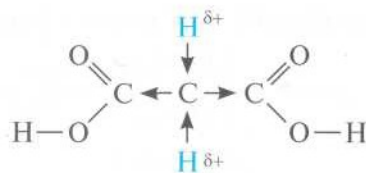
**Малонова кислота**  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $135^\circ\text{C}$ ), розчинна у воді, етанолі, етері. Міститься в соку цукрового буряка. Уперше була одержана при окисному декарбоксилюванні яблучної кислоти:



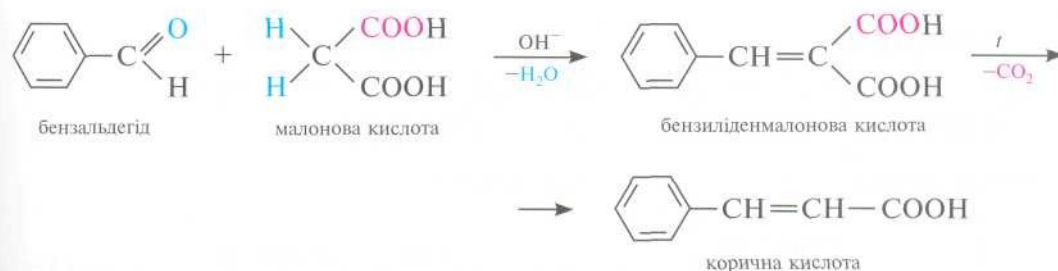
Нині малонову кислоту добувають гідролізом ціаноцтової кислоти:



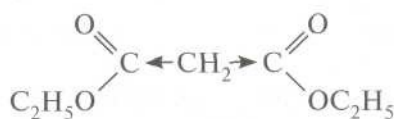
Солі та естери малонової кислоти називають *малонатами*.



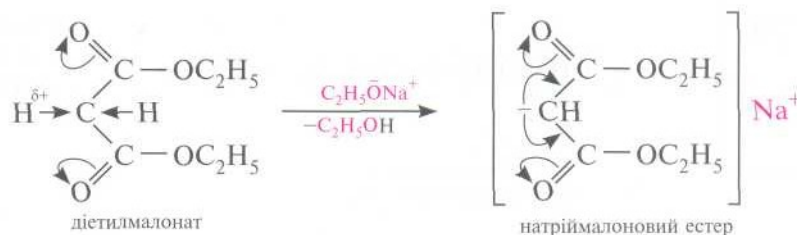
Унаслідок електроноакцепторного впливу карбоксильних груп у молекулі малонової кислоти атоми Гідрогену метиленової групи набувають рухливості (*CH-кислотність*). Тому в присутності основ малонова кислота здатна утворювати не тільки діаніон за участі обох карбоксильних груп, але і частково — трианіон завдяки іонізації активної метиленової групи. За участі метиленової групи малонова кислота в присутності основ вступає в реакцію конденсації з альдегідами та кетонами, які не містять атома Гідрогену при атомі Карбону в  $\alpha$ -положенні (*конденсація Кневенагеля*). Унаслідок реакції утворюються ненасичені монокарбонові кислоти:



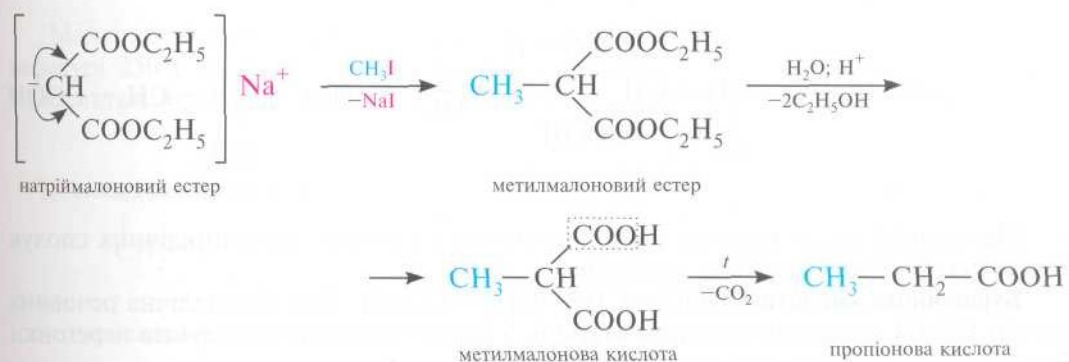
Важливою похідною малонової кислоти є її діетиловий естер, що отримав назву «малоновий естер».



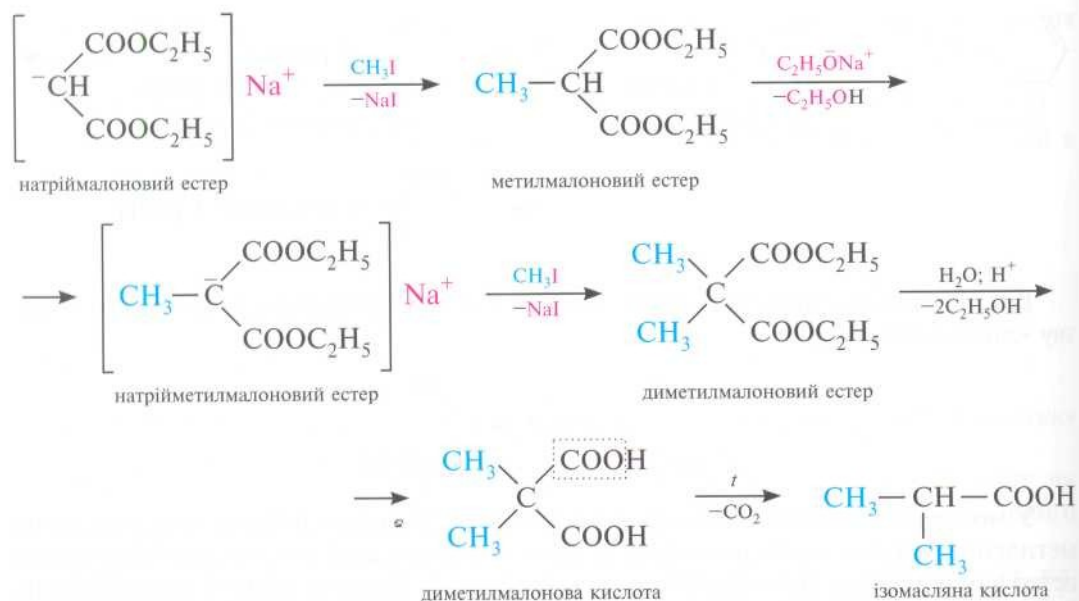
У молекулі малонового естеру, як і в молекулі відповідної кислоти, є активна метиленова група, завдяки якій він вступає в різні реакції заміщення. Малоновий естер використовують в органічному синтезі для добування моно- і дикарбоних кислот. Так, при дії на малоновий естер натрій алкоголяту атом Гідрогену метиленової групи заміщується і утворюється натріймалоновий естер, в якому аніон дуже стійкий унаслідок делокалізації заряду за рахунок карбоксильних груп:



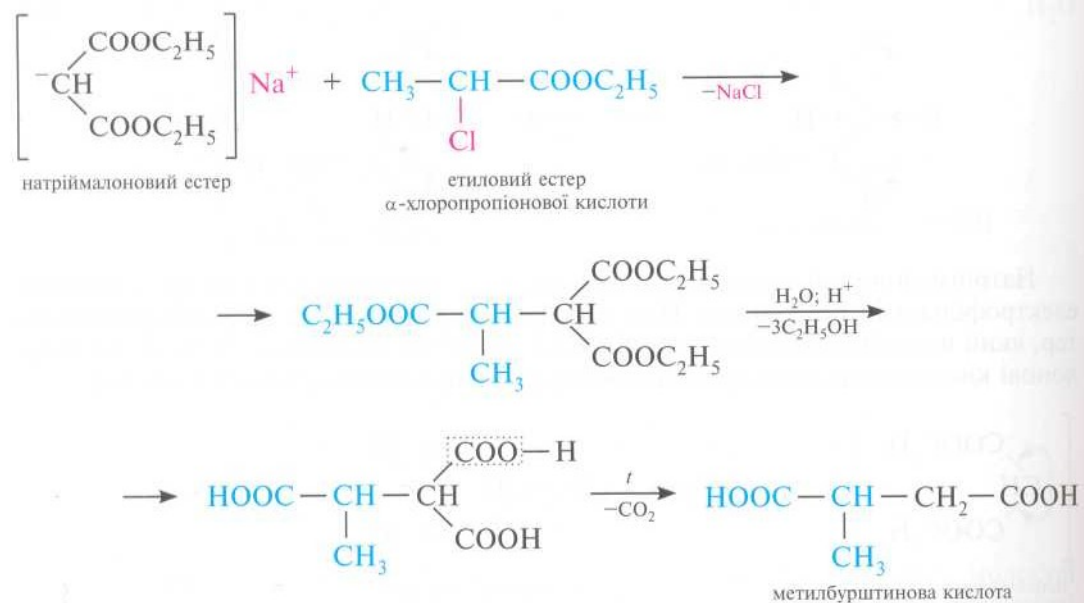
Натріймалоновий естер легко алкілюється, ацилюється та реагує з іншими електрофільними реагентами. При алкілюванні утворюється алкілмалоновий естер, який в процесі гідролізу перетворюється на алкілмалонову кислоту. Алкілмалонові кислоти легко декарбоксілюються з утворенням карбонових кислот:



За аналогічною схемою і другий атом Гідрогену метиленової групи в малоновому естері можна послідовно замінити алкільною групою:



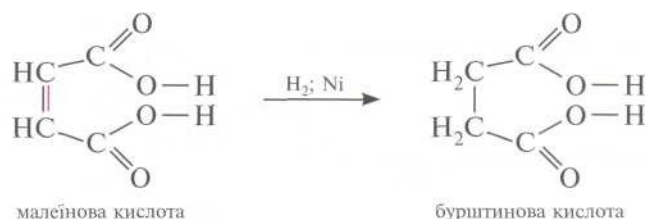
При дії на натріймалоновий естер естерів  $\alpha$ -галогенокарбонових кислот утворюються дикарбонові кислоти:



Малоновий естер широко використовують у синтезі гетероциклічних сполук і лікарських препаратів (див. *пiримiдин*, с. 595).

**Бурштинова кислота**  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $185^\circ\text{C}$ ), розчинна у воді та етанолі. Уперше виділена з продуктів перегонки бурштину, звідки й отримала свою назву.

У промисловості бурштинову кислоту одержують каталітичним гiдруванням малеїнової кислоти:



Солі і естери бурштинової кислоти називають *сукцинатами*.

Бурштинову кислоту, її естери та імід широко використовують в органічному синтезі.

**Адипінова кислота**  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $152^\circ\text{C}$ ), малорозчинна у воді. Солі та естери адипінової кислоти називають *адипінатами*. Використовується переважно у виробництві синтетичного волокна — найлону. Входить до складу протиглисного засобу — піперазину адипінату (див. с. 601). Використовують її також у харчовій промисловості та органічному синтезі.

## 25.2. НЕНАСИЧЕНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

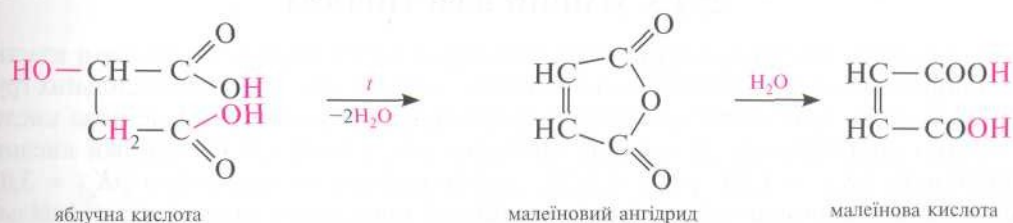
*Ненасиченими дикарбонowymi кислотами називають сполуки, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи і кратний вуглець-вуглецевий зв'язок.*

Найпростіші представники ненасичених дикарбонowych кислот — *малеїнова* і *фумарова кислоти*, які являють собою геометричні ізомери бутендіоївої кислоти  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ . Малеїнова кислота — це *цис-*, а фумарова — *транс-* ізомер:

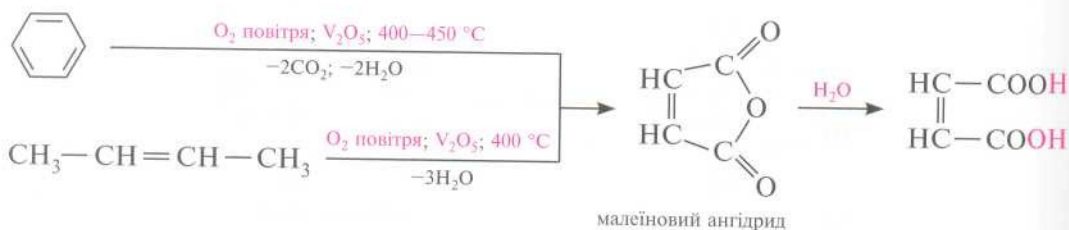


### 25.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

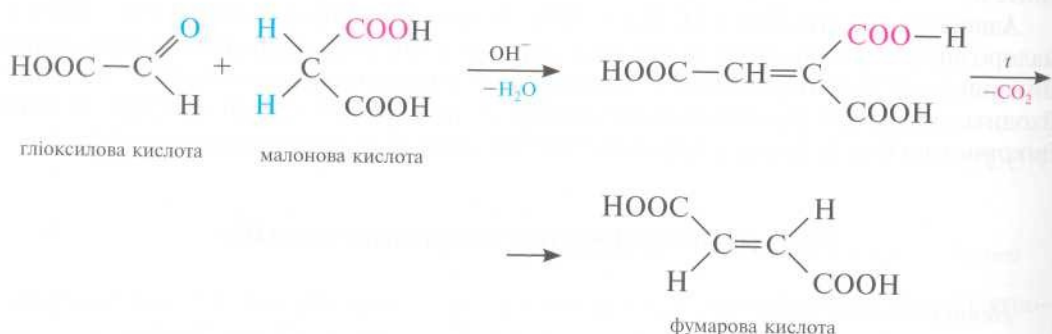
Малеїнову кислоту добувають шляхом дегідратації яблучної кислоти при температурі  $250^\circ\text{C}$ . Спочатку в цих умовах утворюється maleїновий ангідрид, який у результаті подальшої гідратації перетворюється в maleїнову кислоту:



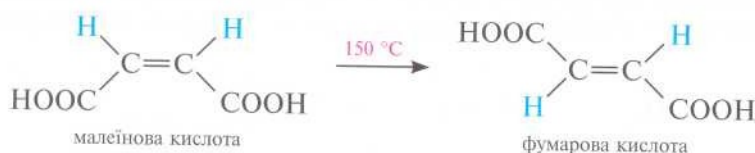
У промисловості maleїнову кислоту виробляють гідратацією maleїнового ангідриду — продукту каталітичного окиснення бензену або 2-бутену киснем повітря:



Фумарова кислота, на відміну від малеїнової, зустрічається в багатьох рослинах. Синтетично її можна добути конденсацією гліоксилової та маленової кислот за Кневенагелем:



У промисловості фумарову кислоту одержують термічною ізомеризацією малеїнової кислоти:



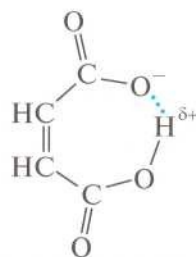
### 25.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**Малеїнова кислота** — біла кристалічна речовина (т. пл.  $131^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді і спиртах. **Фумарова кислота** — біла кристалічна речовина, зазвичай сублімується без плавлення в запаяному капілярі (т. пл.  $287^\circ\text{C}$ ). Фумарова кислота на відміну від малеїнової важко розчиняється у воді.

### 25.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

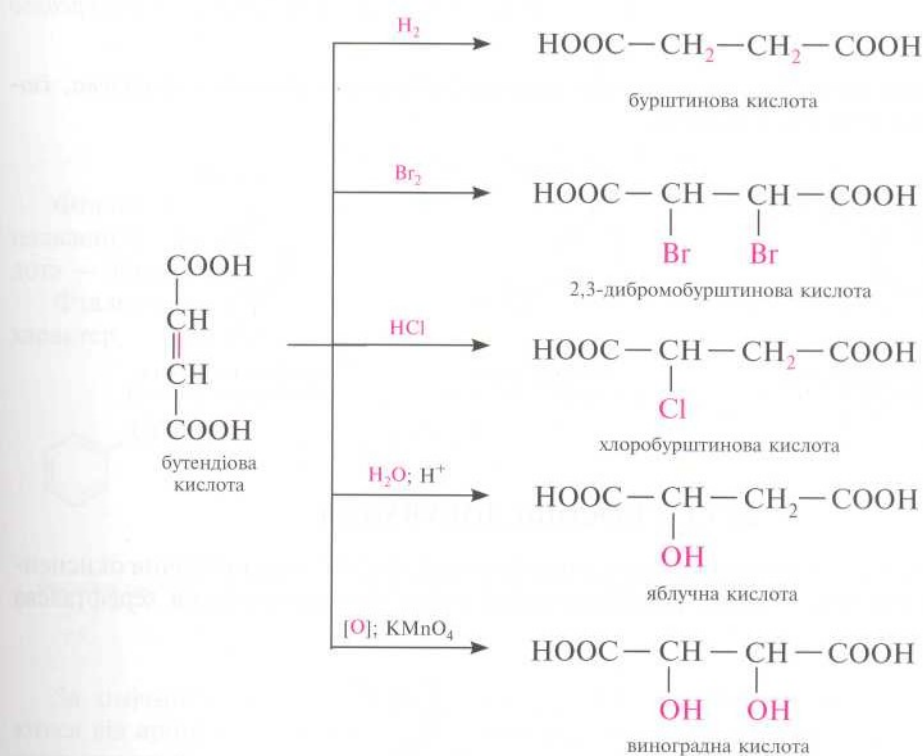
Ненасичені дикарбонові кислоти виявляють більш виражені кислотні властивості порівняно з насиченими, оскільки взаємний вплив двох карбоксильних груп передається по кон'югованій системі  $\pi$ -зв'язків ефективніше. Малеїнова кислота значно сильніша від фумарової: значення  $pK_a$  у воді для малеїнової кислоти дорівнюють  $pK_{a1} = 1,92$ ;  $pK_{a2} = 6,23$ , для фумарової — відповідно  $pK_{a1} = 3,02$ ;  $pK_{a2} = 4,32$ . Підвищена кислотність малеїнової кислоти на першій стадії і низька кислотність на другій — зумовлені внутрішньомолекулярною взаємодією іонізованої і неіонізованої карбоксильних груп (утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку).





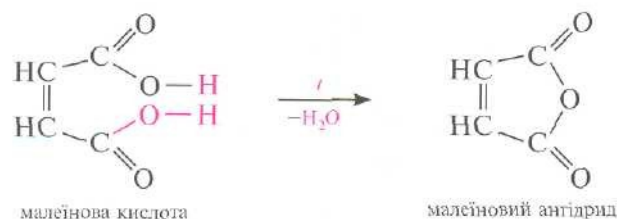
Завдяки утворенню водневого зв'язку, з одного боку, підвищується стійкість аніона, а з іншого — ускладнюється відщеплення протона від другої карбоксильної групи.

Реакційна здатність ненасичених дикарбонівих кислот зумовлена наявністю в їхній структурі двох карбоксильних груп і кратного зв'язку. За участі кратного зв'язку можливі реакції приєднання. Так, при гідруванні малеїнової і fumarової кислот утворюється бурштинова кислота, при галогенуванні — дигалогенобурштинова кислота, приєднання галогеноводнів приводить до утворення моногалогенобурштинових кислот, приєднання води в присутності мінеральних кислот дає гідроксибурштинову (яблучну) кислоту. При окисненні калій перманганатом утворюється виноградна (мезовинна) кислота:



Ненасичені дикарбоніві кислоти по карбоксильних групах утворюють кислі та середні солі, неповні та повні естери, неповні та повні аміді.

Малеїнова кислота при нагріванні легко піддається внутрішньомолекулярній дегідратації і утворює циклічний ангідрид:



Фумарова кислота через віддаленість карбоксильних груп у просторі ангідриду не утворює.

Малеїнова кислота, будучи *цис*-ізомером, більш лабільна, ніж фумарова. Під дією броду, йоду, галогеноводнів, нітритної кислоти вона легко ізомерується в більш стійку форму — фумарову кислоту. При УФ-опромінюванні розчинів фумарової і малеїнової кислот утворюється рівноважна суміш, що складається з 75% малеїнової і 25% фумарової кислот.

### 25.3. АРОМАТИЧНІ ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

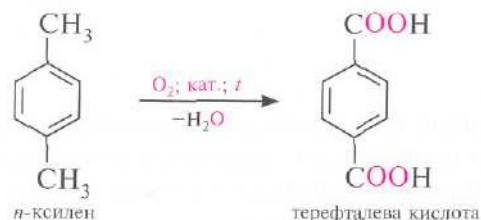
*Ароматичними дикарбонowymi (арендикарбонowymi) кислотами називають похідні ароматичних вуглеводнів, які містять дві карбоксильні групи, безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром.*

Найважливішими представниками арендикарбонowych кислот є *фталева*, *ізофталева* і *терефталева* кислоти:



#### 25.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

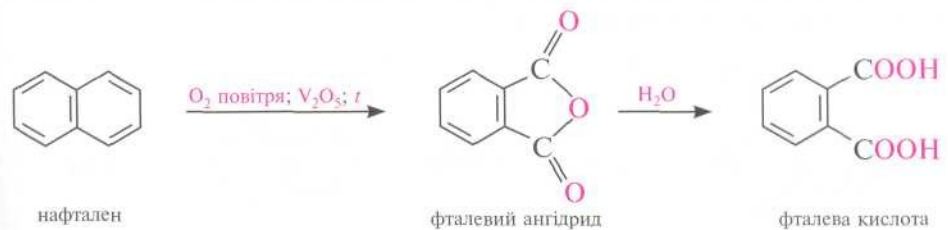
Основний спосіб добування арендикарбонowych кислот — каталітичне окиснення ксиленів киснем повітря. При окисненні *n*-ксилену утворюється терефталева кислота:



При окисненні *o*-ксилену спочатку утворюється фталевий ангідрид, який у присутності води перетворюється у фталеву кислоту:



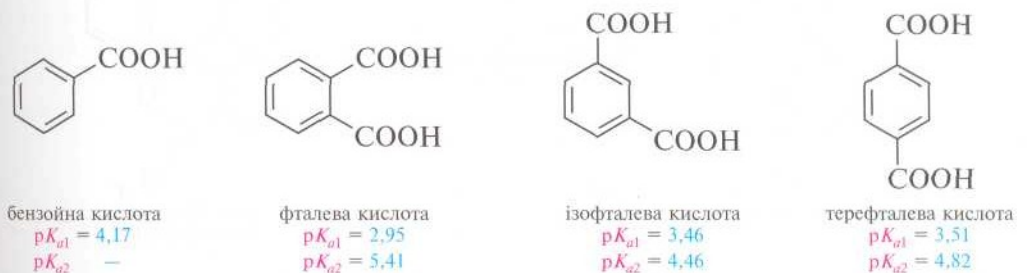
У промисловості фталеву кислоту добувають окисненням нафталену киснем повітря в присутності каталізатора. Фталевий ангідрид, який утворюється в процесі окиснення, гідролізують:



### 25.3.2. ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

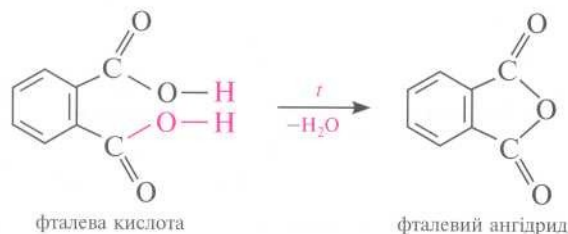
Фталеві кислоти — це білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення. Фталева і терефталева кислоти у воді малорозчинні, а ізофталева кислота — легкокорозинна.

Фталеві кислоти порівняно з бензойною кислотою виявляють більш кислотний характер.

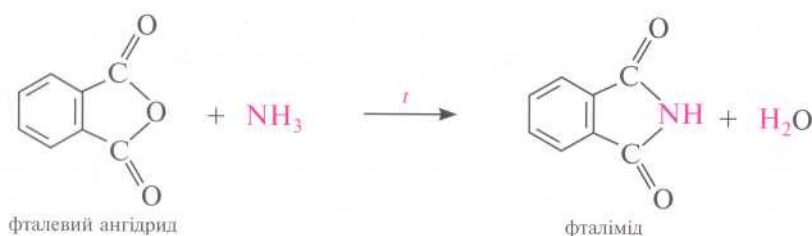


За хімічними властивостями ароматичні карбонові кислоти в цілому не відрізняються від ароматичних монокарбонових кислот. За участі однієї або двох карбоксильних груп вони утворюють солі, естери та аміди. Галогенангідриди утворюються лише по двох карбоксильних групах. У момент утворення моногалогенангідридів фталевих кислот відбувається взаємодія між галогенангідридною і карбоксильною групами, що приводить до кінцевих продуктів — ангідридів або полімерних речовин.

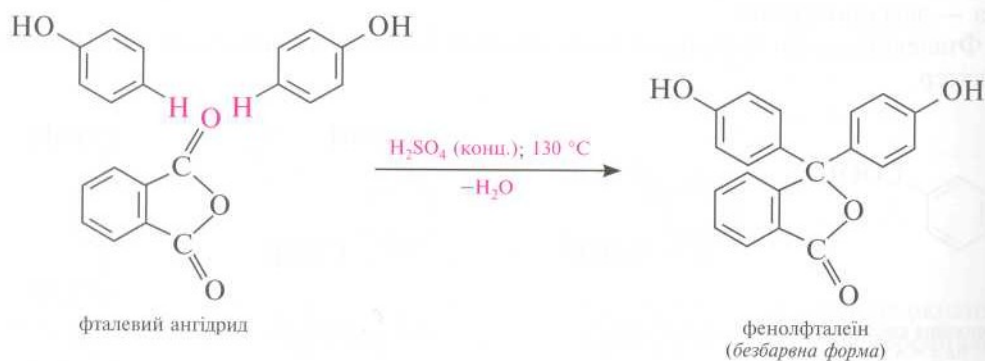
Фталева кислота відрізняється від інших ізомерів здатністю легко перетворюватися при нагріванні в ангідрид:



Фталевий ангідрид у великих кількостях використовують для виробництва естерів — диметил- і діетилфталату, які застосовують як пластифікатори; дибутилфталату, який використовують як репелент (засіб, який відлякує комах). При нагріванні фталевого ангідриду з амоніаком утворюється фталімід, який широко застосовується в органічному синтезі:



При конденсації фталевого ангідриду з фенолом утворюється фенолфталеїн. Реакція проходить при нагріванні в присутності водовіднімаючих засобів ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ):



Фенолфталеїн використовують в аналітичній практиці як кислотно-основний індикатор (див. с. 235).

#### 25.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

При ідентифікації дикарбонівих кислот зважають на їх фізико-хімічні властивості. Здебільшого це тверді кристалічні речовини з певними температурами

плавлення, розчинні у воді. Як і монокарбонові кислоти, вони утворюють солі, естери, аміди. Разом з тим деякі з них утворюють циклічні ангідриди та іміді, а також здатні декарбоксилуватися.

Для визначення деяких дикарбонівих кислот існує *низка специфічних методів*. Так, сплав щавлевої кислоти і дифеніламіну забарвлює краплю спирту в синій колір за рахунок утворення барвника — анілінового синього.

УФ-Спектри дикарбонівих кислот, як і монокарбонівих, малопоказові.

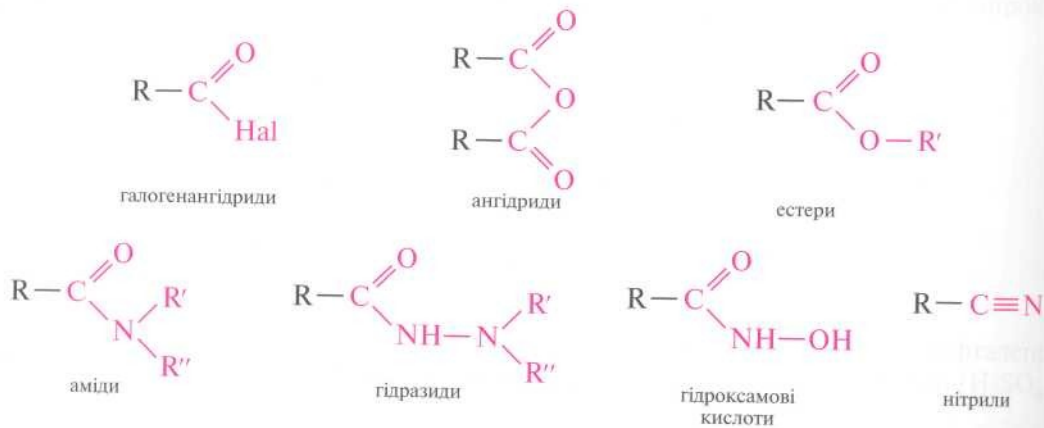
Деякі дикарбоніві кислоти в ІЧ-спектрі мають дві смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням карбонільної групи: щавлева кислота — при 1710 і 1650  $\text{см}^{-1}$ , малінова — при 1740 і 1710  $\text{см}^{-1}$ , бурштинова — при 1780 і 1700  $\text{см}^{-1}$ . Для вищих членів гомологічного ряду характерна лише одна смуга поглинання карбонільної групи близько 1700  $\text{см}^{-1}$ .

ЯМР-Спектри дикарбонівих і монокарбонівих кислот аналогічні.

## Глава 26

# ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

До найважливіших функціональних похідних карбонових кислот належать *галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди, гідразиди, гідроксамові кислоти, нітрили* тощо:

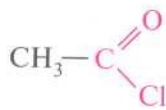


### 26.1. ГАЛОГЕНАНГІДРИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ (АЦИЛГАЛОГЕНІДИ)

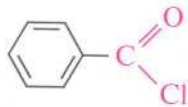
*Галогенангідридами карбонових кислот називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на атом галогену (Хлор, Бром, рідше — Флуор і Йод).*

#### 26.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

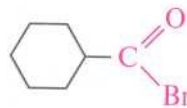
Назви галогенангідридів утворюють від назв відповідних кислот або ацильних груп і назви галогену:



хлорангідрид  
оцтової кислоти;  
ацетилхлорид



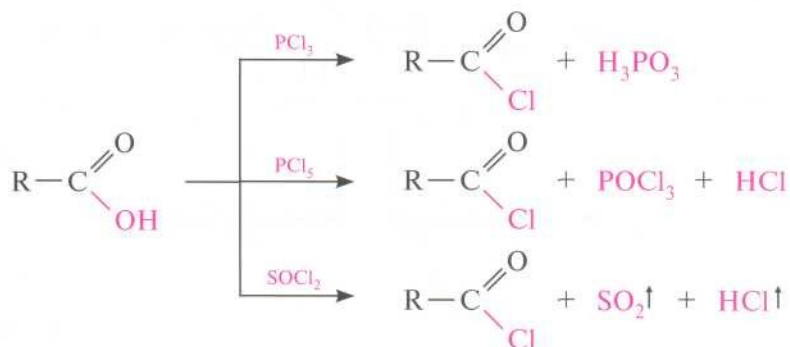
хлорангідрид  
бензойної кислоти;  
бензоїлхлорид



бромангідрид  
циклогексанкарбонової кислоти;  
циклогексанкарбонібромід

### 26.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Хлорангідриди і бромангідриди добувають взаємодією карбонових кислот з галогенідами фосфору ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ) або тіонілхлоридом  $\text{SOCl}_2$  (див. с. 412):



### 26.1.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

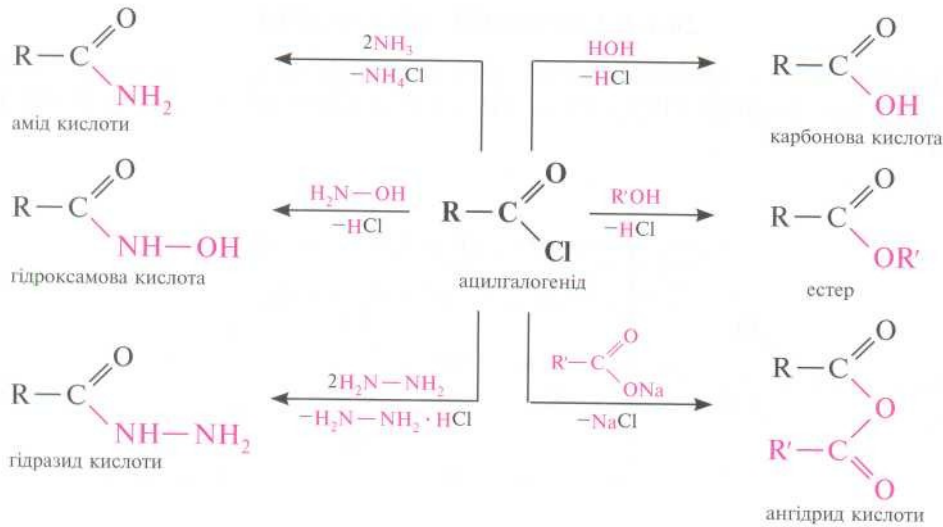
Галогенангідриди карбонових кислот — безбарвні рідини або кристалічні речовини з різким запахом, легколеткі, подразнюють слизові оболонки і шкіру.

### 26.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Галогенангідриди є досить активними електрофільними реагентами. Їх електрофільні властивості зумовлені наявністю часткового позитивного заряду на атомі Карбону карбонільної групи. У результаті електронноакцепторних властивостей атома галогену ( $-I$ -ефект) на атомі Карбону карбонільної групи електронна густина значно знижується, тому галогенангідриди сильніші електрофільні реагенти, ніж карбонові кислоти.

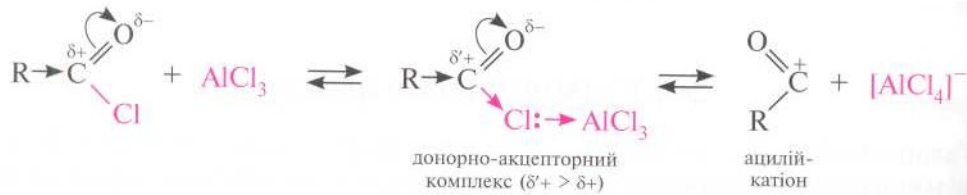


Ацилгалогеніди легко вступають у різні реакції нуклеофільного заміщення. Так, під дією води вони гідролізуються до карбонових кислот; зі спиртами, алкоголями та фенолями утворюють естери; з амоніаком, первинними і вторинними амінами — аміди; з гідразиним, алкіл- і арилгідразинами — гідразиди кислот; з гідроксиламіном — гідроксамові кислоти; із солями карбонових кислот — ангідриди кислот.



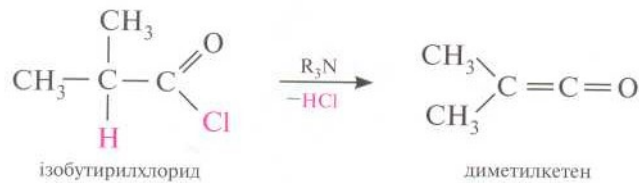
Оскільки в процесі реакцій нуклеофільного заміщення в молекулу нуклеофільного реагенту вводиться ацильна група, галогенангідриди є *ацилюючими реагентами*, а реакції називають *реакціями ацилювання*.

Зі слабкими нуклеофільними реагентами, такими, як арени, галогенангідриди, реагують у присутності кислот Льюїса ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ ,  $SnCl_2$  тощо). Кислоти Льюїса активують молекулу ацилгалогеніду за рахунок утворення донорно-акцепторного комплексу ( $\pi$ -комплексу) або іона ацилію:



Ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем—Крафтсом описано на с. 203.

Ацилгалогеніди, що містять атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону, у присутності сильних основ (третинних амінів) відщеплюють молекулу галогеноводню, утворюючи кетени:



### 26.1.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Ацетилхлорид**  $CH_3COCl$ . Безбарвна рідина з гострим запахом (т. кип.  $51,8^\circ C$ ), швидко гідролізується водою, розчиняється в більшості органічних розчинників.

Ацетилхлорид використовують як ацилюючий реагент у виробництві барвників і лікарських засобів.



**Бензоїлхлорид**  $C_6H_5COCl$ . Безбарвна рідина з гострим запахом (т. кип.  $197,2^\circ C$ ), подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і очей. Бензоїлхлорид добре розчинний в етері, бензені, сірковуглеці, гідролізується водою.

Використовують для введення бензоїльної групи в синтезі індигоїдних барвників і лікарських засобів.

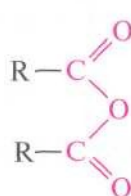
## 26.2. АНГІДРИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

*Ангідридами називають похідні карбонових кислот, в яких атом Карбону карбоксильної групи заміщений на ацильну групу.*

### 26.2.1. КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

Ангідриди — продукти дегідратації карбонових кислот.

Розрізняють *лінійні* і *циклічні ангідриди карбонових кислот*:



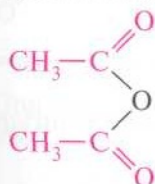
лінійний ангідрид



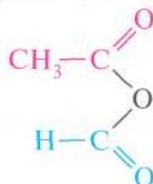
циклічний ангідрид

Лінійні ангідриди, у молекулу яких входять залишки різних кислот, у тому числі і мінеральних, називаються *змішаними ангідридами*.

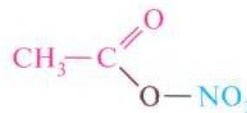
Назви ангідридів утворюють від тривіальних назв відповідних кислот:



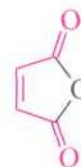
ангідрид оцтової кислоти;  
оцтовий ангідрид



мурашинооцтовий ангідрид



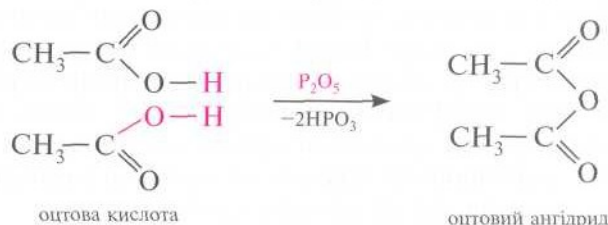
ацетилнітрат



ангідрид малеїнової кислоти;  
малеїновий ангідрид

### 26.2.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

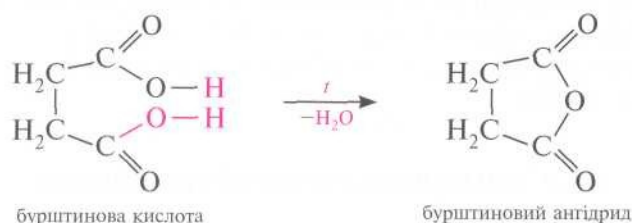
**Дегідратація карбонових кислот.** Монокарбонові кислоти при нагріванні в присутності сильних водовіднімаючих засобів (фосфор(V) оксид, трифлуороцтовий ангідрид тощо) піддаються дегідратації з утворенням ангідридів:



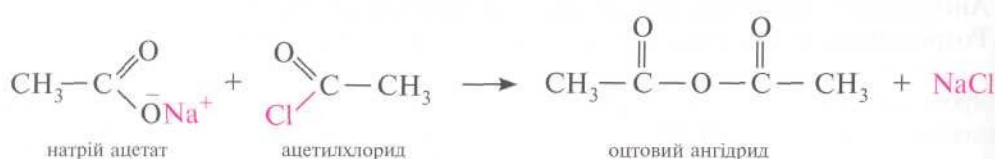
оцтова кислота

оцтовий ангідрид

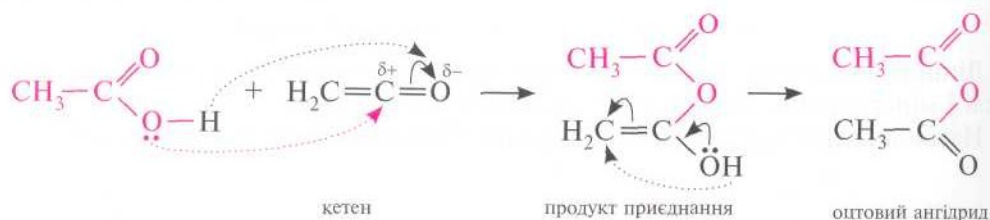
Деякі дикарбонові кислоти утворюють циклічні ангідриди при нагріванні:



**Взаємодія галогенангідридів кислот з безводними солями карбонових кислот.** При обробці ацилгалогенідів натрієвими або калієвими солями карбонових кислот утворюються ангідриди. Метод дозволяє одержувати як прості, так і змішані ангідриди:



**Взаємодія карбонових кислот з кетенами.** При взаємодії карбонових кислот з кетенами утворюються ангідриди:



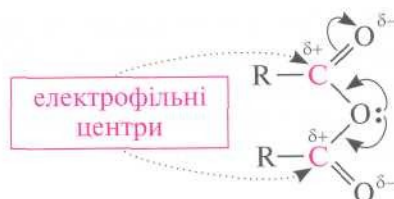
Цей метод використовують у промисловості для добування оцтового ангідриду.

### 26.2.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ангідриди карбонових кислот — безбарвні рідини або кристалічні речовини. Нижчі представники гомологічного ряду мають подразнюючий запах. Ангідриди карбонових кислот малорозчинні у воді і повільно з нею реагують.

### 26.2.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ангідриди карбонових кислот, подібно до галогенангідридів, є досить активними електрофільними реагентами. Однак частковий позитивний заряд на атомах Карбону карбонільних груп у молекулі ангідриду менший порівняно з галогенангідридами. Саме тому ангідриди карбонових кислот мають менш виражений електрофільний характер, ніж галогенангідриди, але виявляють більшу електрофільність порівняно з карбоновими кислотами, оскільки в них атом Оксигену, що виявляє +*M*-ефект, припадає на дві ацильні групи:

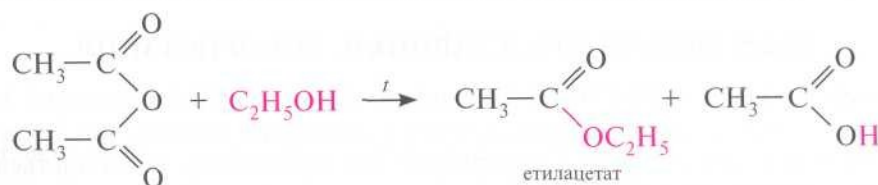


Ангідриди карбонних кислот легко реагують з різними нуклеофільними реагентами і використовуються для введення в їх структуру ацильних груп.

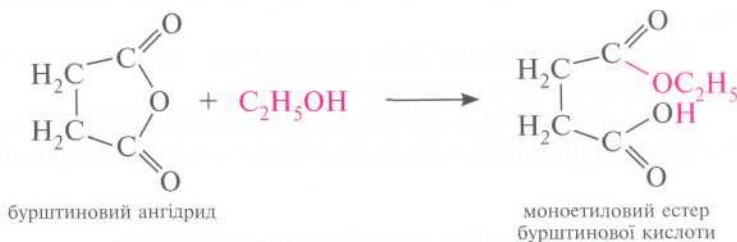
Так, при взаємодії з водою ангідриди повільно гідролізуються з утворенням відповідних кислот. Реакція прискорюється при нагріванні:



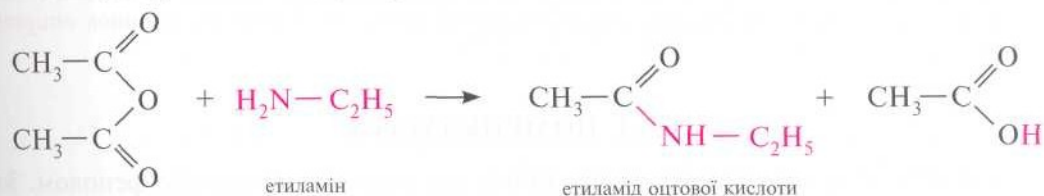
При обробці лінійних ангідридів спиртами утворюються естери:



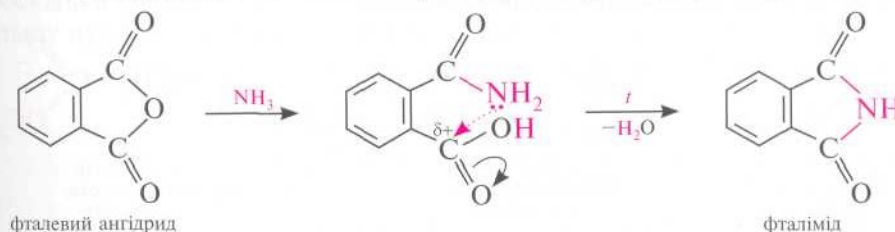
Циклічні ангідриди реагують зі спиртами з утворенням неповних естерів дикарбонних кислот:



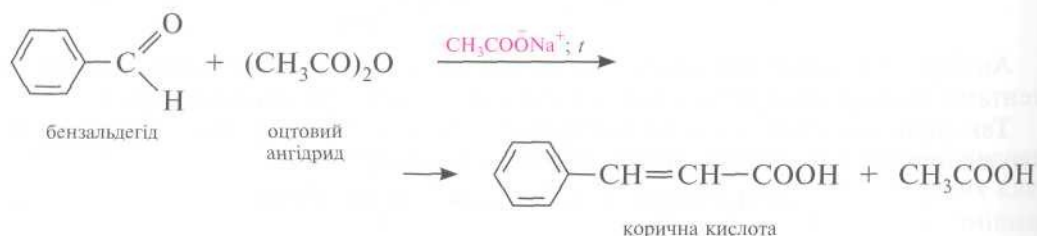
При взаємодії лінійних ангідридів з амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амід карбонних кислот:



Циклічні ангідриди реагують з амоніаком і первинними амінами з утворенням неповних амідів дикарбонних кислот, які при нагріванні циклізуються в іміді:



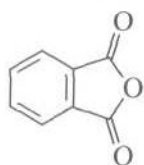
Як у карбонових кислотах, так і в молекулах їх ангідридів атоми Гідрогену при  $\alpha$ -атомах Карбону рухливі. За участі зв'язку C—H в  $\alpha$ -положенні ангідриди карбонових кислот у присутності основ (солі карбонових кислот, третинні аміни) вступають у реакцію конденсації з ароматичними альдегідами, утворюючи ненасичені аренкарбонові кислоти (див. *реакцію Перкіна*, с. 398):



### 26.2.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Оцтовий ангідрид**  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип.  $140^\circ\text{C}$ ), подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів, викликає опіки шкіри. З водою повільно реагує, утворюючи оцтову кислоту, розчиняється в етанолі, етері, бензені, оцтовій кислоті.

Використовують як ацетилюючий реагент у виробництві ацетилцелюлози, вінілацетату, диметилацетаміду, лікарських засобів (ацетилсаліцилової кислоти тощо).



**Фталевий ангідрид**. Біла кристалічна речовина (т. пл.  $130,8^\circ\text{C}$ ), легко сублимується, розчинна в етанолі.

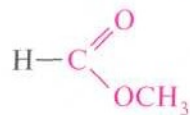
Використовують у синтезі лікарських препаратів (фталазол, фтазин тощо), у виробництві алкідних смол, пластифікаторів, барвників.

## 26.3. ЕСТЕРИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

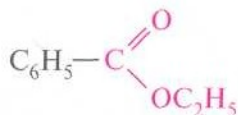
*Естерами називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок спирту або фенолу —OR.*

### 26.3.1. НОМЕНКЛАТУРА

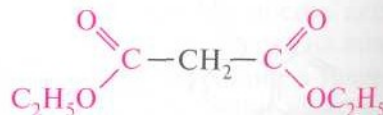
Зазвичай естери називають за вихідними кислотою і спиртом або фенолом. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* їх назви утворюють від назви вуглеводневого радикала спирту або фенолу і систематичної назви карбонової кислоти, в яких суфікс *-ова кислота* замінюється суфіксом *-оат*:



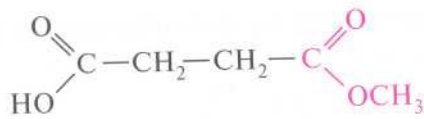
метиловий естер  
мурашиної кислоти;  
метилформіат;  
метилметаноат



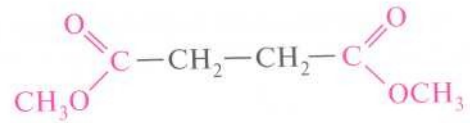
етиловий естер  
бензойної кислоти;  
етилбензоат



діетильовий естер  
малонової кислоти;  
діетилмалонат



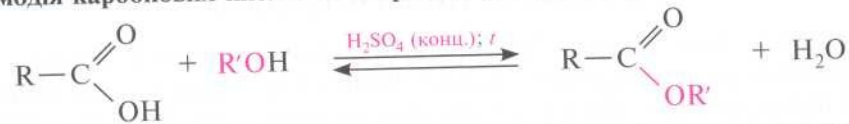
монометилловий естер бурштинової кислоти;  
монометилсукцинат



диметилловий естер бурштинової кислоти;  
диметилсукцинат

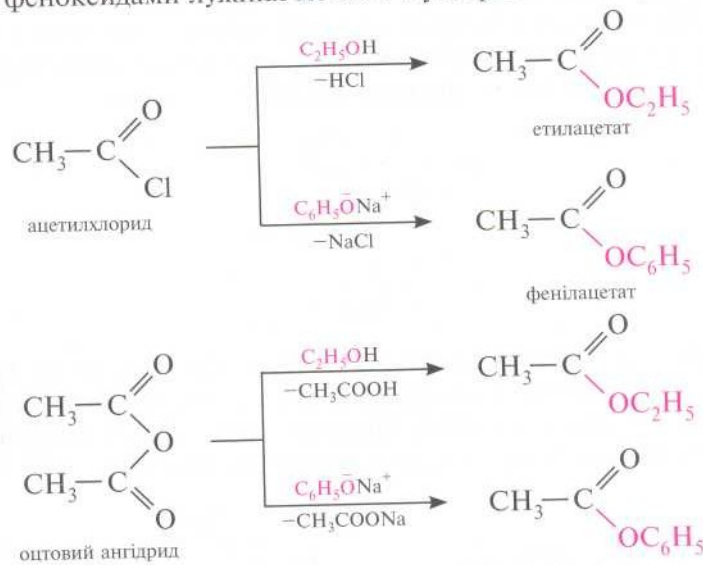
### 26.3.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія карбонових кислот зі спиртами (див. с. 411):



Феноли через низьку нуклеофільність, яка пов'язана із взаємодією неподіленої пари електронів атома Оксигену з  $\pi$ -електронною системою ароматичного ядра ( $p, \pi$ -кон'югація), у реакцію естерифікації з карбовими кислотами не вступають (див. с. 346).

Взаємодія спиртів і фенолів з галогенангідритами та ангідридами карбонових кислот. Галогенангідрити та ангідриди карбонових кислот, будучи більш активними електрофільними реагентами, ніж карбові кислоти, легко реагують зі спиртами, фенолами або феноксидами лужних металів з утворенням естерів:



Реакція з феноксидами лужних металів перебігає значно легше, ніж з фенолами, оскільки феноксид-іон, за рахунок негативного заряду на атомі Оксигену, має більшу нуклеофільність, ніж неіонізований фенол:



**Алкилювання солей карбонових кислот галогеналканами.** При обробці солей карбонових кислот галогеналканами утворюються естери:



### 26.3.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

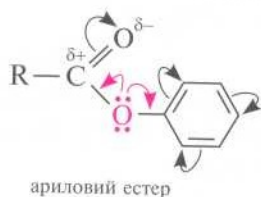
Естери карбонових кислот є безбарвними леткими рідинами, рідше — кристалічними речовинами з приємним запахом. Вони здебільшого малорозчинні у воді, добре розчиняються в більшості органічних розчинників. Температура кипіння естерів зазвичай нижча за температуру кипіння карбонових кислот, які входять до їх складу, що пов'язано зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії за рахунок відсутності міжмолекулярних водневих зв'язків.

### 26.3.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Подібно до галогенангідридів та ангідридів карбонових кислот, естери є електрофільними реагентами. Електрофільним центром слугує атом Карбону карбонільної групи. Проте через +M-ефект атома Оксигену, зв'язаного з вуглеводневим радикалом, естери виявляють менш виражений електрофільний характер порівняно з галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот.



На електрофільні властивості естерів впливає також природа вуглеводневого залишку при атомі Оксигену. Електрофільність естерів збільшується, якщо вуглеводневий радикал утворює з атомом Оксигену кон'юговану систему, як, наприклад, в арилових або вінілових естерах карбонових кислот.



ариловий естер



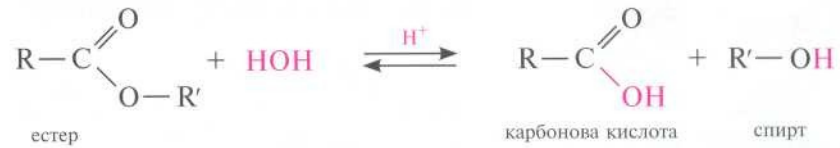
вініловий естер

Ці естери отримали назву «активовані естери».

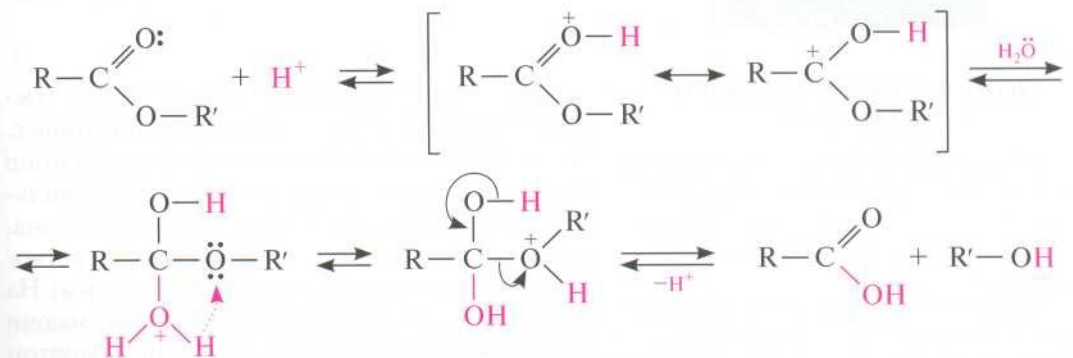
Як електрофільні реагенти естери вступають у реакції нуклеофільного заміщення. Зокрема, вони реагують з водою (гідроліз), спиртами (алкоголіз), гідразинами (гідразіноліз) тощо.

**Гідроліз естерів.** Естери піддаються гідролізу в кислому і лужному середовищах.

Кислотний гідроліз — це послідовність оборотних перетворень, протилежних реакції естерифікації:

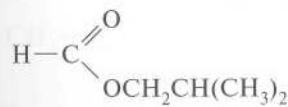


**Механізм кислотного гідролізу** включає протонування атома Оксигену карбонільної групи з подальшим утворенням карбокатиона, який потім реагує з молекулою води:



### Фруктові аромати

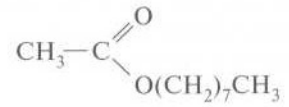
Естери — найчисленніша група пахучих речовин. Естерам нижчих жирних карбонівих кислот і насичених жирних спиртів притаманні фруктові аромати. Вони є компонентами фруктових есенцій, що використовуються як ароматизатори.



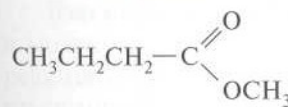
ізобутилформіат  
(запах малини)



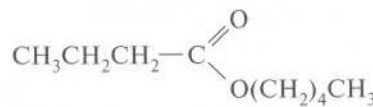
ізоамілацетат  
(запах груші)



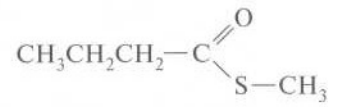
октилацетат  
(запах апельсина)



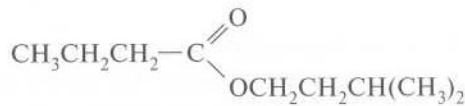
метилбутират  
(запах яблука)



пентилбутират  
(запах абрикоса)



метилтіобутират  
(запах полуниці)



ізоамілбутират  
(запах сливи)

Природний запах фруктів обумовлений сукупністю різних пахучих речовин. Запах штучного ароматизатора рідко збігається з повною гамою природного запаху.

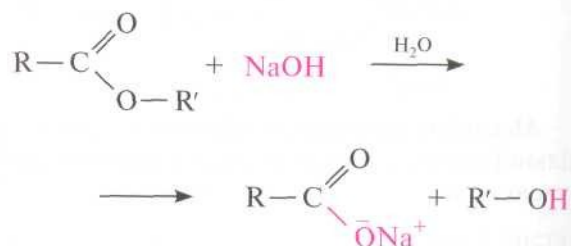


Людвіг КЛЯЙЗЕН (КЛАЙЗЕН)  
(1851—1930)

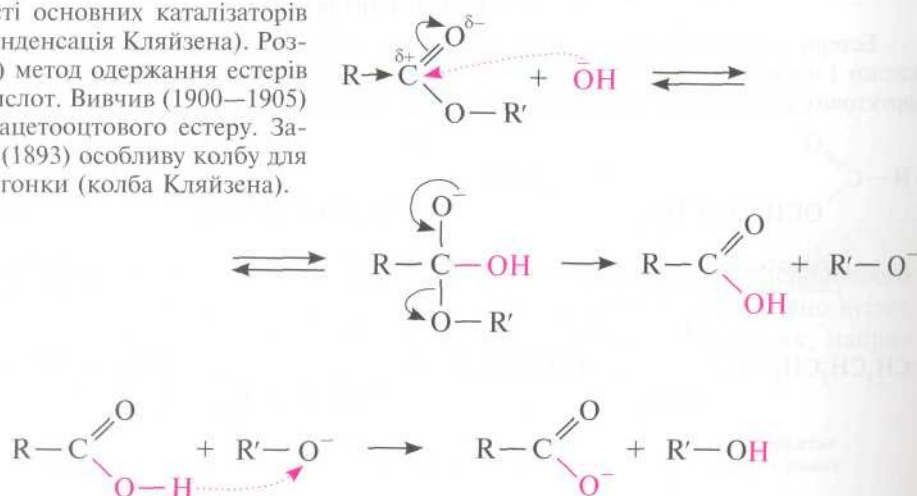
Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені розвитку загальних методів органічного синтезу, ацилюванню карбонільних сполук, ізомерії і таутомерії.

Відкрив (1887) реакцію диспропорціювання альдегідів з утворенням естерів під дією слабких основ (реакція Кляйзена). Відкрив (1887) реакцію одержання  $\beta$ -оксопхідних естерів у присутності основних каталізаторів (естерова конденсація Кляйзена). Розробив (1890) метод одержання естерів коричних кислот. Вивчив (1900—1905) таутомерію ацетооцтового естеру. Запропонував (1893) особливу колбу для вакуум-перегонки (колба Кляйзена).

У присутності водних розчинів лугів естери гідролізуються з утворенням солі карбонової кислоти та спирту або фенолу:



На відміну від кислотного гідролізу лужний гідроліз естерів — необоротний процес. Його механізм полягає в нуклеофільній атаці гідроксид-іоном атома Карбону карбонільної групи з утворенням проміжного аніона, який, відщеплюючи алкоксид-іон, перетворюється в молекулу карбонової кислоти. На заключній стадії реакції алкоксид-іон, маючи сильні основні властивості, відриває протон від молекули кислоти, що утворилася, і перетворюється в молекулу спирту:



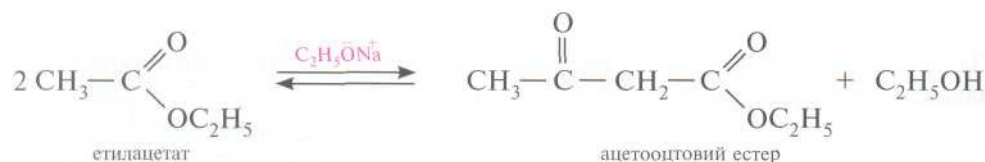
При лужному гідролізі луг виступає не як каталізатор, а як реагент. Лужний гідроліз естерів часто називають **омиленням**. Ця назва пов'язана з тим, що при лужному гідролізі жирів, якими є естери гліцерину і високомолекулярних карбонових кислот, утворюються мила.

**Взаємодія з амоніаком, первинними та вторинними амінами.** При дії на естери амоніаку, первинних та вторинних амінів утворюються відповідно незаміщені, N-заміщені і N,N-дизаміщені аміді карбонових кислот:





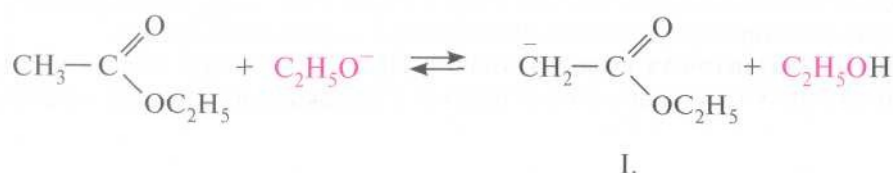
**Естеровая конденсація (конденсація Кляйзена).** Естери карбонових кислот, що містять атоми Гідрогену в  $\alpha$ -положенні, у присутності сильних основ, таких як алкоксиди, вступають у реакцію конденсації з утворенням естерів  $\beta$ -оксокислот ( $\beta$ -кетоестерів). Ця реакція називається «конденсацією Кляйзена»:



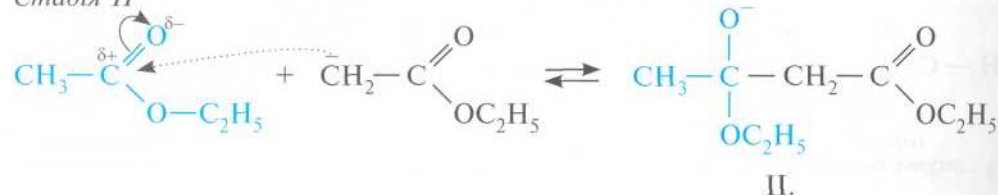
Механізм реакції включає три стадії.

На першій стадії алкогат-іон відщеплює від  $\alpha$ -атома Карбону молекули естеру протон, утворюючи мезомерно стабілізований карбаніон (I). На другій стадії карбаніон, виступаючи як нуклеофіл, атакує атом Карбону карбонільної групи другої молекули естеру з утворенням продукту приєднання (II), який на третій стадії відщеплює алкоксид-іон, перетворюючись на кінцевий продукт реакції (III):

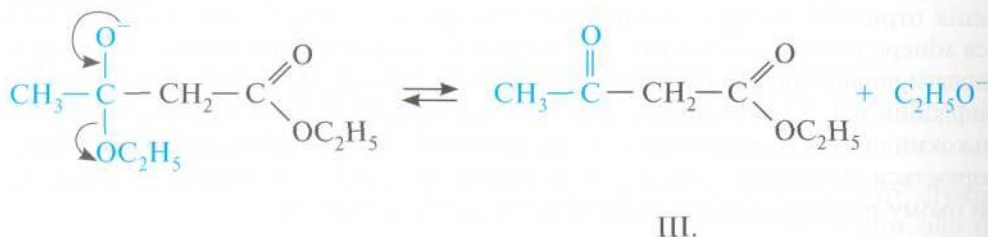
Стадія I



Стадія II



Стадія III



Естеровая конденсація застосовується для промислового виробництва ацетооцтового естеру. Якщо конденсації піддаються два різних естери, кожен з яких містить  $\alpha$ -атом Гідрогену, у процесі реакції утворюється суміш чотирьох можливих продуктів.

### 26.3.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Етилформіат**  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $54,3^\circ\text{C}$ ), розчинна в етанолі, етері, малорозчинна у воді.

Використовують етилформіат у виробництві вітаміну  $\text{B}_1$ , а також як віддушку для мила і компонентів фруктових есенцій.

**Етилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Безбарвна рідина з приємним запахом (т. кип.  $77,1^\circ\text{C}$ ), малорозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках.

Застосовується як розчинник естерів целюлози, хлорокаучуку, вінілових полімерів, жирів, восків. Використовується для добування ацетооцтового естеру, як віддушка для мила в парфумерії, входить до складу харчових есенцій.

**Бензилбензоат**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Рідина ясно-жовтого кольору (т. кип.  $323\text{--}324^\circ\text{C}$ ), нерозчинна у воді, розчиняється в етанолі.

Міститься в багатьох ефірних оліях, перуанському бальзамі. Справляє токсичну дію на коростяних кліщів і застосовується для лікування корости.

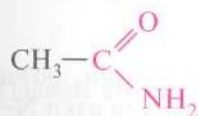
## 26.4. АМІДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

*Амідами називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на аміногрупу.*

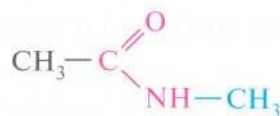
Їх можна також розглядати як ацильні похідні амоніаку, первинних та вторинних амінів.

### 26.4.1. НОМЕНКЛАТУРА

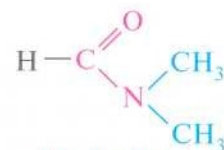
Назви амідів найчастіше утворюють від назв відповідних карбонових кислот і амінів. У багатьох випадках використовують тривіальні назви кислотних залишків — ацилів, замінюючи в них суфікс *-ил (-іл)* на *-амід*. За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви амідів складають з назв кислот, замінюючи суфікс *-ова кислота* на суфікс *-амід*. У назвах заміщених амідів положення замісників, які знаходяться при атомі Нітрогену амідної групи, позначають символом **N**:



амід оцтової кислоти;  
ацетамід;  
етанамід



метиламід оцтової кислоти;  
N-метилацетамід;  
N-метилетанамід



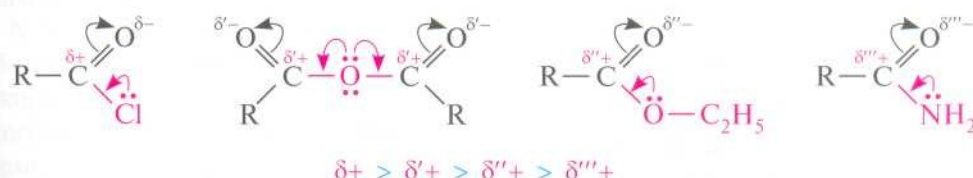
N,N-диметиламід  
мурашиної кислоти;  
N,N-диметилформамід

### 26.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Взаємодія галогенангідридів, ангідридів або естерів карбонових кислот з амоніаком, первинними або вторинними амінами (див. с. 439, 443, 448):

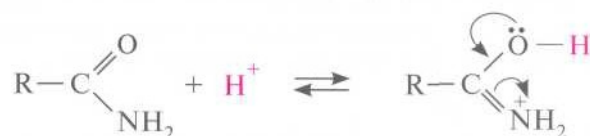


Неподілена пара електронів атома Нітрогену взаємодіє з  $\pi$ -електронами карбонільної групи ( $p, \pi$ -кон'югація). Унаслідок кон'югації зв'язок C—N стає коротшим, а зв'язок C=O — дещо довшим порівняно з некон'югованими сполуками. За рахунок сильного зміщення неподіленої пари електронів атома Нітрогену (+M-ефект) до групи C=O частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи в амідах менший, ніж у галогенангідридів, ангідридів і естерів:

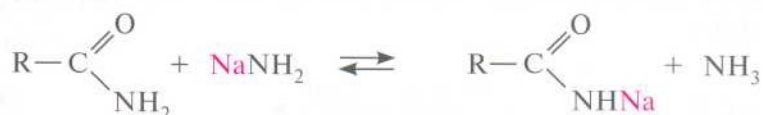


Завдяки такій електронній будові амід карбонівих кислот практично не вступають у реакції з нуклеофільними реагентами і, на відміну від амінів, є дуже слабкими основами. Амід, які мають у своїй структурі зв'язок N—H, — слабкі NH-кислоти.

**Кислотно-основні властивості.** Амід як слабкі основи утворюють солі лише із сильними мінеральними кислотами, причому протонуванню піддається атом Оксигену карбонільної групи, бо катіон, що утворюється при цьому, стабілізується завдяки кон'югації:



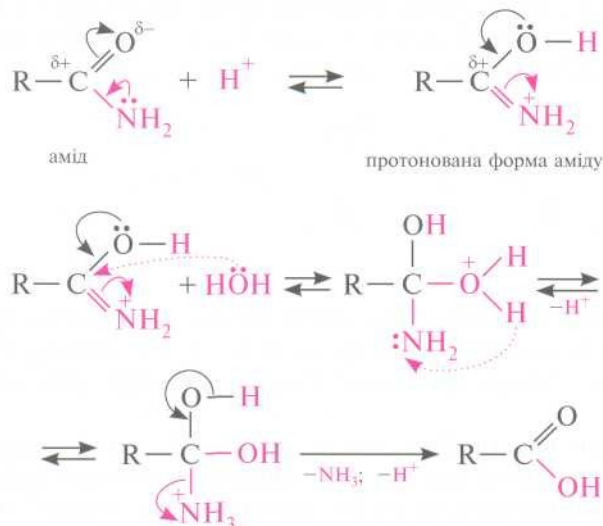
Протонувана форма амідів є сильною OH-кислотою ( $pK_{\text{BH}^+}$  ацетаміду 0,1). У результаті взаємодії неподіленої пари електронів атома Нітрогену з  $\pi$ -електронами карбонільної групи ( $p, \pi$ -кон'югації) в молекулах незаміщених і N-заміщених амідів атом Гідрогену зв'язку N—H набуває рухливості. Такі амід виявляють властивості слабких NH-кислот і при взаємодії з металічним натрієм або натрій амідом  $\text{NaNH}_2$  утворюють солі:



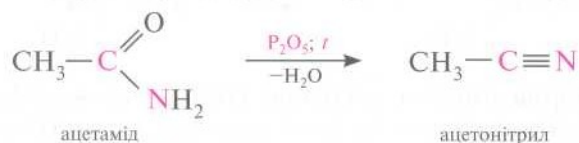
**Гідроліз амідів.** Амід гідролізуються набагато важче, ніж інші функціональні похідні карбонівих кислот. У нейтральному середовищі гідроліз проходить дуже повільно. У присутності мінеральних кислот або лугів амід гідролізуються досить легко. У лужному середовищі амід перетворюються на сіль карбонівих кислот та амоніак або аміні:



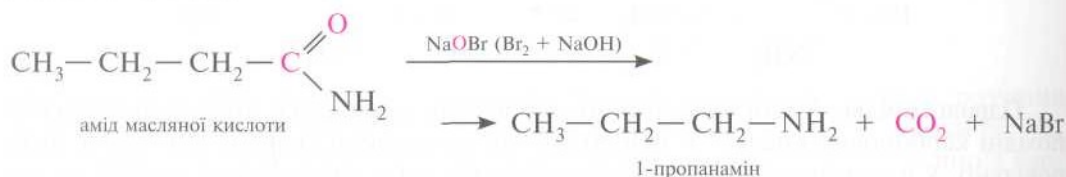
У процесі гідролізу в кислому середовищі амід утворюють карбонові кислоти та амонієві солі. Під дією мінеральної кислоти спочатку утворюється протонована форма амиду, яка потім вступає в реакцію з водою:



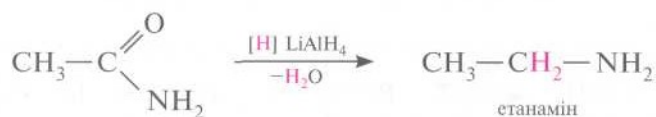
**Дегідратація незамішених амідів.** Незамішені аміді піддаються дегідратації з утворенням нітрилів при нагріванні із сильними водовіднімаючими засобами – фосфор(V) оксидом  $P_2O_5$  або фосфор трихлороксидом  $POCl_3$ :



**Гіпогалогенітна реакція Гофмана.** Реакція амідів з лужними розчинами галогенів (йоду, броду або хлору) відома як *реакція Гофмана*, або *перегрупування Гофмана* (1881 р.). Реакція проходить з амідами як жирних, так і ароматичних кислот. Дозволяє одержати первинні аміни, які містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді.



**Відновлення.** Під дією літій алюмогідриду  $LiAlH_4$  аміді карбонових кислот відновлюються до амінів:



N-Замішені аміді відновлюються до вторинних або третинних амінів.

### 26.4.5. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Формамід**  $\text{HCONH}_2$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $210,5^\circ\text{C}$ ), розчиняється у воді і спиртах.

Використовують як розчинник і реагент в органічному синтезі.

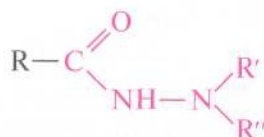
**N,N-Диметилформамід** (ДМФА)  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Безбарвна рідина зі слабким запахом (т. кип.  $153^\circ\text{C}$ ), змішується з водою і спиртами.

N,N-Диметилформамід широко застосовують як апротонний розчинник у виробництві синтетичних волокон, лакофарбових матеріалів, штучної шкіри тощо. Використовують як реакційне середовище з каталітичними властивостями при галогенуванні і гідрогалогенуванні ненасичених сполук; як реагент для введення формільної групи; у фармацевтичній промисловості для очищення лікарських препаратів.

## 26.5. ГІДРАЗИДИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

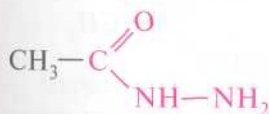
*Гідрозидами називають функціональні похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група, що входить до складу карбоксильної групи, заміщена на залишок молекули гідрозину, алкіл- або арилгідрозинів.*

Загальна формула гідрозидів карбонових кислот

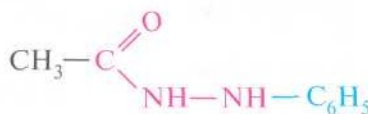


### 26.5.1. НОМЕНКЛАТУРА

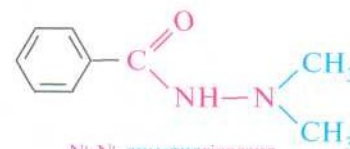
Назви гідрозидів частіше утворюють від назв відповідних карбонових кислот і гідрозинів. За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви гідрозидів складають шляхом заміни суфікса *-ова кислота* на суфікс *-гідрозид*:



гідрозид оцтової кислоти;  
етаногідрозид



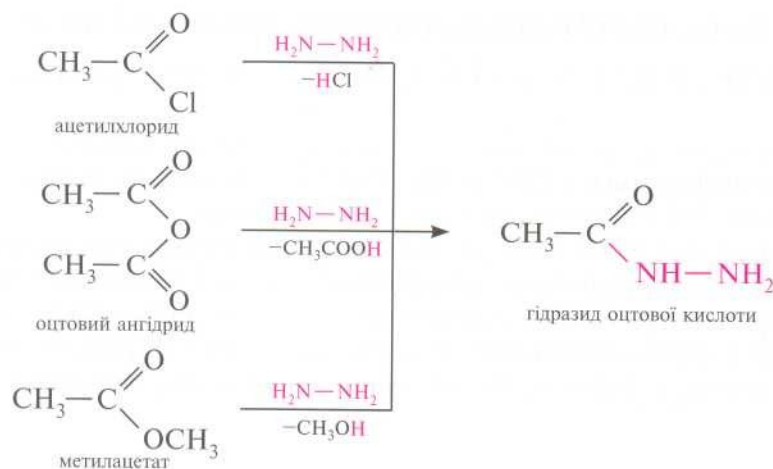
N'-фенілгідрозид  
оцтової кислоти



N',N'-диметилгідрозид  
бензойної кислоти

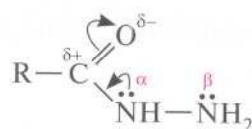
### 26.5.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Гідрозиди карбонових кислот добувають взаємодією гідрозину, алкіл- або арилгідрозинів з галогенангідротидами, ангідридами або естерами карбонових кислот. Як побічні продукти при цьому можуть утворюватися N,N'-діацилгідрозини:

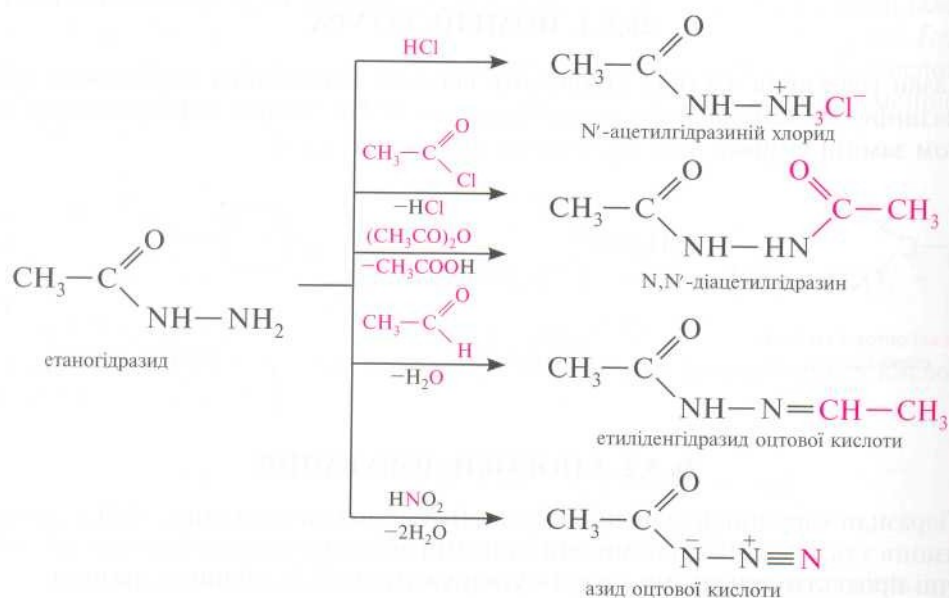


### 26.5.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями гідрозиди карбонових кислот багато чим нагадують аміді. Разом з цим у молекулі гідрозидів неподілена пара електронів β-атома Нітрогену не бере участі в кон'югації з карбонільною групою:



За рахунок цього гідрозиди виявляють основні і нуклеофільні властивості. Вони утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають у реакцію ацилювання з галогенангідридами та ангідридами карбонових кислот, реагують з карбонільними сполуками, взаємодіють з нітритною кислотою:





Гідразиди карбонних кислот широко застосовуються в органічному синтезі, у тому числі синтезі лікарських препаратів.

## 26.6. НІТРИЛИ (ЦІАНІДИ)

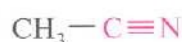
**Нітрилами** називають органічні сполуки, що містять одну або кілька ціаногруп  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , сполучених з вуглеводневим радикалом.

Від інших функціональних похідних карбонних кислот нітрили відрізняються відсутністю карбонільної групи.

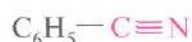
Загальна формула нітрилів  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

### 26.6.1. НОМЕНКЛАТУРА

Назви нітрилів утворюють від тривіальних назв ацильних залишків карбонних кислот або систематичних назв карбонних кислот з аналогічною кількістю атомів Карбону, урахуваючи атом Карбону групи  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , до яких додається суфікс **-нітрил**:



ацетонітрил;  
етанонітрил



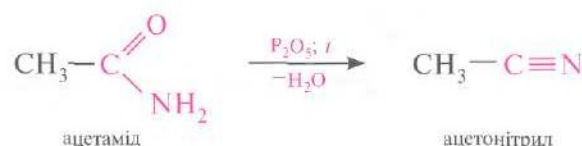
бензонітрил



фенілацетонітрил;  
фенілетанонітрил

### 26.6.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Дегідратація амідів (див. с. 454):

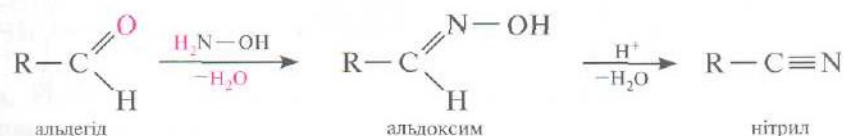


Взаємодія галогеналканів з ціанідами лужних металів (див. с. 252):



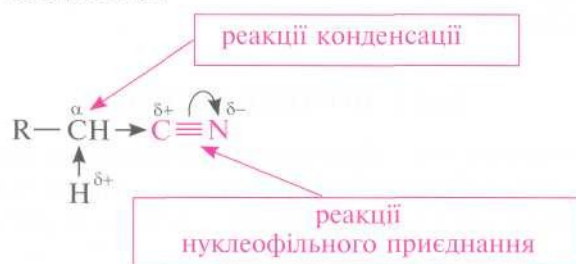
Через те що ціанід-іон є амбідентним іоном, як побічний продукт реакції утворюються ізонітрили (ізоціаніди), які видаляють з реакційного середовища шляхом додавання розведеної хлоридної кислоти.

**Дегідратація альдоксимів.** При взаємодії альдегідів з гідроксиламіном утворюються альдоксими, які в присутності мінеральних кислот піддаються дегідратації, утворюючи нітрили:

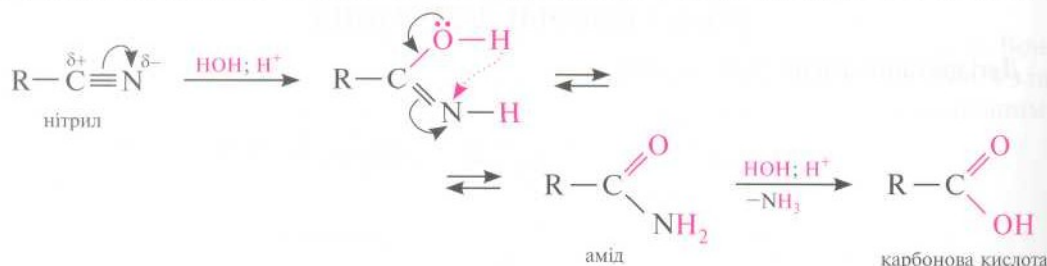


## 26.6.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність нітрилів зумовлена наявністю в їх структурі ціаногрупи  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . Ціаногрупа має лінійну будову, атоми Карбону і Нітрогену перебувають в  $sp$ -гібридизації та утворюють між собою полярний потрійний зв'язок, електронна густина якого зміщена до атома Нітрогену. виявляючи негативний індуктивний ефект, ціаногрупа зміщує на себе електронну густину з вуглеводневого радикала і тим самим збільшує рухливість атомів Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону (*СН-кислотність*). За місцем розриву потрійного зв'язку нітрили вступають у реакції нуклеофільного приєднання, за рахунок  $\alpha$ -атомів Карбону для них характерні реакції конденсації:



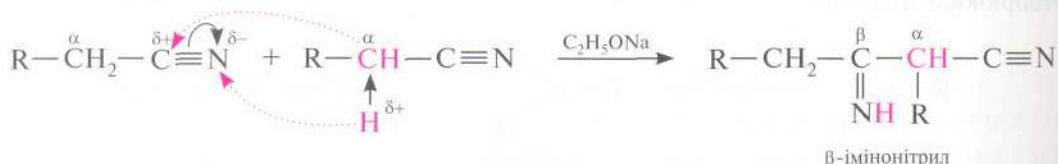
**Гідроліз нітрилів.** При нагріванні з водними розчинами кислот або лугів нітрили піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот. Гідроліз відбувається у дві стадії. Спочатку за місцем розриву кратного зв'язку приєднується одна молекула води, унаслідок чого утворюються амід, які можуть бути виділені в індивідуальному стані. Подальший гідроліз амідів приводить до утворення карбонових кислот:



**Відновлення.** При відновленні нітрилів літій алюмогідридом  $\text{LiAlH}_4$  або воднем у присутності каталізатора утворюються первинні аміни:



**Конденсація нітрилів (реакція Торна).** У присутності основ, таких як алкоксиди або амідні метали ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{NaNH}_2$  тощо), нітрили піддаються конденсації з утворенням  $\beta$ -імінінітрилів. Реакція аналогічна альдольній конденсації (див. с. 383), тобто відбувається приєднання  $\alpha$ -атома Карбону однієї молекули нітрилу до атома Карбону групи  $-\text{C}\equiv\text{N}$  іншої молекули:



#### 26.6.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Ацетонітрил**  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $81,6^\circ\text{C}$ ), добре змішується з водою та багатьма органічними розчинниками.

Ацетонітрил використовується як розчинник для виділення жирних кислот з рослинних і тваринних жирів, використовується у виробництві вітаміну  $\text{B}_1$ .

**Акрилонітрил**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—C}\equiv\text{N}$ . Безбарвна рідина (т. кип.  $77,3^\circ\text{C}$ ), розчиняється у воді та багатьох органічних розчинниках.

Використовують у виробництві синтетичного волокна (нітрон), бутадієннітрильного каучуку тощо. Широко застосовується в органічному синтезі.

**Малондинітрил**  $\text{N}\equiv\text{C—CH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $32^\circ\text{C}$ ), малорозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Малондинітрил вступає в різні реакції конденсації за участі як ціаногруп, так і активної метиленової групи.

Широко застосовується в органічному синтезі для добування гетероциклічних сполук. Використовують у виробництві вітамінів  $\text{B}_1$  і  $\text{B}_6$ , пестицидів, барвників.

#### 26.7. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

**Галогенангідриди та ангідриди.** Хімічні методи ідентифікації цих сполук ґрунтуються на реакціях гідролізу, а також утворення амідів і гідразидів — кристалічних речовин з чітко визначеними температурами плавлення. У галогенангідридах атом галогену переводять в іонний стан і визначають відомими методами:



Галогенангідриди та ангідриди поглинають в УФ-ділянці менше 220 нм, тому їх УФ-спектри малопоказові.

У ІЧ-спектрах ангідридів спостерігаються дві смуги поглинання, пов'язані з валентними коливаннями карбонільних груп при 1820 (асиметричні) і  $1760\text{ см}^{-1}$  (симетричні). Валентні коливання карбонільної групи хлорангідридів виявляються при більш високих частотах у ділянці  $1815\text{—}1790\text{ см}^{-1}$ , що пов'язано із сильним  $-I$ -ефектом атома Хлору і збільшенням часткового позитивного заряду на карбонільному атомі Карбону.

Галогенангідриди та ангідриди не містять протонів, безпосередньо зв'язаних з карбонільною групою, і тому функціональні групи цих сполук не можуть бути визначені за допомогою ПМР-спектрів, проте ці групи викликають зсув сигналу протонів, що знаходяться в  $\alpha$ -положенні відносно карбонільної групи.

**Естери.** Для ідентифікації естерів використовують реакції гідролізу або утворення амідів або гідразидів — кристалічних речовин з чіткими температурами плавлення.

УФ-Спектри естерів неінформативні, тому що слабке поглинання, пов'язане з  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, спостерігається близько 210 нм.

У ІЧ-спектрах виявляються валентні коливання карбонільної групи в ділянці  $1750\text{—}1735\text{ см}^{-1}$  і дві інтенсивні смуги поглинання при  $1275\text{—}1185\text{ см}^{-1}$  і  $1160\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ , що відповідають  $\nu_{\text{C—O}}$ .

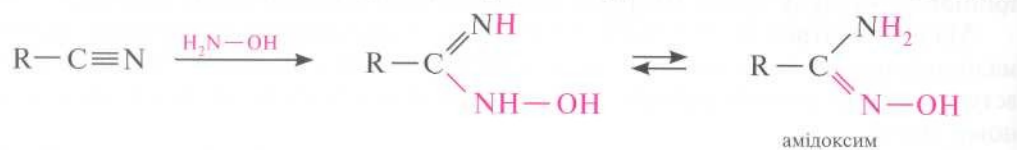
**Аміди.** Ідентифікацію амідів частіше здійснюють за продуктами гідролізу — карбоневими кислотами та амоніаком або амінами.

Аміди поглинають в УФ-ділянці спектра<sup>1</sup> при 210—220 нм ( $n \rightarrow \pi^*$ -перехід).

У ІЧ-спектрі амідів виявляється інтенсивна смуга поглинання в ділянці 1700—1680  $\text{см}^{-1}$ , що відповідає  $\nu_{\text{C=O}}$ . Крім того, для первинних і вторинних амідів спостерігається смуга валентних коливань N—H в ділянці 3500—3000  $\text{см}^{-1}$ .

Амідна група первинних і вторинних амідів містить протон, сигнал якого виявляється при 5—6,5 і 6—9,4 млн<sup>-1</sup> відповідно.

**Нітрили.** Характерною реакцією нітрيلів є їх гідроліз у присутності лугу до карбонових кислот з виділенням амоніаку. Використовується також реакція нітрيلів з гідроксиламіном. Амідоксими, що утворюються, дають стійкі солі з кислотами:



В УФ-діапазоні аліфатичні нітрили поглинають у вакуумній ділянці.

В ІЧ-спектрі виявляється смуга середньої інтенсивності в ділянці 2275—2215  $\text{см}^{-1}$ , пов'язана з  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ .

## Глава 27

# ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

До гетерофункціональних карбонових кислот належать похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів — галоген, гідроксигрупу, аміногрупу, карбонільну групу тощо.

Найважливішими гетерофункціональними карбоновими кислотами є галогенокарбонові кислоти (*галогенокислоти*), гідроксикарбонові кислоти (*гідроксикислоти*), оксокарбонові кислоти (*альдегідо-* і *кетокислоти*) та амінокарбонові кислоти (*амінокислоти*).

### 27.1. ГАЛОГЕНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Галогенокарбоновими кислотами називають похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогенів.

За природою вуглеводневого радикала розрізняють *аліфатичні*, *аліциклічні* та *ароматичні* галогенокарбонові кислоти. Залежно від взаємного розташування атома галогену і карбоксильної групи виділяють  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та інші аліфатичні галогенокислоти:



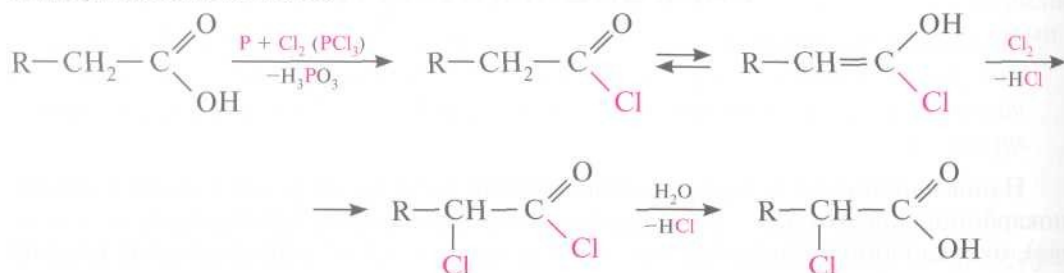
#### 27.1.1. НОМЕНКЛАТУРА

Номенклатура галогенокарбонових кислот аналогічна номенклатурі карбонових кислот (див. с. 404). У тривіальних назвах галогенокислот положення атома галогену відносно карбоксильної групи позначають грецькими літерами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д. У систематичних назвах положення атома галогену вказують за допомогою цифрових локантів, причому нумерацію починають з атома Карбону карбоксильної групи:

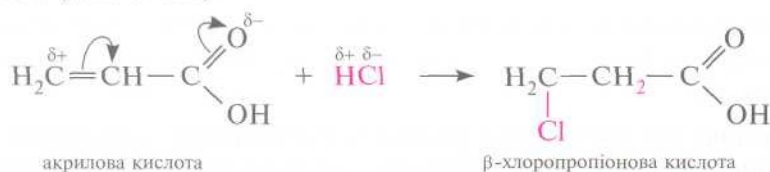


## 27.1.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

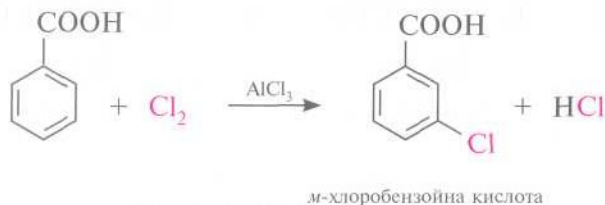
Галогенування карбонових кислот (*реакція Гелля—Фольгарда—Зелінського*). При дії на карбонові кислоти хлору або броду в присутності каталітичних кількостей червоного фосфору або фосфор(III) галогенідів утворюються  $\alpha$ -хлоро- або  $\alpha$ -бромокарбонові кислоти. Реакція проходить через стадію утворення галогенангідриду кислоти, який унаслідок  $-I$ -ефекту атома галогену галогенується значно легше, ніж сама кислота:



Приєднання галогеноводнів до  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот. При взаємодії  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот з галогеноводнями утворюються  $\beta$ -галогенокарбонові кислоти. Приєднання галогеноводнів відбувається всупереч правилу Марковникова (див. с. 417):



Галогенування аренкарбонових кислот. Бензойна кислота галогенується в умовах електрофільного заміщення з утворенням переважно  $m$ -галогенобензойних кислот:



## 27.1.3. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За фізичними властивостями галогенокарбонові кислоти є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами, розчинними у воді.

У хімічному відношенні для них характерні реакції за участі карбоксильної групи та реакції за участі атома галогену.

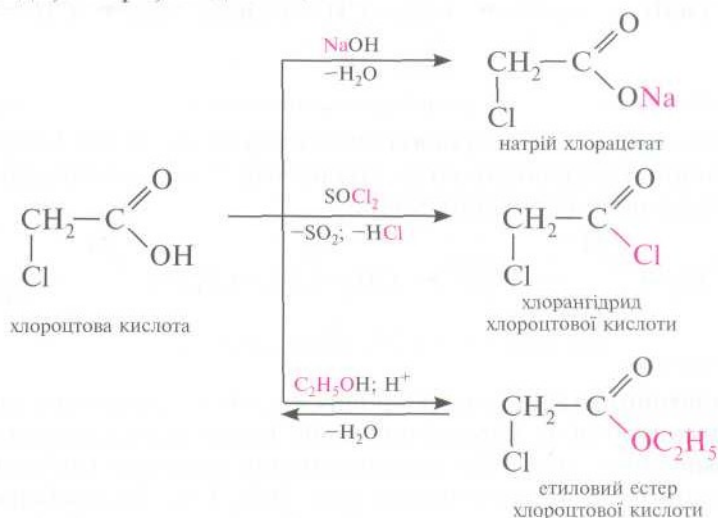
**Реакції по карбоксильній групі.** Введення атома галогену в вуглеводневий радикал карбонової кислоти приводить до підвищення кислотних властивостей. Це зумовлено електроноакцепторним впливом атома галогену, який, виявляючи негативний індуктивний ефект, зміщує електронну густину з атома Карбону карбоксильної групи і тим самим підвищує стійкість аніона. Наприклад, константа

кислотності  $pK_a$  оцтової кислоти у водному розчині становить 4,76, а хлороцтової — 2,86. У міру віддалення атома галогену від карбоксильної групи індуктивний ефект згасає, і тому кислотність зменшується, тобто сила кислот знижується в ряду  $\alpha > \beta > \gamma$  і т. д.:

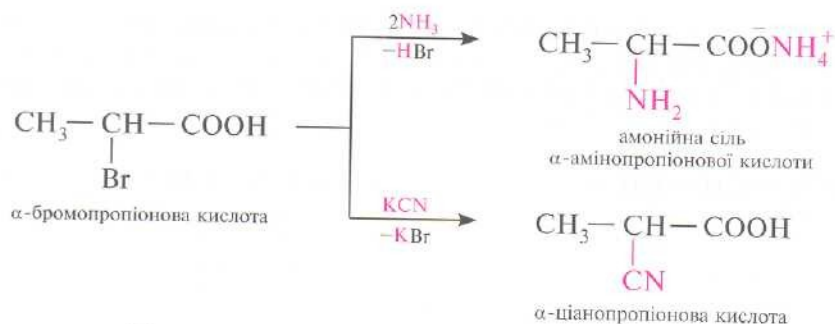


При переході від моно- до ди- і полігалогенокарбонних кислот кислотність збільшується. Найсильнішою карбонною кислотою є трифлуороцтова  $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$  ( $pK_a = 0,23$ ).

Галогенокислоти утворюють наведені в главі 26 функціональні похідні — солі, галогенангідриди, естери, амідати тощо:

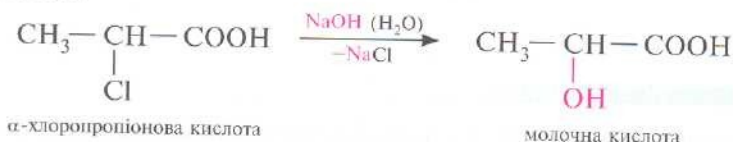


**Реакції за участі атома галогену.** Аліфатичні галогенокарбонні кислоти за участі атома галогену вступають у різні реакції нуклеофільного заміщення, властиві галогенопохідним вуглеводнів.  $\alpha$ -Галогенокарбонні кислоти значно більш реакційноздатні, ніж галогеналкани. Це зв'язано з електроноакцепторним впливом карбоксильної групи, яка, виявляючи  $-I$ -ефект, збільшує рухливість атома галогену. Заміщення здійснюється, як правило, за механізмом  $S_N2$ . Так, при взаємодії галогенокарбонних кислот з амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амінокислоти, при дії калій або натрій ціаніду — ціанокислоти:

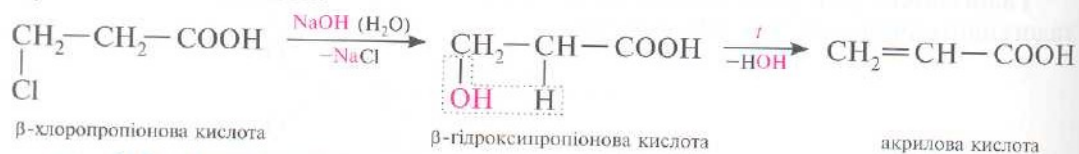


Відношення алифатичних галогенокислот до водних розчинів лугів залежить від взаємного розміщення атома галогену і карбоксильної групи.

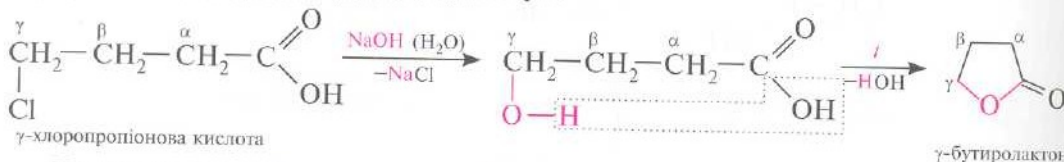
***α-Галогенокарбонові кислоти*** при дії водних розчинів лугів утворюють *α-гідроксикислоти*:



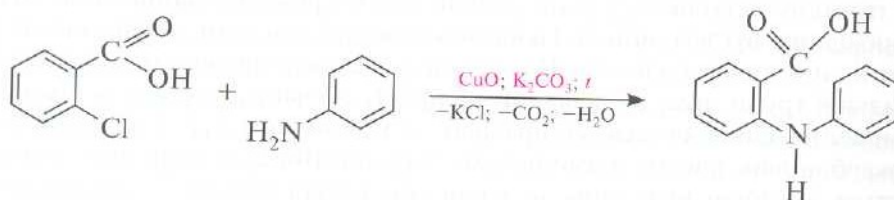
***β-Галогенокарбонові кислоти*** в присутності водних лугів утворюють *β-гідроксикислоти*, що при нагріванні відщеплюють воду і перетворюються на *α,β-ненасичені кислоти*:



***γ- та δ-Галогенокислоти*** за цих умов спочатку утворюють *γ- або δ-гідроксикислоти*, які при нагріванні відщеплюють воду, утворюючи *γ- або відповідно δ-лактони* — внутрішньомолекулярні (циклічні) естери:



У ряду ароматичних галогенокарбонових кислот нуклеофільне заміщення атома галогену відбувається за жорсткіших умов. Більш реакційноздатними є атоми галогенів, розміщені в *орто-* або *пара-*положенні відносно карбоксильної групи (активовані атоми галогенів розглянуто на с. 262). Так, *o*-хлоробензойна кислота при нагріванні з аніліном у присутності Cu і K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> утворює *N*-фенілантранілову кислоту:





## 27.1.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Хлороцтові кислоти.** *Хлороцтова кислота*  $\text{ClCH}_2\text{—COOH}$  — кристалічна речовина (т. пл.  $62^\circ\text{C}$ ). Використовується у виробництві карбоксиметилцелюлози, гербіцидів, комплексонів.

*Дихлороцтова кислота*  $\text{Cl}_2\text{CH—COOH}$  — низькоплавка речовина (т. пл.  $13^\circ\text{C}$ , т. кип.  $194^\circ\text{C}$ ). Використовується в органічному синтезі.

*Трихлороцтова кислота*  $\text{Cl}_3\text{C—COOH}$  — гігроскопічна речовина (т. пл.  $58^\circ\text{C}$ ). Застосовується в органічному синтезі; її натрієва сіль використовується як гербіцид.

**$\alpha$ -Бромізовалеріанова кислота**  $(\text{CH}_2)_3\text{CHCHBr—COOH}$  (2-бром-3-метилбутанова кислота) — кристалічна речовина (т. пл.  $44^\circ\text{C}$ ).

*Уреїд  $\alpha$ -бромізовалеріанової кислоти (бромізовал)* використовують у медичній практиці як снодійний засіб, а її етиловий естер входить до складу ряду лікарських препаратів (корвалол, валокардин).

## 27.2. ГІДРОКСИКИСЛОТИ

*Гідроксикислотами називають похідні карбонових кислот, що містять у вуглеводневому радикалі одну або кілька гідроксильних груп.*

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні гідроксикислоти (*спиртокислоти*) та ароматичні гідроксикислоти (*фенолокислоти*). Аліфатичні гідроксикислоти за взаємним розташуванням карбоксильної і гідроксильної груп поділяють на  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та інші гідроксикислоти.

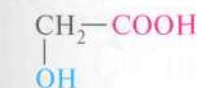
Кількість карбоксильних груп у молекулі гідроксикислоти визначає *основність*, а кількість гідроксильних груп, включаючи і гідроксили, які входять до складу карбоксильних груп, характеризує *атомність*. Так, гліколева кислота  $\text{HO—CH}_2\text{—COOH}$  є одноосновною двохатомною кислотою, а яблучна кислота  $\text{HOOC—CH(OH)—CH}_2\text{—COOH}$  — двоосновною трьохатомною кислотою.



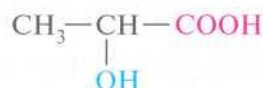
## 27.2.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

У ряду гідроксикислот широко використовують емпіричні назви (гліколева, молочна, яблучна, винна, лимонна, саліцилова, галова тощо). Назви гідроксикислот утворюють від тривіальних або систематичних назв відповідних карбонових кислот, додаючи префікс *гідрокси-*.

У тривіальних назвах положення гідроксильної групи відносно карбоксильної групи позначають за допомогою літер грецького алфавіту  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д. У систематичних їх назвах використовують цифрові локанти, причому нумерацію починають з атома Карбону карбоксильної групи.



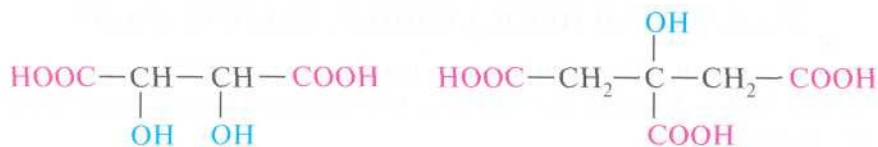
гліколева кислота;  
гідроксипропанова кислота;  
гідроксипропанова кислота



молочна (лактатна) кислота;  
 $\alpha$ -гідроксипропіонова кислота;  
2-гідроксипропанова кислота

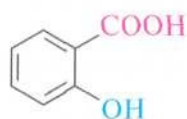


яблучна (малатна) кислота;  
 $\alpha$ -гідроксибутиринова кислота;  
2-гідроксибутанова кислота

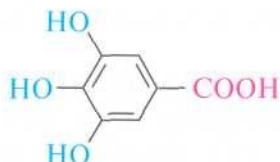


винна (тарtratна) кислота;  
α,α'-дигідроксибуриштинова кислота;  
2,3-дигідроксибутандіова кислота

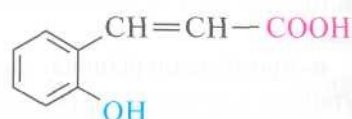
лимонна (цитратна) кислота;  
2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота



саліцилова кислота;  
2-гідроксибензойна кислота



галола кислота;  
3,4,5-тригідроксибензойна кислота



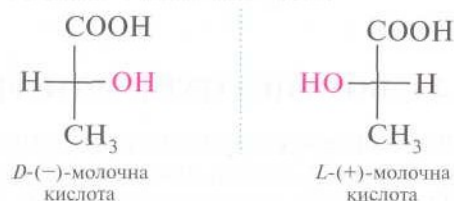
o-гідроксикорична кислота;  
2-гідроксифенілпропенова кислота

Для гідроксикислот характерна *структурна ізомерія*, зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, і різним положенням гідроксигрупи у вуглецевому ланцюзі:

#### СТРУКТУРНІ ІЗОМЕРИ



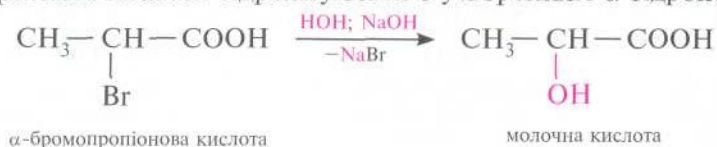
У ряду гідроксикислот часто зустрічається *оптична ізомерія* (див. с. 75–77). Молочна кислота містить у своїй структурі асиметричний атом Карбону та існує у вигляді двох оптичних ізомерів (енантіомерів):



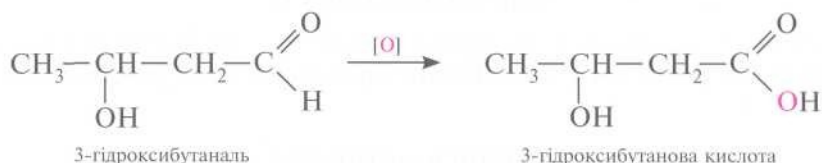
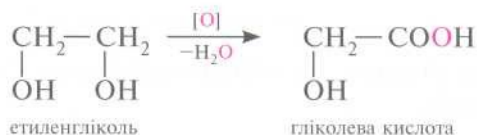
### 27.2.2. АЛІФАТИЧНІ ГІДРОКСИКИСЛОТИ

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

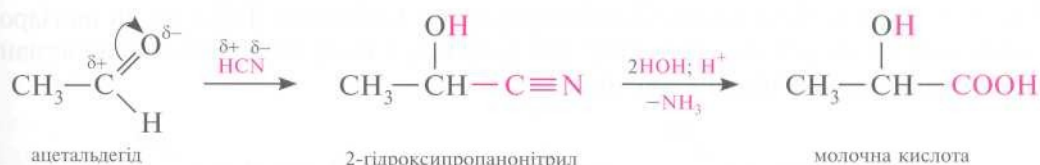
**Гідроліз α-галогенокарбонових кислот.** Під дією водних розчинів лугів α-галогенокарбонові кислоти гідролізуються з утворенням α-гідроксикислот:



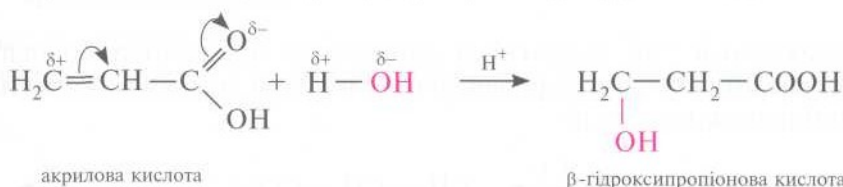
**Окиснення гліколів і гідроксиальдегідів (альдолів).** Гліколі, що містять хоча б одну первинну гідроксильну групу, і альдоли при окисненні різними окисниками за певних умов можуть бути перетворені в гідроксикислоти:



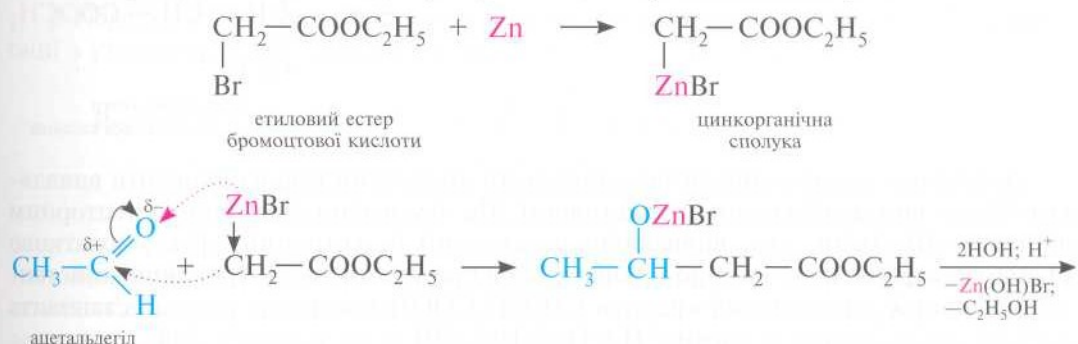
**Гідроліз гідроксинітрилів (ціангідринів).** Метод застосовують для добування  $\alpha$ -гідроксикислот. При дії на альдегіди або кетони ціановодню утворюються  $\alpha$ -гідроксинітрили, які в кислому середовищі гідролізуються з утворенням  $\alpha$ -гідроксикислот:



**Гідратація  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот.**  $\alpha,\beta$ -Ненасичені карбонові кислоти в присутності мінеральних кислот приєднують воду. Реакція перебігає всупереч правилу Марковникова і приводить до утворення  $\beta$ -гідроксикислот:



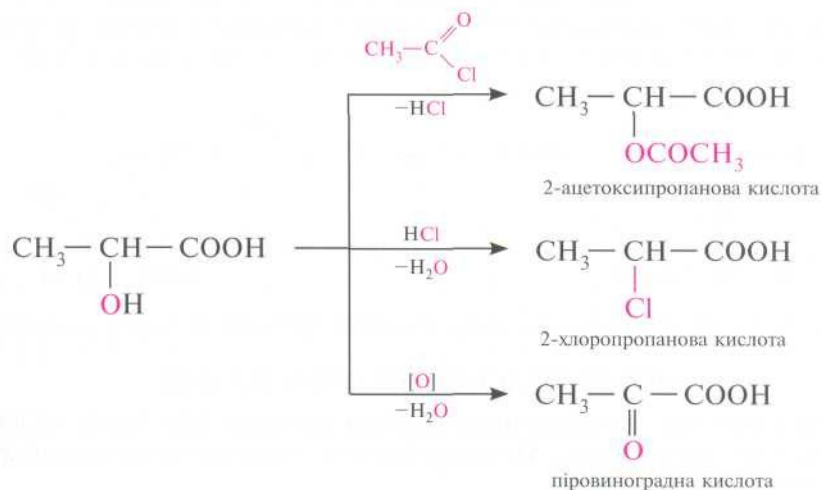
**Взаємодія естерів  $\alpha$ -галогенокарбонових кислот з карбонільними сполуками (реакція Реформатського).** При взаємодії естерів  $\alpha$ -галогенокарбонових кислот з карбонільними сполуками в присутності цинку утворюються  $\beta$ -гідроксикислоти. Реакція проходить через стадію утворення цинкорганічної сполуки:





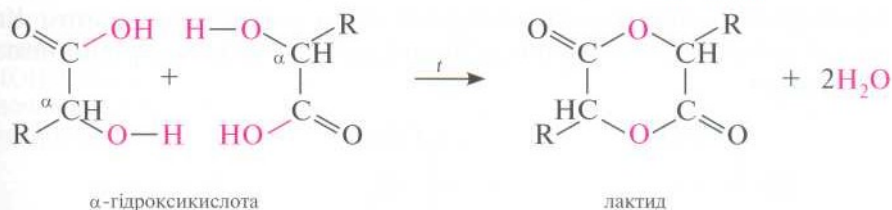
Сила гідроксикислот зменшується у міру віддалення гідроксильної і карбоксильної груп одна відносно одної ( $\alpha > \beta > \gamma$  і т. д.).

За участі гідроксильної групи аліфатичні гідроксикислоти вступають у реакції, характерні для спиртів. Так, вони утворюють етери та естери. Для добування естерів як ацилюючий реагент використовують галогенангідриди або ангідриди кислот. При взаємодії з галогеноводнями (HCl, HBr) відбувається нуклеофільне заміщення OH-групи на атом галогену. При окисненні гідроксикислоти перетворюються в альдегідо- або кетокислоти:

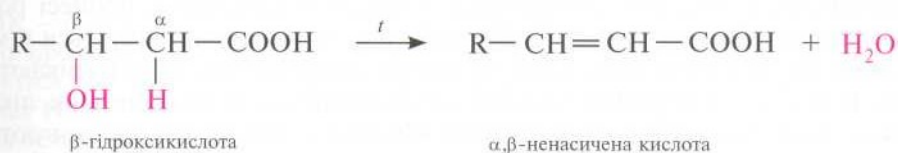


Разом з тим для аліфатичних гідроксикислот характерна низка *специфічних властивостей*, зумовлених взаємним впливом карбоксильної і гідроксильної груп.

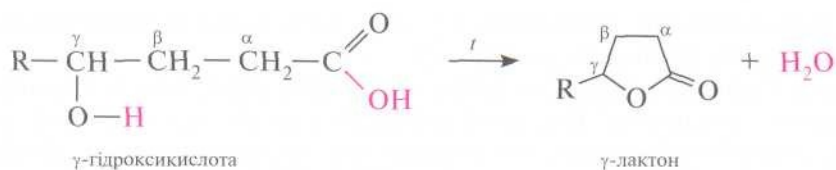
**Нагрівання гідроксикислот.**  *$\alpha$ -Гідроксикислоти* при нагріванні зазнають міжмолекулярної дегідратації та утворюють циклічні естери — *лактиди*:



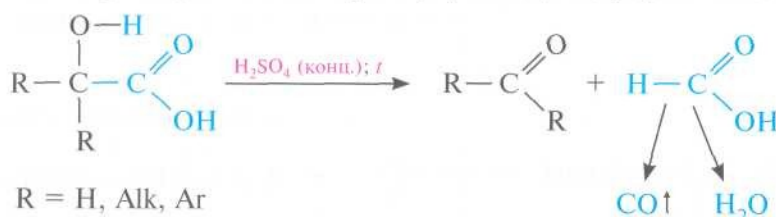
*$\beta$ -Гідроксикислоти* при нагріванні піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням  *$\alpha, \beta$ -ненасичених кислот*:



*$\gamma$ - і  $\delta$ -Гідроксикислоти* вже при кімнатній температурі або незначному нагріванні зазнають внутрішньомолекулярної дегідратації з утворенням циклічних естерів — *лактонів*:



**Розщеплення  $\alpha$ -гідроксикислот.** При нагріванні в присутності концентрованої сульфатної кислоти  $\alpha$ -гідроксикислоти піддаються розщепленню по зв'язку C-1—C-2, утворюючи мурашину кислоту і карбонільну сполуку (альдегід або кетон). У свою чергу мурашина кислота при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою розпадається на карбон(II) оксид і воду (див. с. 414):



Ця реакція може бути використана для ідентифікації  $\alpha$ -гідроксикислот.

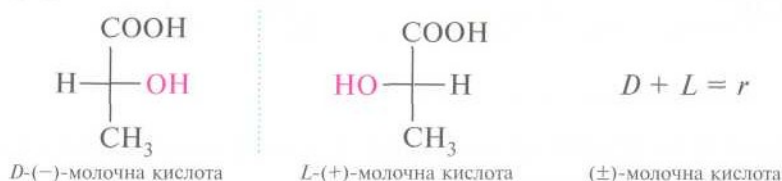
#### ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Молочна** (лактатна,  $\alpha$ -гідроксипропіонова) **кислота**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . Уперше виділена з кислого молока. Молочна кислота утворюється в результаті молочнокислого бродіння вуглеводів.



Міститься в кислому молоці, кефірі, мочених яблуках, квашеній капусті, різних соліннях тощо.

Молочна кислота має у своїй структурі один асиметричний атом Карбону і тому існує у вигляді двох оптично активних енантіомерів і оптично неактивної рацемічної форми.

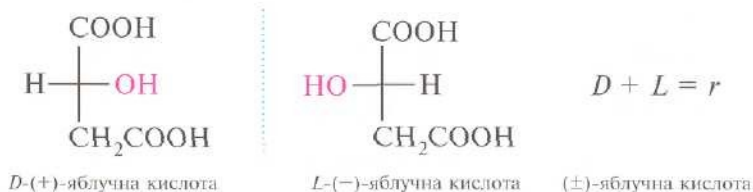


**L-(+)-Молочна кислота** утворюється в живих організмах у процесі розщеплення вуглеводів. При інтенсивній фізичній роботі вона накопичується в м'язах, викликаючи характерний біль. Солі та естери молочної кислоти називають *лактатами*. Кальцій і ферум(II) лактати застосовуються в медицині як лікарські препарати. Кальцій лактат  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  використовують при захворюваннях, пов'язаних з нестачею кальцію в організмі. Ферум(II) лактат  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Fe}$  застосовується при хронічних анеміях.

**$\gamma$ -Гідроксимасляна** (4-гідроксибутанова) **кислота**  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . У вільному стані нестійка, легко утворює лактон.

Натрієву сіль  $\gamma$ -гідроксималяної кислоти (натрій оксибутират) використовують в медицині як лікарський засіб для неінгаляційного наркозу.

**Яблучна (малатна, гідроксибуштинова) кислота.**  $\text{HOOCCH}^*(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$  Безбарвна кристалічна речовина, кисла на смак, добре розчинна у воді. Яблучна кислота містить один асиметричний атом Карбону, тому існує у вигляді двох оптично активних енантіомерів і оптично неактивної рацемічної форми:



У природі зустрічається  $L(-)$ -яблучна кислота. Вона міститься в недостиглих яблуках, ягодах горобини, журавлини, малини, барбарису і т. ін.

Яблучна кислота утворюється в живих організмах у процесі обміну вуглеводів, бере участь у циклі трикарбонних кислот (цикл Кребса).

У промисловості широко використовують  $L(-)$ -яблучну кислоту у виробництві вина, фруктових вод і кондитерських виробів, а також у синтезі лікарських засобів.

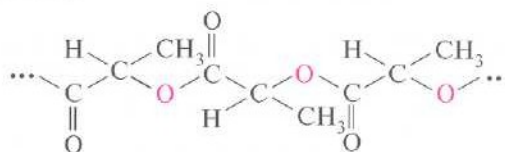


### Створення біорозкладних полімерів

Сучасне суспільство зіштовхнулося з черговою екологічною проблемою — накопиченням величезної кількості побутових відходів, зокрема матеріалів із пластику. Утилізація використаної пластикової тари (пляшок, пакетів, мішків тощо) — найскладніше питання. Ці матеріали не піддаються розкладанню в природних умовах: не гниють у ґрунті, стійкі до атмосферних впливів. Уявіть собі, археологи XXIV століття під час розкопок знайдуть один з пам'ятників нашому суспільству!

Пильну увагу фахівців у сфері «зеленої» хімії, які займаються розробкою безвідходних і безпечних для навколишнього середовища технологій, привертає молочна кислота  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ .

Молочна кислота піддається поліконденсації з утворенням аліфатичного поліестеру — полімолочної кислоти (ПМК):



ПМК — біорозкладний полімер, придатний для виготовлення тари (у тому числі і для харчових продуктів), килимових покриттів тощо. На його основі створений і успішно застосовується в медицині біосумісний шовний матеріал.

Однак ПМК — дорогий продукт для промислового виробництва. Виготовлення полімерів на основі молочної кислоти вимагає значних і дешевих сировинних джерел. З цієї метою передбачається використання картопляних відходів, сироватки тощо. Обидва ці продукти можуть бути легко перетворені в глюкозу, потім — у молочну кислоту, а далі — у ПМК.

$\text{HOOC}^*\text{CH}(\text{OH})^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  **Винна** (тарtratна,  $\alpha, \alpha'$ -дигідроксибурштинова) **кислота**. Молекула її містить два асиметричних атоми Карбону з однаковим набором замісників. Тому для неї відомі три стереоізомери (див. с. 73) — два оптично активних ( $D$ -(+)-винна і  $L$ -(-)-винна кислоти) та один оптично неактивний (мезовинна кислота):

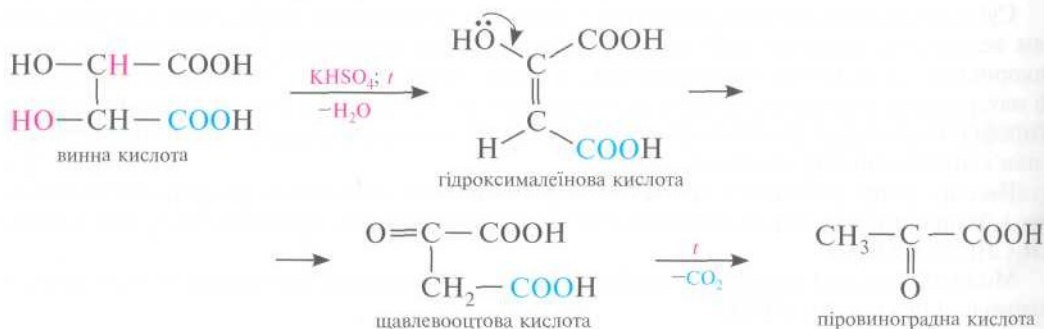


Рацемічна форма  $D$ - і  $L$ -винних кислот називається *виноградною кислотою*.

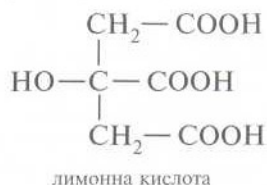
У природі зустрічається тільки  $D$ -(+)-винна кислота, яку часто називають *виннокам'яною кислотою*. Особливо високий вміст її у винограді, який є вихідною сировиною для її добування. Винна кислота утворює кислі і середні солі. Кислі солі називають *гідротартатами*, середні — *тартатами*. Калій-натрієва сіль винної кислоти називається *сегнетовою сіллю* —  $\text{KOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

При взаємодії з купрум(II) гідроксидом у лужному середовищі сегнетова сіль утворює комплекс яскраво-синього кольору, що отримав назву «*реактив Фелінга*», який використовують для якісного виявлення альдегідної групи (див. с. 388).

При нагріванні в присутності калій гідросульфату винна кислота відщеплює карбон(IV) оксид і воду, перетворюючись у пірвиноградну кислоту:



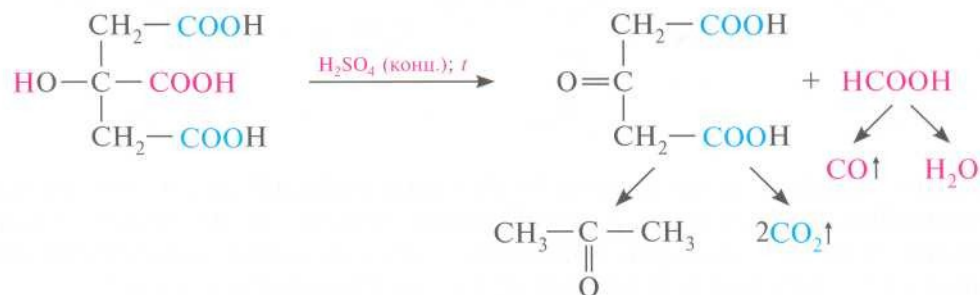
**Лимонна** (цитратна, 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова) **кислота**. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл.  $153^\circ\text{C}$ ). У великих кількостях міститься в цитрусових (лимоні, апельсині), а також у смородині, малині тощо.



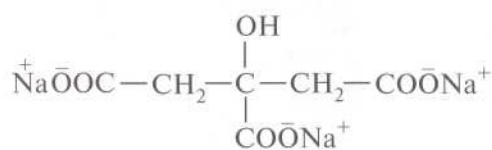
Як і яблучна, лимонна кислота — один з найважливіших продуктів обміну речовин, що беруть участь у циклі трикарбонних кислот. Під дією концентрованої сульфатної кислоти лимонна кислота, будучи  $\alpha$ -гідроксикислотою, розщеплюється



з утворенням ацетондикарбонної і мурашиної кислот. Подальше розкладання приводить до утворення ацетону, води, карбон(II) і карбон(IV) оксидів:



Солі та естери лимонної кислоти називають *цитратами*.



натрій цитрат

Тринатрієву сіль лимонної кислоти (*натрій цитрат*) використовують у медицині для консервування донорської крові.

### 27.2.3. ФЕНОЛОКИСЛОТИ

*Фенолокислотами називають похідні аренкарбонних кислот, в яких один або кілька атомів Гідрогену в ароматичному кільці заміщені на гідроксильні групи.*

Найбільш важливі представники фенолокислот:

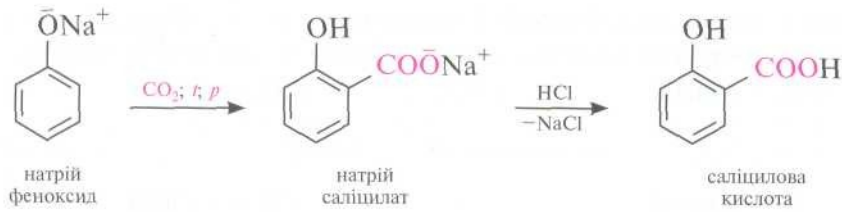


#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

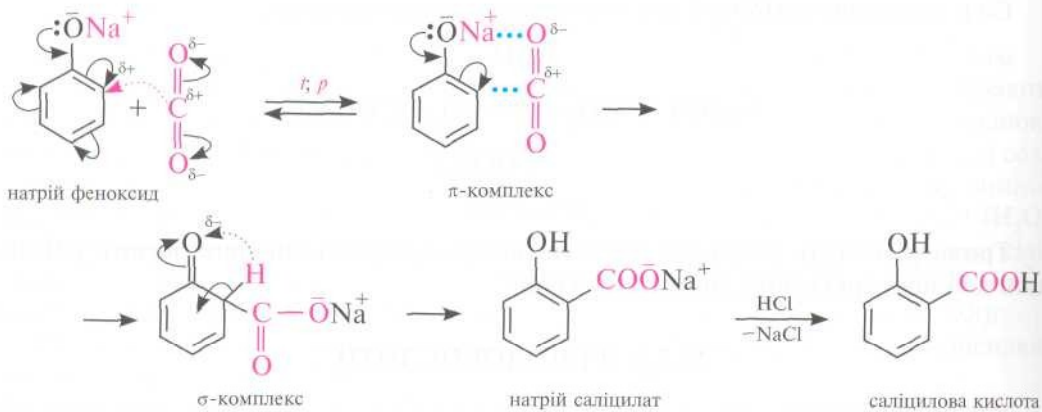
Багато фенолокислот містяться у вільному стані або у вигляді естерів у рослинах, з яких їх можна виділити індивідуально. Галову кислоту одержують у результаті гідролізу дубильних речовин.

Синтетичні методи добування фенолокислот ґрунтуються на введенні в структуру фенолів карбоксильної групи (*карбоксилювання фенолів*) або введенні в молекулу аренкарбонної кислоти фенольного гідроксилу (*гідроксилювання ароматичних кислот*).

**Карбоксилювання фенолів карбон(IV) оксидом (реакція Кольбе—Шмітта).** При дії карбон(IV) оксиду на натрій феноксид при температурі 120—140°C і тиску 5 атм утворюється натрій саліцилат, який потім переводять у саліцилову кислоту:

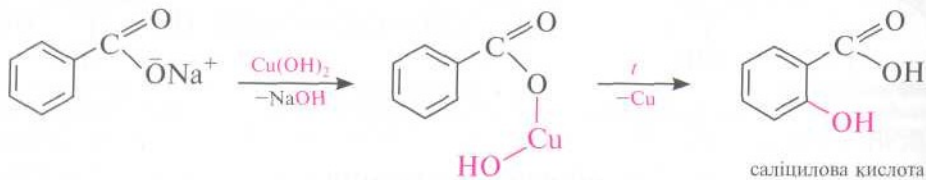


Реакція перебігає за механізмом  $S_E$ . Оскільки карбон(IV) оксид виявляє слабкі електрофільні властивості, у реакції використовують не сам фенол, а натрій феноксид, в якому за рахунок  $+M$ -ефекту з боку негативно зарядженого атома Оксигену бензенове кільце в реакціях  $S_E$  більш активне, ніж у фенолу.

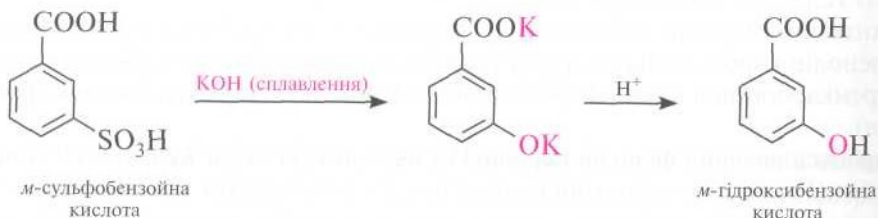


При більш високих температурах, і особливо якщо використовувати калій феноксид як основний продукт реакції, утворюється 4-гідроксибензойна кислота.

**Гідроксилювання аренкарбонних кислот.** При нагріванні основних мідних солей ароматичних карбонних кислот відбувається гідроксилювання ароматичного ядра в *орто*-положенні:



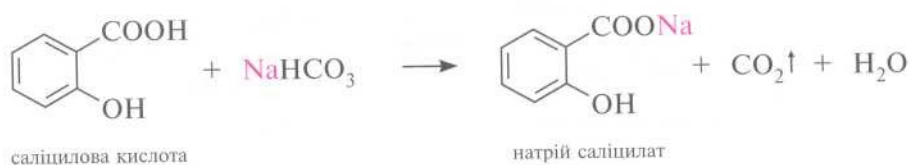
**Сплавлення сульфобензойних кислот з лугами.** При сплавленні сульфобензойних кислот з лугами сульфогрупа заміщується на гідроксильну групу:



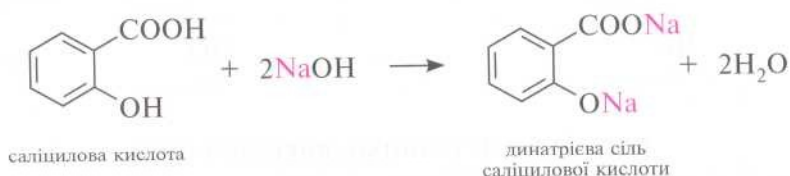
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність гідроксикислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи, фенольного гідроксилу та ароматичного ядра.

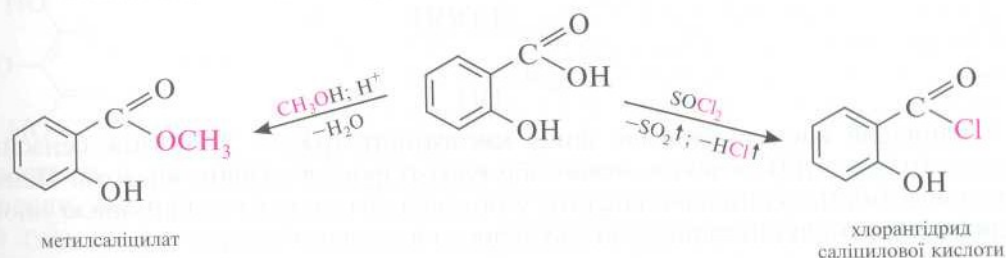
За участі карбоксильної групи гідроксикислоти утворюють різні функціональні похідні — солі, галогенангідриди, естери тощо. Так, аналогічно аренкарбоним кислотам при дії на гідроксикислоти лугів, гідрокарбонатів або карбонатів лужних металів утворюються солі. При цьому з гідрокарбонатами або карбонатами лужних металів у реакцію вступає тільки карбоксильна група. Фенольний гідроксил, маючи слабші кислотні властивості, ніж карбонатна кислота, не здатний витіснити її із солей:



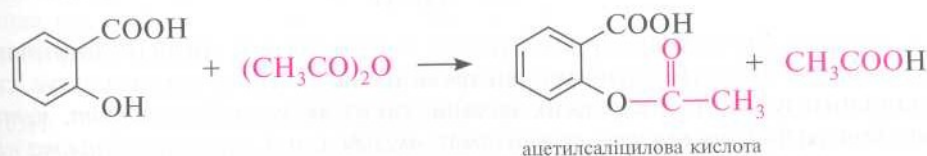
При дії на фенолокислоти лугів утворюються солі як по карбоксильній групі, так і по фенольному гідроксилу (*феноляти*):



При взаємодії фенолокислот зі спиртами утворюються естери, з галогенуючими реагентами ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) — галогенангідриди:

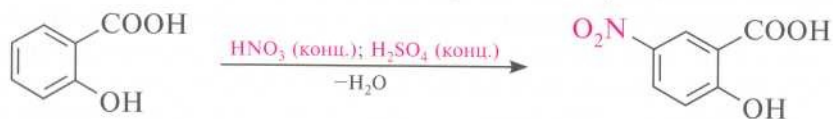


Завдяки фенольному гідроксилу фенолокислоти здатні утворювати етери та естери. При ацетилюванні саліцилової кислоти оцтовим ангідридом утворюється ацетилсаліцилова кислота (аспірин):



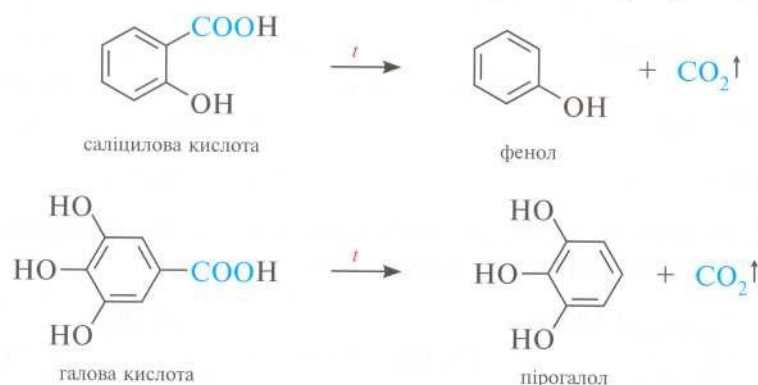
Подібно до фенолів фенолокислоти утворюють із ферум(III) хлоридом фіолетове забарвлення.

Фенолокислоти подібно до аренів вступають у реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру. При нітруванні саліцилової кислоти нітруючою сумішшю за м'яких умов утворюється 2-гідрокси-5-нітробензойна кислота:



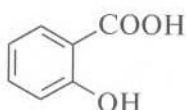
2-гідрокси-5-нітробензойна кислота

При нагріванні фенолокислоти досить легко піддаються декарбоксілюванню

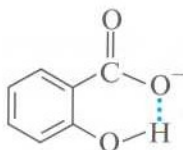


#### ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Саліцилова** (*o*-гідроксибензойна) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. п. 159°C), легко сублимується, при сильному швидкому нагріванні декарбоксілюється, розчинна в гарячій воді.

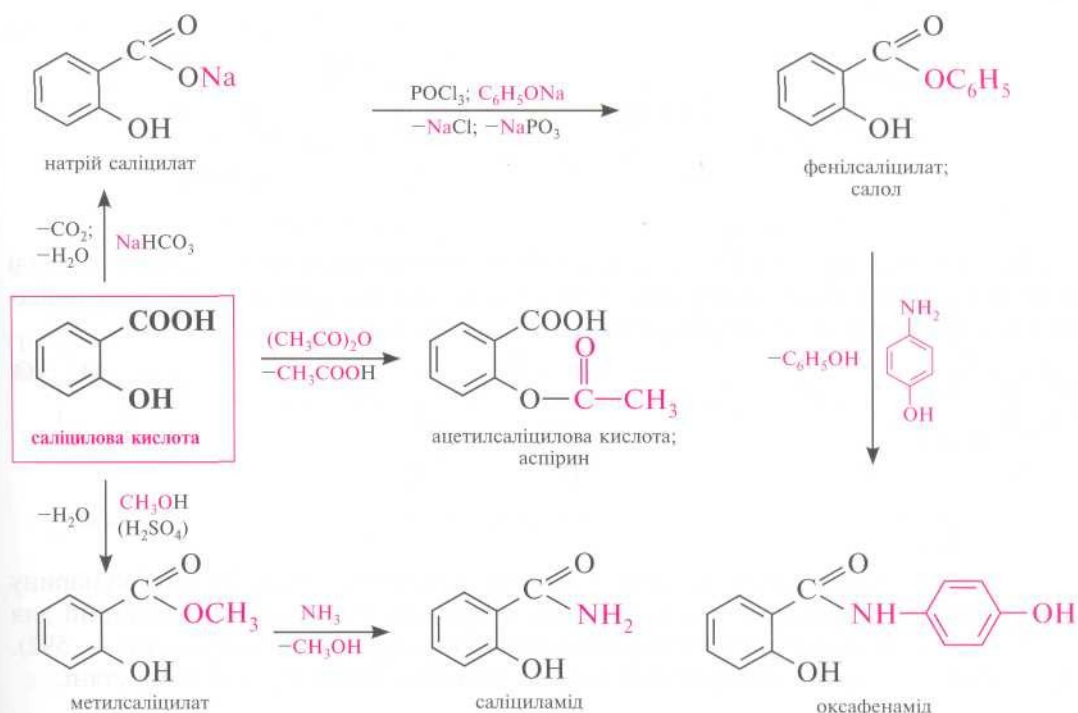


Саліцилова кислота виявляє вищу кислотність ( $pK_a = 2,98$ ), ніж бензойна кислота ( $pK_a = 4,17$ ), а також *мета*- або *пара*-гідроксибензойні кислоти. Підвищена кислотність саліцилової кислоти зумовлена додатковою стабілізацією аніон завдяки утворенню внутрішньомолекулярного водневого зв'язку:



Саліцилова кислота використовується в медицині у вигляді спиртових розчинів та мазей як антисептичний лікарський засіб. Вона також слугує сировиною для синтезу інших лікарських засобів, таких як *натрій саліцилат*, *метилсаліцилат*, *фенілсаліцилат* (*салол*), *саліциламід*, *оксафенамід*, *ацетилсаліцилова кислота* (*аспірин*).

Хімічні перетворення, пов'язані із синтезом цих лікарських препаратів, зображено на схемі:

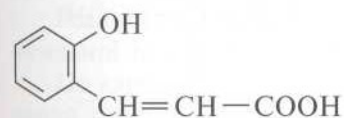


Ацетилсаліцилова кислота, натрій саліцилат, метилсаліцилат і саліциламід застосовуються в медицині як анальгетичні, протизапальні і жарознижуючі засоби. Фенілсаліцилат використовують як антисептичний засіб при захворюваннях кишечника. Оксафенамід виявляє жовчогінну дію.

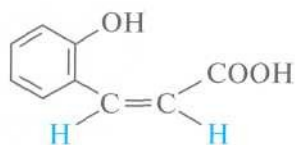
**Галова (3,4,5-тригідроксibenзойна) кислота.** Біла кристалічна речовина (т. пл. 220°C), добре розчиняється у воді, при нагріванні піддається декарбосилуванню з утворенням пірогалолу, легко окиснюється на повітрі і темніє. Уперше ця кислота була виділена з французького вина, а оскільки Франція в давні часи називалася Галлією, звідси і походить назва «галова кислота». Галова кислота входить до складу дубильних речовин, що містяться в чорнильних горішках (наростах на листках деяких видів дуба, які утворюються внаслідок уколу комах — горіхотворок), дубовій корі, листках чаю і деяких інших рослин. Головною складовою частиною дубильних речовин є *таніни*, що являють собою глікозиди галової кислоти.

Водні розчини таніну мають здатність зсідати та осаджувати білки. На цій властивості ґрунтується дубильна дія таніну, а також його застосування в медицині як кровоспинного засобу і при лікуванні опіків.

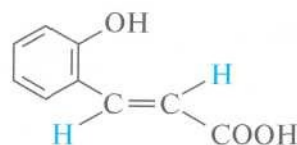
Галова кислота використовується в синтезі барвників, а також для добування пірогалолу і як аналітичний реагент.



**o-Гідроксикорична кислота.** Як і інші ненасичені карбонові кислоти з подвійним зв'язком, o-гідроксикорична кислота може існувати у вигляді двох геометричних ізомерів. *цис*-Ізомер називається *кумариною кислотою*, а *транс*-ізомер — *ортокумариною*:

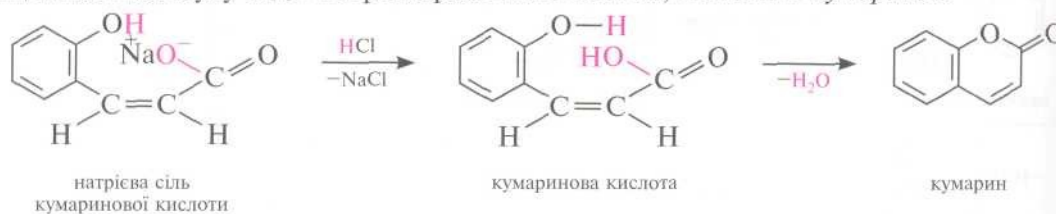


кумаринова кислота



орто-кумарова кислота

Кумаринова кислота у вільному стані не відома; вона існує лише у вигляді похідних (солей). При спробі виділення у вільному стані кумаринова кислота відщеплює молекулу води і перетворюється в лактон, названий *кумарином*:



*Кумарин* — кристалічна речовина, що має приємний запах. Похідні кумарину дуже поширені в рослинному світі. Деякі з них використовують у медицині для профілактики і лікування тромбофлебітів (*неодикумарин*, *фепромарон*, див. с. 592). *транс*-Ізомер — *орто*-кумарова кислота — відносно стійкий у вільному стані.

### 27.3. ОКСОКИСЛОТИ

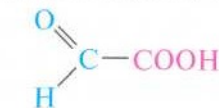
*Оксокислотами* називають органічні сполуки, які містять у своєму складі карбоксильну та карбонільну (альдегідну, кетонну) групи.

Для них використовують також назви «оксокарбонові кислоти», «альдегідо-і кетокислоти». Залежно від взаємного розташування функціональних груп розрізняють  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та інші оксокарбонові кислоти.

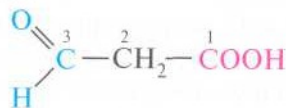
#### 27.3.1. НОМЕНКЛАТУРА

Як і в ряду гідроксикислот, для багатьох оксокислот широко використовують емпіричні назви (глюксалева, пірвіноградна і т. ін.). За *замісничковою номенклатурою IUPAC* назви оксокислот утворюють із систематичних назв карбонових кислот і префікса *оксо-*. Положення оксогрупи позначають за допомогою цифрових локантів.

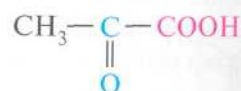
У *тривіальних назвах* альдегідокислот використовують префікс *форміл-*, кетокислот — *кето-*. У разі потреби положення кетогрупи позначають літерами грецького алфавіту  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д.



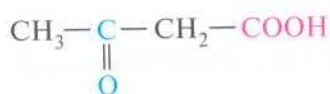
глюксалева кислота;  
оксоетанова кислота;  
формілмурашина кислота



малональдегідна кислота;  
3-оксопропанова кислота;  
формілоцтова кислота



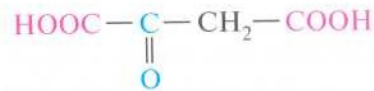
пірвіноградна кислота;  
2-оксопропанова кислота;  
 $\alpha$ -кетопропіонова кислота



ацетооцтова кислота;  
3-оксобутанова кислота;  
β-кетомасляна кислота



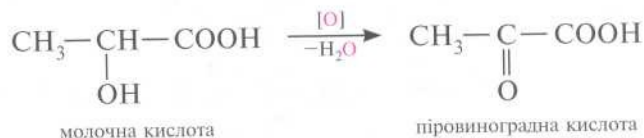
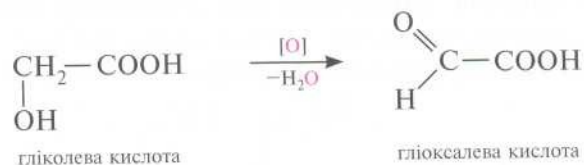
мезоксалева кислота;  
оксопропандіова кислота;  
кетомалонова кислота



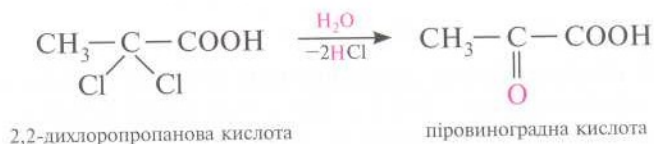
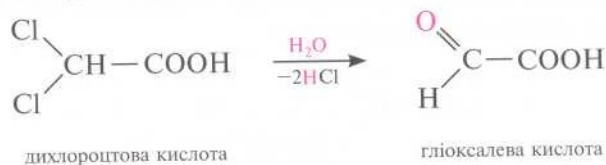
щавлевооцтова кислота;  
оксобутандіова кислота;  
кетобурштинова кислота

### 27.3.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Окиснення гідроксикислот.** Гідроксикислоти, які містять первинну гідроксильну групу, при окисненні за м'яких умов утворюють альдегідокислоти, гідроксикислоти з вторинною гідроксигрупою — кетокислоти:



**Гідроліз гемінальних дигалогенокарбонних кислот.** Гемінальні дигалогенокарбонні кислоти залежно від положення атомів галогенів (в кінці вуглецевого ланцюга або в середині) при гідролізі утворюють альдегідо- або кетокислоти:



### 27.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

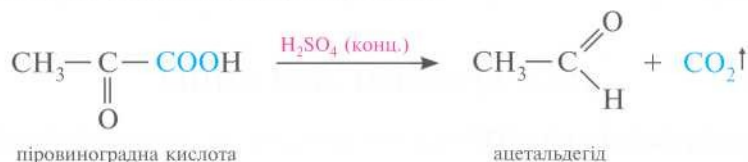
Альдегідо- і кетокислоти є сильніші кислоти порівняно з відповідними карбонними кислотами, що пов'язано з електроноакцепторним впливом карбонільної групи (–I-ефект).

Реакційна здатність оксокислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної та альдегідної або кетонної групи.

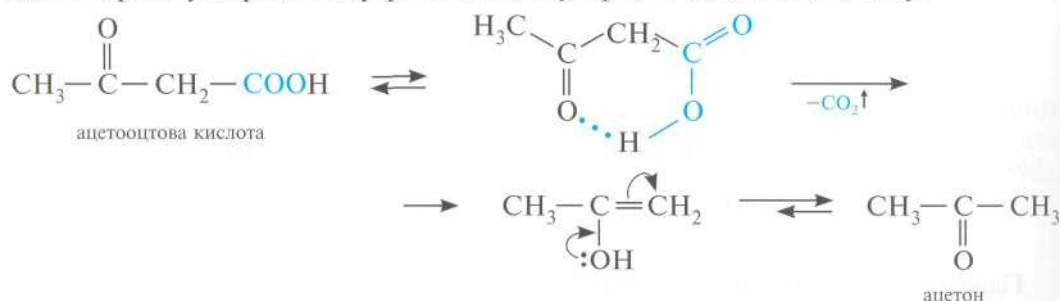
По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні — солі, естери, аміди тощо; по карбонільній — вступають у реакції нуклеофільного приєднання, властиві альдегідам і кетонам, зокрема утворюють гідразони, оксими, ціангідрини

і т. д. Альдегідокислоти легко окиснюються, утворюючи дикарбонові кислоти. Оксокислоти мають і низку *специфічних властивостей*:  $\alpha$ - і  $\beta$ -оксокислоти порівняно легко піддаються декарбоксилюванню.

$\alpha$ -Оксокислоти в присутності концентрованої сульфатної кислоти відщеплюють карбон(IV) оксид і перетворюються в альдегід:



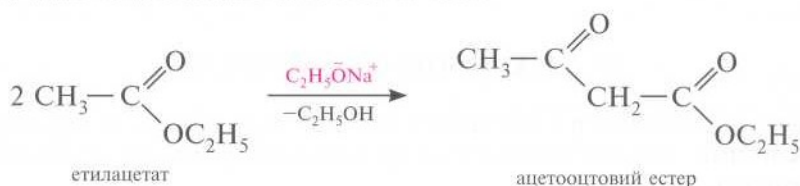
Дуже легко піддаються декарбоксилюванню  $\beta$ -оксокислоти. Так, ацетооцтова кислота вже при кімнатній температурі або незначному нагріванні відщеплює карбон(IV) оксид, утворюючи ацетон. Припускають, що процесу декарбоксилювання сприяє утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку:



На відміну від кислот естери  $\beta$ -оксокислот — досить стійкі сполуки. Важливе значення в органічному синтезі має етиловий естер ацетооцтової кислоти, який зазвичай називають *ацетооцтовим естером*:

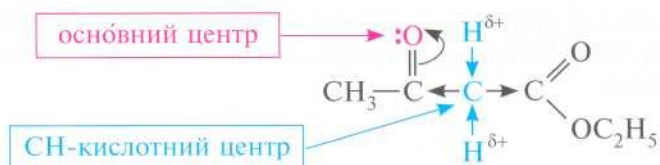


За фізичними властивостями ацетооцтовий естер безбарвна рідина з приємним фруктовим запахом (т. кип. 181°C). Його добувають естеровою конденсацією етилацетату (див. *конденсація Кляйзена*, с. 450).

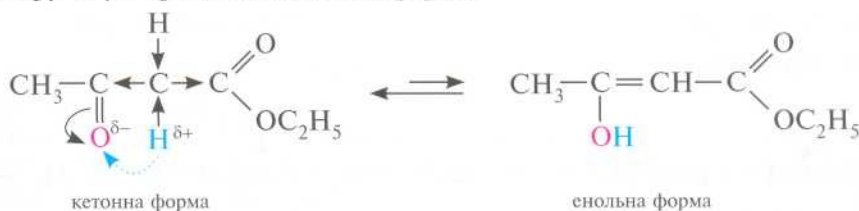


Ацетооцтовий естер — таутомерна сполука. Для нього характерна *кето-енольна таутомерія*, зумовлена наявністю в структурі молекули СН-кислотного центру (рухливі атоми Гідрогену метиленової групи) і основного центру — атома Оксигену кетонної групи. Рухливість атомів Гідрогену метиленової групи пов'язана з електроноакцепторним впливом карбонільної та естерної груп за рахунок  $-I$ -ефекту:

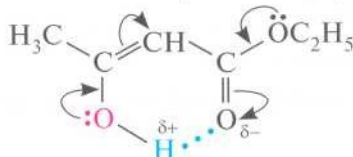




У результаті міграції протона  $H^+$  від метиленової групи до атома Оксигену кетонної групи утворюється енольна форма:

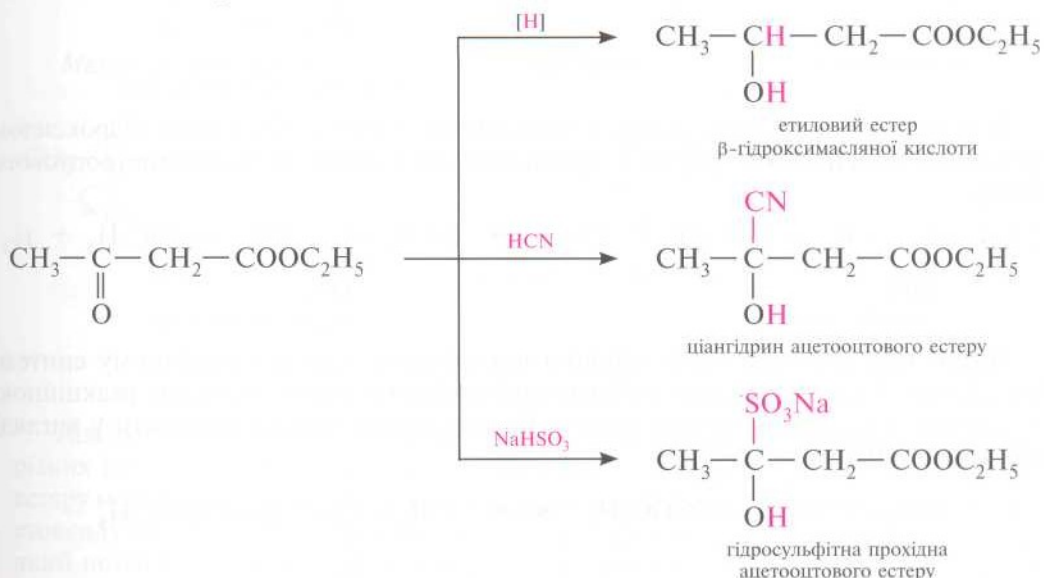


Енольна форма енергетично менш вигідна, ніж кетонна. У спиртовому розчині ацетооцтовий естер існує в рівноважній суміші, яка складається на 92,5% з кетонної і на 7,5% — з енольної форми. Такий порівняно високий вміст енольної форми пов'язаний з утворенням кон'югованої системи і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, які додатково стабілізують цю форму:

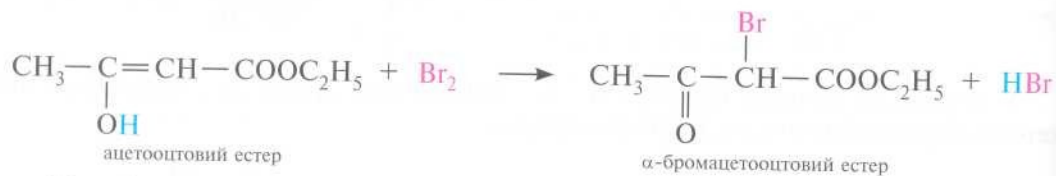


У хімічних перетвореннях ацетооцтовий естер залежно від природи реагенту поводиться як кетон або енол.

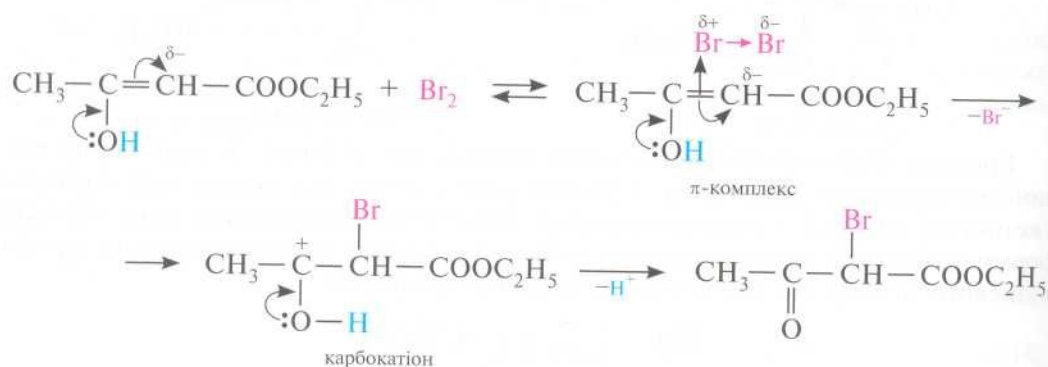
За участі кетонної форми ацетооцтовий естер піддається відновленню воднем у момент виділення, утворює ціангідрин при взаємодії з  $HCN$ , гідросульфїтну похідну — з  $NaHSO_3$ , а також вступає в інші реакції, характерні для кетонів:



Наявність енольної форми зумовлює здатність ацетооцтового естеру знебарвлювати бромну воду. Приєднання броду за місцем розриву подвійного зв'язку проходить своєрідно:

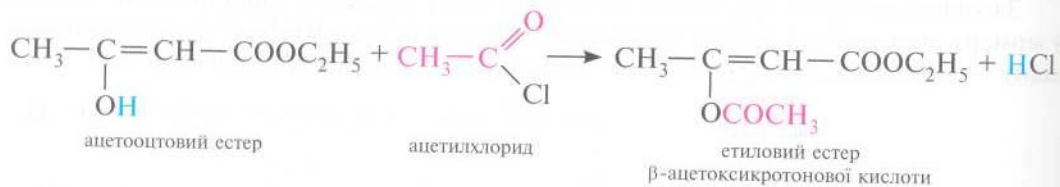


Механізм реакції:

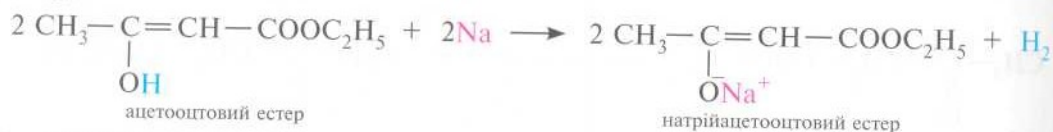


В енольній формі ацетооцтовий естер дає фіолетове забарвлення з ферум(III) хлоридом.

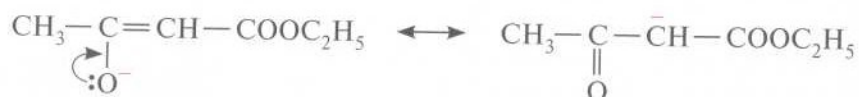
За участі енольної форми ацетооцтовий естер вступає в реакцію ацилювання. Так, при взаємодії з ацетилхлоридом у середовищі піридину утворюється О-ацетильна похідна.



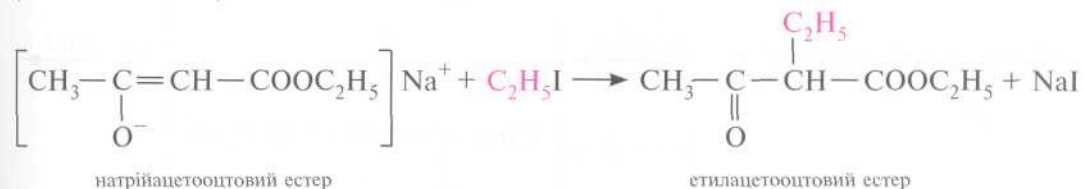
Реакція ацетооцтового естеру з металічним натрієм або натрій гідроксидом проходить по енольній формі і приводить до утворення натрійацетооцтового естеру:



Натрійацетооцтовий естер широко використовується в органічному синтезі. Він містить у своєму складі амбідентний аніон (аніон із двоєю реакційною здатністю). З погляду теорії резонансу будову аніона можна зобразити у вигляді двох граничних структур:

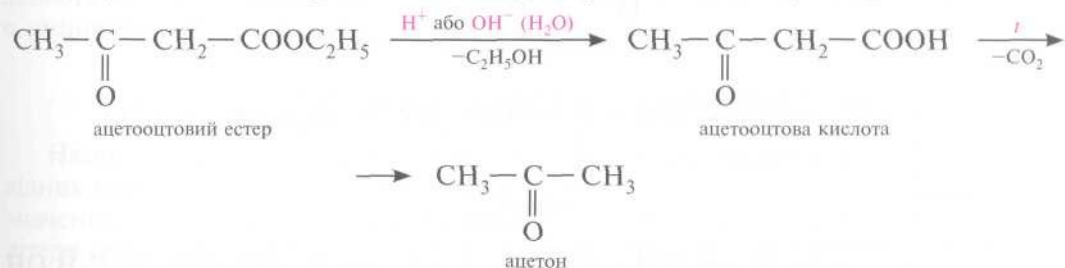


Натрійацетооцтовий естер легко реагує з галогеналканами. Алкілювання відбувається не по атому Оксигену, як можна було очікувати, а по атому Карбону (С-алкілювання):

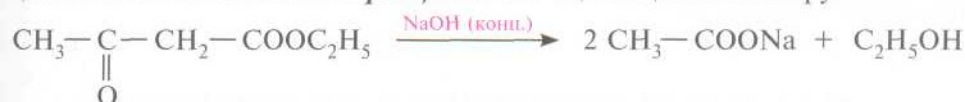


Характерна властивість ацетооцтового естеру — здатність до кетонного і кислотного розщеплення.

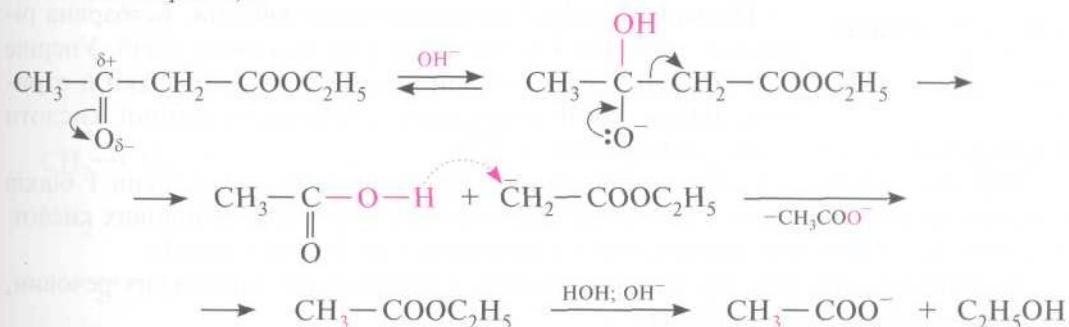
**Кетонне розщеплення** ацетооцтового естеру відбувається при нагріванні в присутності розведених розчинів кислот або лугів. У цих умовах ацетооцтовий естер гідролізується по естерній групі з утворенням етилового спирту та ацетооцтової кислоти, яка легко декарбоксилюється, утворюючи ацетон (кетон):



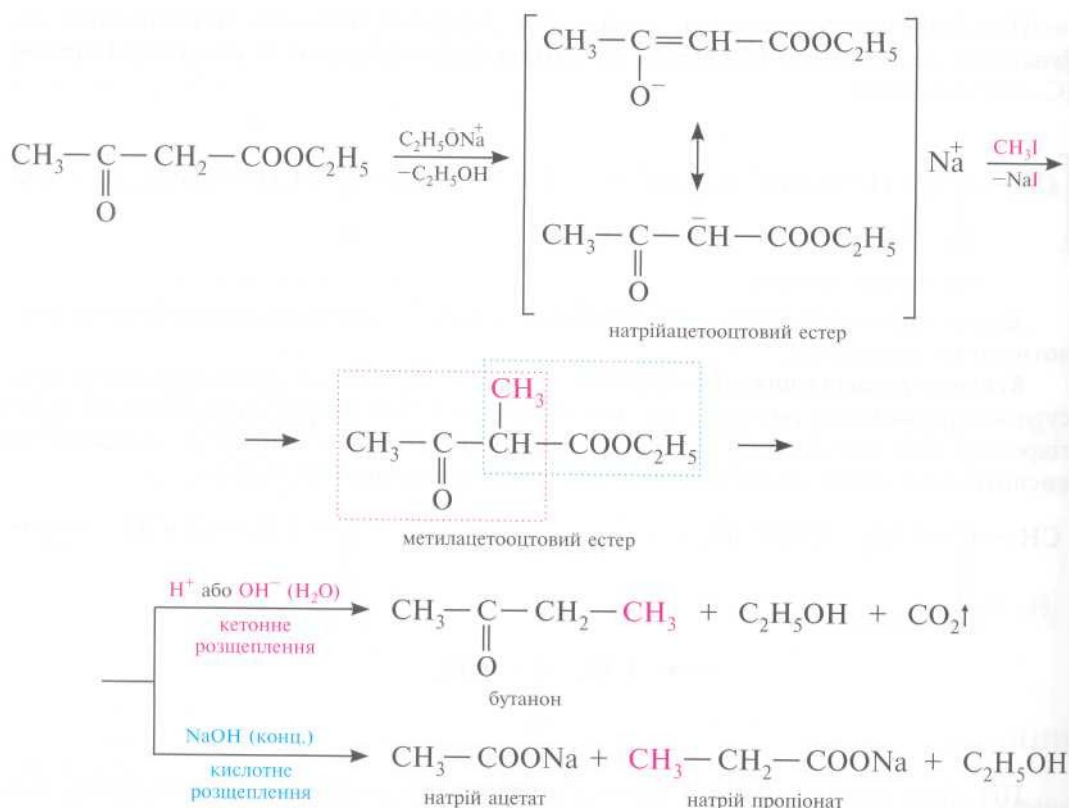
Під дією концентрованих розчинів лугів гідролітичному розщепленню піддається естерна група і вуглець-вуглецевий зв'язок С-2—С-3. Унаслідок реакції утворюється молекула етилового спирту і дві молекули солі оцтової кислоти. Ця реакція називається **кислотним розщепленням** ацетооцтового естеру:



*Механізм реакції:*

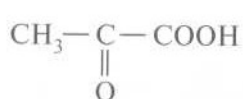


Ацетооцтовий естер використовується в органічному синтезі для добування різних кетонів і карбонових кислот. Розглянемо, наприклад, як з ацетооцтового естеру можна одержати бутанон або пропіонову кислоту. Для цього під дією натрій етоксиду ацетооцтовий естер спочатку перетворюють у натрійацетооцтовий естер, який потім алкілюють і піддають кетонному або кислотному розщепленню:



Ацетооцтовий естер широко використовується в синтезі різних гетероциклічних сполук (див. с. 555), лікарських речовин і барвників. Вживається як ароматизатор харчових продуктів.

### 27.3.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

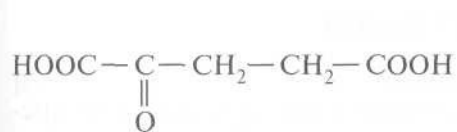


**Піровиноградна (2-оксoproпанова) кислота.** Безбарвна рідина (т. кип. 165°C), розчинна у воді, спирті, етері. Уперше була виділена піролізом виноградної кислоти, звідки й отримана назва. Нині одержують перегонкою винної кислоти в присутності калію гідросульфату (див. с. 472).

Піровиноградна кислота — проміжний продукт обміну вуглеводів і білків у живих організмах, один з основних метаболітів у циклі трикарбонових кислот. Утворюється також при кислотному і спиртовому бродінні вуглеводів.

Піровиноградну кислоту використовують у виробництві лікарських речовин, наприклад *атофану* (цинхофену).

**Щавлевооцтова (2-оксобутандіова) кислота.** Ця  $\text{HOOC}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$  кислота є одночасно  $\alpha$ - і  $\beta$ -кетокислотою. У живих організмах щавлевооцтова кислота бере участь у циклі трикарбонових кислот, де утворюється при окисненні яблучної кислоти, а надалі перетворюється в лимонну кислоту.



**α-Кетоглутарова** (2-оксопентандіова) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 115–116°C), розчиняється у воді і етанолі. Має важливе біохімічне значення, бере участь у циклі трикарбонних кислот.

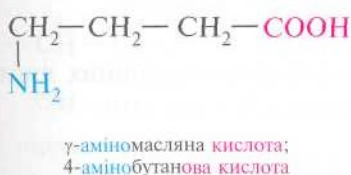
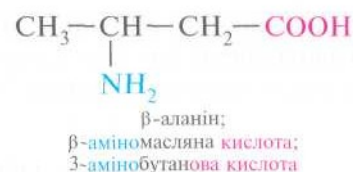
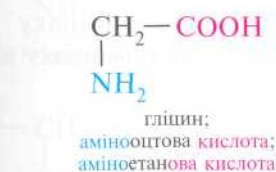
### 27.4. АМІНОКИСЛОТИ

*Амінокислотами називають похідні карбонних кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупу.*

Залежно від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, *амінокислоти* поділяють на *аліфатичні* та *ароматичні*. Аліфатичні амінокислоти за взаємним розташуванням аміногрупи і карбоксильної групи підрозділяють на α-, β-, γ- та інші амінокислоти. Найбільш розповсюджені в природі α-амінокислоти, що входять до складу білків.

#### 27.4.1. НОМЕНКЛАТУРА. ІЗОМЕРІЯ

Назви амінокислот утворюють від тривіальних або систематичних назв відповідних карбонних кислот і префікса *аміно-*. У випадку *тривіальних назв* для позначення положення аміногрупи відносно карбоксильної групи використовують літери грецького алфавіту α, β, γ і так далі; у *систематичних їх назвах* — цифрові локанти, причому починають нумерацію з атома Карбону карбоксильної групи. Для амінокислот, що входять до складу білків, найчастіше застосовують тривіальні назви (гліцин, валін тощо). Ароматичні амінокислоти бензенового ряду розглядають як похідні бензойної кислоти.

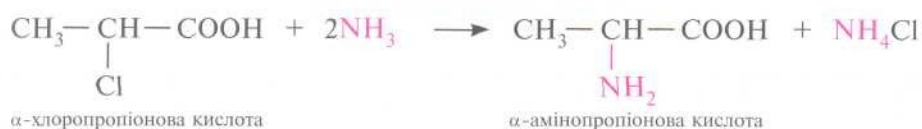


*Ізомерія амінокислот* аналогічна ізомерії гідроксикислот. Вона може зумовлюватись різною структурою вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, і різним положенням аміногрупи у вуглецевому ланцюзі (*структурна ізомерія*); для амінокислот, які містять асиметричний атом Карбону, ізомерія пов'язана з різним розміщенням замісників у просторі (*оптична ізомерія*).

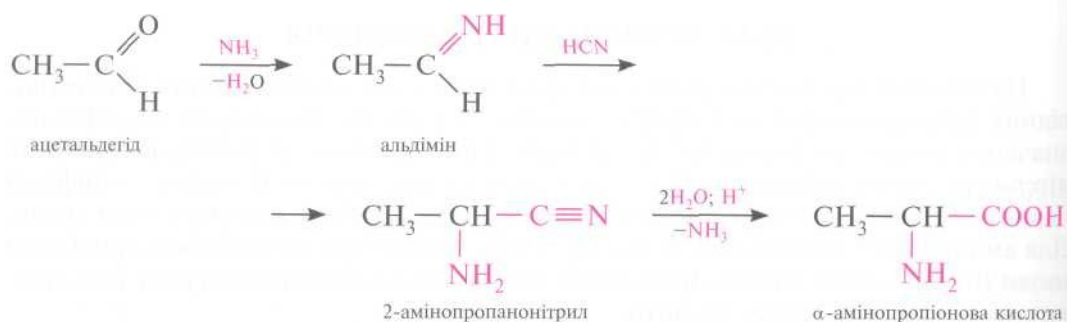
## 27.4.2. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Існують численні способи добування амінокислот.

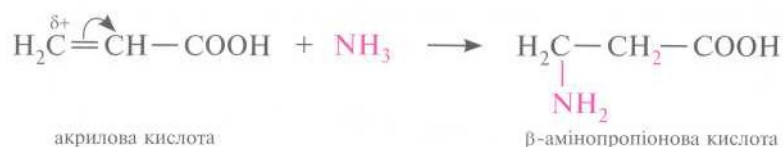
**Амоніліз галогенокарбонових кислот.** При взаємодії галогенокарбонових кислот з амоніаком атом галогену заміщується на аміногрупу. Через доступність  $\alpha$ -галогенокарбонових кислот цей метод переважно застосовують для добування  $\alpha$ -амінокислот:



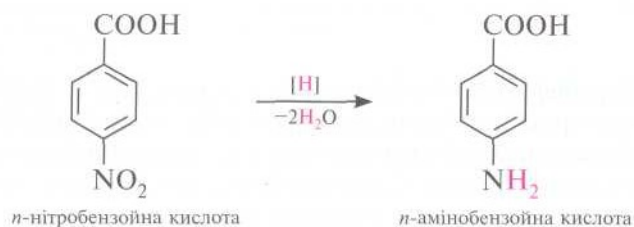
**Дія амоніаку і ціанідної кислоти на альдегіди (синтез Штреккера).** Спосіб застосовують для синтезу  $\alpha$ -амінокислот. При взаємодії альдегідів з амоніаком спочатку утворюється альдімін, який у присутності ціанідної кислоти перетворюється на  $\alpha$ -амінонітрил. Продукт легко гідролізується до кислоти:



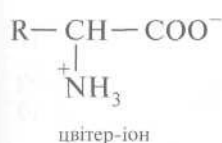
**Приєднання амоніаку до  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот.** При дії амоніаку на  $\alpha,\beta$ -ненасичені кислоти утворюються  $\beta$ -амінокислоти. Приєднання амоніаку відбувається всупереч правилу Марковникова:



**Відновлення нітробензойних кислот.** При відновленні нітробензойних кислот в умовах реакції Зініна утворюються відповідні амінобензойні кислоти:



27.4.3. ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ



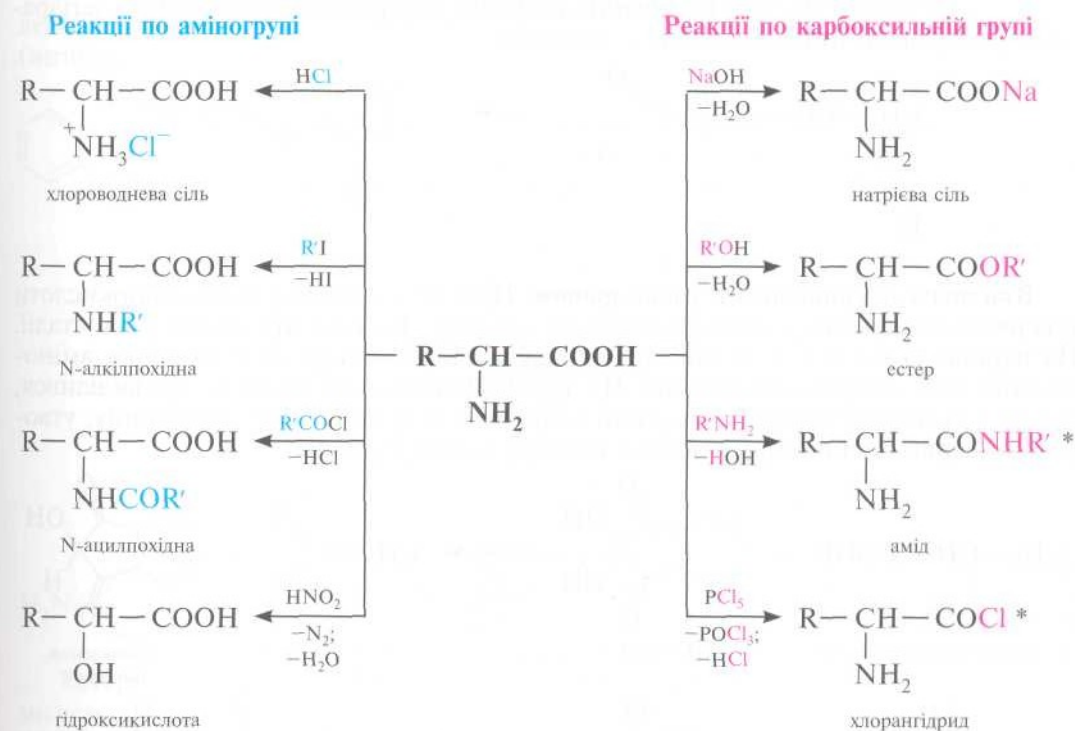
Амінокислоти — це білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, добре розчинні у воді. Унаслідок наявності в структурі кислотного центру (група —COOH) і основного центру (група —NH<sub>2</sub>) α-, β-, γ-, δ-, ε- і ω-амінокислоти кристалізуються з нейтральних водних розчинів у вигляді внутрішніх солей (цвітер-іонів).

Для аміноаренкарбоних кислот це є менш імовірним через нижчу основність аміногрупи.

У хімічному відношенні амінокислоти виявляють властивості первинних амінів і карбоних кислот. По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні карбоних кислот — солі, естери, амід, галогенангідриди.

За участі аміногрупи амінокислоти утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають у реакції алкілювання, ацилювання, реагують з нітритною кислотою, а також вступають в інші реакції, властиві первинним амінам. Амінокислоти мають *амфотерний характер*, оскільки утворюють солі як з мінеральними кислотами, так і з основами.

Деякі хімічні перетворення амінокислот зображені на схемі:

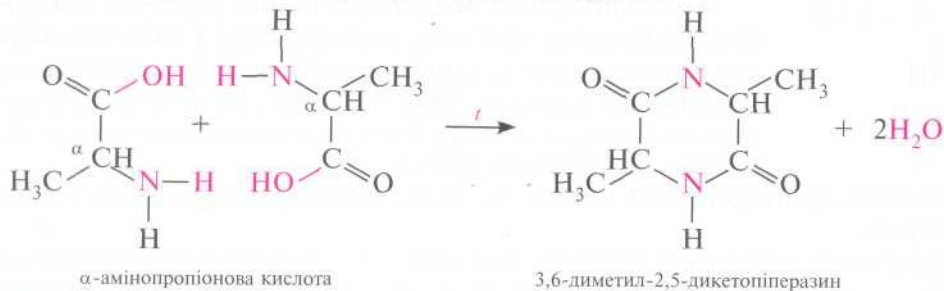


Амінокислоти мають *специфічні властивості*, обумовлені взаємним впливом карбоксильної групи та аміногрупи.

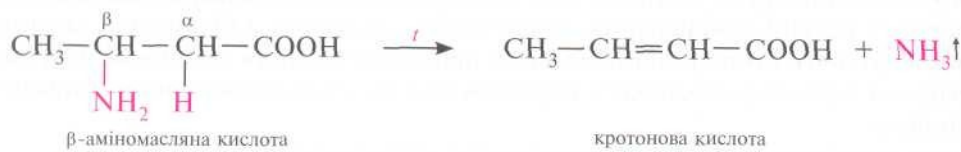
**Нагрівання амінокислот.** При нагріванні α-, β-, γ- і δ-амінокислот утворюються різні продукти.

\* Реакції проводять після попереднього захисту аміногрупи.

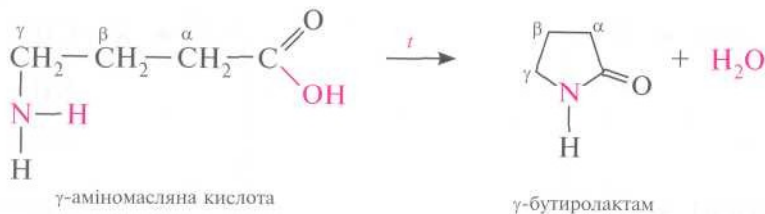
**$\alpha$ -Амінокислоти** при нагріванні зазнають міжмолекулярної дегідратації, утворюючи при цьому циклічний діамід — **дикетопіперазин**:



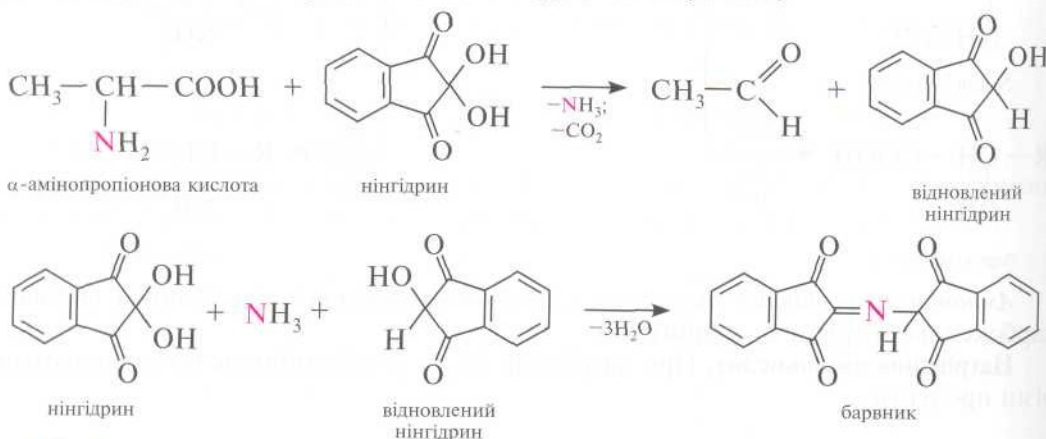
**$\beta$ -Амінокислоти** при нагріванні відщеплюють молекулу амоніаку, утворюючи  **$\alpha,\beta$ -ненасичені кислоти**:



**$\gamma$ - і  $\delta$ -Амінокислоти** при нагріванні зазнають внутрішньомолекулярної дегідратації, утворюючи циклічні аміди — **лактами**:



**Взаємодія  $\alpha$ -амінокислот з нінгідрином.** При дії нінгідрину на  $\alpha$ -амінокислоти утворюється барвник синьо-фіолетового кольору. Реакція проходить у дві стадії. На першій стадії під дією нінгідрину відбувається окисне дезамінування амінокислоти та її декарбоксилювання. На другій стадії реакції амоніак, що виділився, реагує з еквімолярними кількостями вихідного та відновленого нінгідрину, утворюючи барвник синьо-фіолетового кольору (синій Руемана):



**Нінгідринова реакція** використовується для якісного визначення  **$\alpha$ -амінокислот**.



27.4.4. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Амінооцтова** (аміноетанова) **кислота** (глікокол, гліцин). Біла кристалічна речовина (т. пл. 232—236°C з розкладанням), добре розчиняється у воді, не розчиняється в більшості органічних розчинників. У складі білків зустрічається частіше, ніж інші α-амінокислоти.

Амінооцтова кислота (*гліцин, гліцисед*) застосовується в медицині як метаболічний засіб при погіршенні пам'яті, розумовій відсталості в дітей, старечому слабоумстві, алкоголізмі тощо).

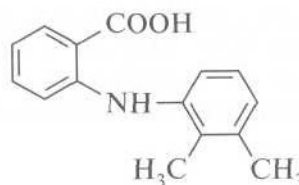
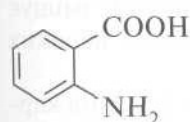
**γ-Аміномасляна** (4-амінобутанова) **кислота** (ГАМК). Біла кристалічна речовина (т. пл. 202°C), добре розчиняється у воді. ГАМК утворюється в живих організмах при декарбоксилюванні глутамінової кислоти. Є нейромедіатором, який бере участь в обмінних процесах головного мозку.

γ-Аміномасляна кислота (*аміналон*) використовується в медицині для лікування нервово-психічних захворювань, при ослабленні пам'яті, порушеннях мозкового кровообігу і т. ін. ГАМК широко використовують у синтезі лікарських препаратів (пірацетам, фенібут і т. ін.).

**ε-Амінокапронова** (6-аміногексанова) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 372°C), легко розчиняється у воді. Використовується в медицині як кровоспинний засіб (інгібітор фібринолізу).

**Антрانیлова** (*o*-амінобензойна) **кислота**. Біла кристалічна речовина (т. пл. 145°C), практично не розчиняється у воді.

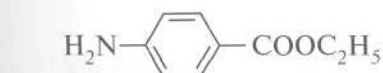
Антрانیлову кислоту використовують у виробництві барвників і лікарських засобів. На основі антрانیлової кислоти створений один з найефективніших нестероїдних протизапальних препаратів — *мефенамова кислота*.



мефенамова кислота;  
2-[(2,3-диметилфеніл)аміно]бензойна кислота

***p*-Амінобензойна кислота** (ПАБК). Біла кристалічна речовина (т. пл. 186°C), малорозчинна у воді. Входить до складу фолієвої кислоти, що відіграє роль ростового фактора для деяких мікроорганізмів.

Естери *p*-амінобензойної кислоти широко використовуються в медицині як місцевоанестезуючі засоби: *анестезин* (етилловий естер *p*-амінобензойної кислоти), *новокаїн* (β-діетиламіноетилового естеру *p*-амінобензойної кислоти гідрохлорид) і т. ін.:



анестезин;  
бензокаїн



новокаїн

### 27.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

**Хімічні методи.** Хімічні методи ідентифікації заміщених карбонових кислот зводяться до доведення наявності відповідних функціональних груп. Так, присутність карбоксильної групи можна довести за утворенням солей, естерів, амідів.

Атом галогену в галогенокарбових кислотах визначають реакцією з аргентум нітратом  $\text{AgNO}_3$  після сплавлення речовини з натрієм.

Для визначення спиртової групи в гідроксикислотах використовується реакція естерифікації або дегідратації при нагріванні.  $\alpha$ -Гідроксикислоти при нагріванні утворюють важкорозчинні у воді лактиди.  $\beta$ -Гідроксикислоти при кип'ятінні з 10%-вим розчином натрій гідроксиду утворюють ненасичені кислоти, в яких наявність подвійного зв'язку визначають відомими методами.  $\gamma$ -Гідроксикислоти легко утворюють лактони, які відновлюють літій алюмогідридом  $\text{LiAlH}_4$  до двохатомних спиртів, що легко піддаються ідентифікації.

Подібно до фенолів фенолокислоти дають з ферум(III) хлоридом фіолетове забарвлення.

Карбонільну групу в оксокислотах визначають за її здатністю утворювати нерозчинні кристалічні осади з гідроксиламіном, гідразинами, семікарбазидом і тіосемікарбазидом.

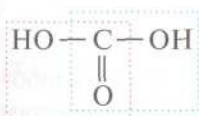
Для ідентифікації  $\alpha$ -амінокислот використовують нінгідринову реакцію.

**Фізичні методи.** Уведення галогену в  $\alpha$ -положення карбонової кислоти зміщує смугу валентних коливань карбонільної групи в ІЧ-спектрі вбік більш високих частот на  $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ .

Через утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку поглинання карбонільної групи в  $\alpha$ -гідроксикислотах зміщено вбік низьких частот.

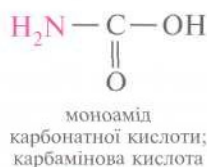
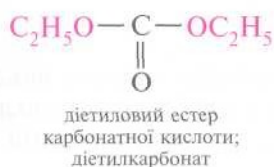
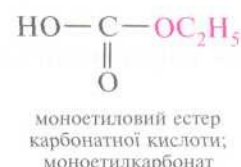
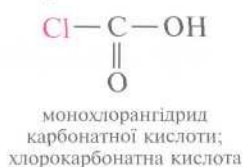
Оскільки  $\alpha$ -амінокислоти існують у вигляді внутрішніх солей, для них у ІЧ-спектрах характерна широка сильна смуга  $\nu_{\text{NH}_3^+}^{as}$  в ділянці  $3100\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ , а також слабка смуга  $\nu_{\text{NH}_3^+}^s$  при  $1550\text{--}1485\text{ см}^{-1}$ . Карбоксилат-аніон має сильну смугу поглинання в ділянці  $1590\text{ см}^{-1}$  і слабку — при  $1400\text{ см}^{-1}$ . Ці смуги пов'язані з асиметричними і симетричними валентними коливаннями зв'язку  $\text{C—O}$ .

## ПОХІДНІ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ



**Карбонатна (вугільна) кислота** — нестійка сполука, яка легко розкладається на карбон(IV) оксид і воду. Формально карбонатну кислоту можна розглядати як двоосновну карбонову кислоту.

Карбонатна кислота як двоосновна утворює два ряди функціональних похідних — *неповні* і *повні галогенангідриди*, *естери*, *аміди*, а також *змішані функціональні похідні* — естери хлорокарбонатної кислоти, естери карбамінової кислоти (уретани) тощо.



## 28.1. ХЛОРАНГІДРИДИ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

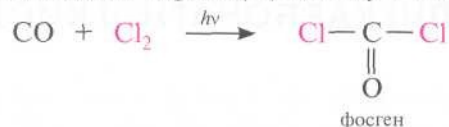
Теоретично для карбонатної, як двоосновної кислоти, можна припустити існування двох типів хлорангідридів — неповного (монохлорангідриду) і повного (дихлорангідриду). Монохлорангідрид отримав назву «хлорокарбонатна (хлоровугільна, хлоромурашина) кислота», а дихлорангідрид — «фосген»:



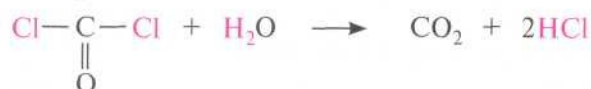
Хлорокарбонатна кислота у вільному стані не існує. У момент утворення вона розпадається на карбон(IV) оксид і хлороводень. Однак естери хлорокарбонатної кислоти — досить стійкі сполуки.

Дихлорангідрид карбонатної кислоти (фосген) за звичайних умов є газоподібною речовиною з запахом прілого сіна. Важчий за повітря в 3–4 рази, малорозчинний у воді. Фосген дуже отруйний. При вдиханні викликає набряк легень. У Першу світову війну використовувався як бойова отруйна речовина.

Добувають фосген взаємодією карбон(II) оксиду з хлором на світлі:



У хімічному відношенні фосген виявляє властивості галогенангідридів карбонних кислот. Так, у присутності води фосген повільно гідролізується з утворенням карбон(IV) оксиду і хлороводню:



З еквімолярними кількостями спиртів фосген утворює естери хлорокарбонатної кислоти:

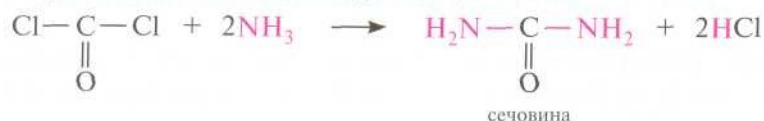


Естери хлорокарбонатної кислоти — це рідини з удушливим запахом, викликають сльозотечу. Вони містять у своїй структурі рухливий атом Хлору, що дозволяє широко використовувати їх в органічному синтезі. У хімічному відношенні вони виявляють властивості галогенангідридів і естерів.

У присутності надлишку спирту або алкоголю фосген утворює повний естер карбонатної кислоти:



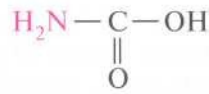
При дії на фосген амоніаку атоми Хлору заміщаються на аміногрупи і утворюється діамід карбонатної кислоти — *карбамід (сечовина)*:



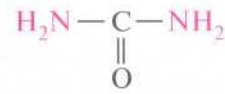
У промисловості фосген використовується в синтезі лікарських засобів, а також для виробництва барвників, пластмас тощо.

## 28.2. АМІДИ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Карбонатній кислоті відповідають два аміди — неповний (моноамід) і повний (діамід). Неповний амід називається *карбаміновою кислотою*, а повний — *сечовиною*, або *карбамідом*.



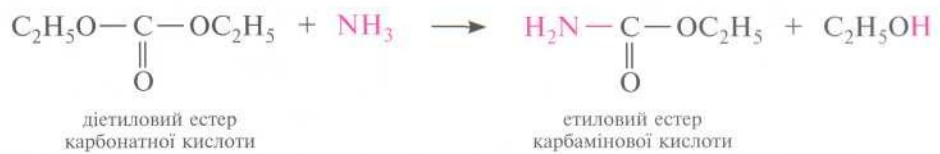
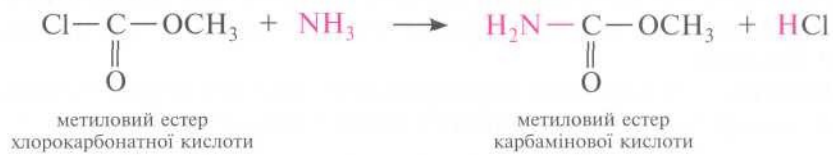
карбаїмова кислота

сечовина;  
карбаїд

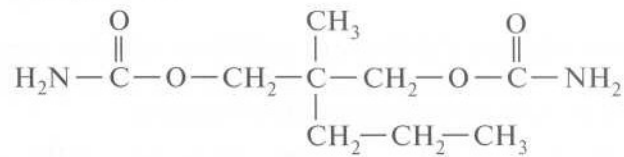
Карбаїмова кислота у вільному стані не відома, однак її солі та естери — досить стійкі сполуки.

Естери карбаїмової кислоти називають *уретанами*.

Уретани добувають дією амоніаку на естери хлорокарбонатної кислоти або діестери карбонатної кислоти:

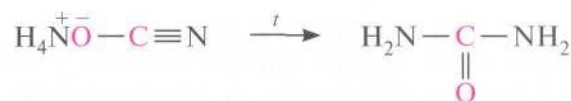


*Уретани* — безбарвні кристалічні речовини, що виявляють властивості амідів і естерів. У пошуках центральних міорелаксантів був синтезований мепротан (мепробамат), який прийнято вважати родоначальником малих транквілізаторів. Має снотворну і транквілізуючу дії.

мепротан;  
мепробамат;  
2-метил-2-пропіл-1,3-пропандіол дикарбамат

Значний інтерес становить діамід карбонатної кислоти — *сечовина*. Це кінцевий продукт розпаду білків, міститься в сечі людини (близько 2%), звідки і була вперше виділена.

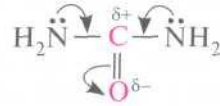
Синтетично добута 1828 року німецьким хіміком Фрідріхом Велером при випарюванні водного розчину амоній ціанату, який за цих умов піддається ізомеризації:



У промисловості сечовину добувають у великих кількостях взаємодією амоніаку з карбон(IV) оксидом:

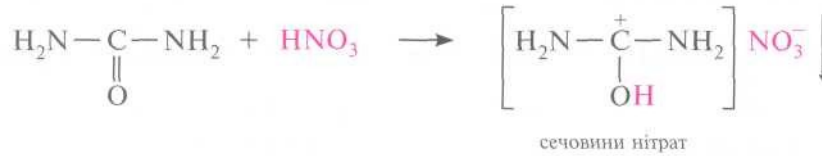


*Сечовина* — біла кристалічна речовина (т. пл. 133°C), добре розчиняється у воді. У хімічному відношенні виявляє властивості амідів. Проте на відміну від амідів аліфатичних і ароматичних карбонових кислот у сечовини більш виражені нуклеофільні та оснóвні властивості. Це пов'язано з тим, що в її молекулі при карбонільній групі розташовані дві аміногрупи:

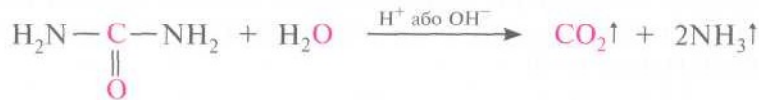


Унаслідок кон'югації неподілених пар електронів атомів Нітрогену аміногруп з  $\pi$ -елекtrонами кратного зв'язку (+M-ефект) оснóвним центром у молекулі сечовини є атом Оксигену.

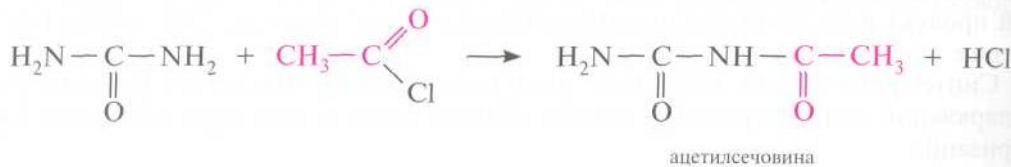
Із сильними кислотами сечовина утворює солі. Так, при дії на сечовину нітратної кислоти утворюється малорозчинний у воді сечовини нітрат:



У водних розчинах кислот або лугів при нагріванні сечовина легко гідролізується з утворенням карбон(IV) оксиду та амоніаку:

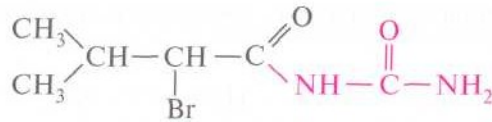


Виявляючи нуклеофільні властивості, сечовина вступає в реакції з електрофільними реагентами — галогеналканами і галогенангідридами карбонових кислот, утворюючи відповідно алкілсечовини та ацилсечовини:



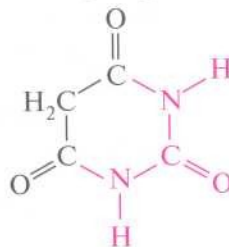
N-Ацильні похідні сечовини називають *уреїдами*.

Уреїди деяких карбонових кислот використовують у медицині. Так, уреїд  $\alpha$ -бромізовалеріанової кислоти (*бромізовал*) застосовується як снодійний засіб:



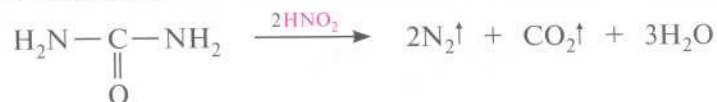
бромізовал

Дикарбонові кислоти можуть утворювати із сечовиною циклічні уреїди. Важливе значення має циклічний уреїд маленової кислоти — *барбітурова кислота*, структура якої взята за основу ряду лікарських препаратів — *барбітуратів* (див. с. 598):



барбітурова кислота

Під дією нітритної кислоти сечовина розкладається з виділенням азоту, карбон(IV) оксиду і води. Ця реакція була відкрита 1875 року російським композитором і хіміком-органіком Олександром Порфирійовичем Бородиним і може використовуватися для кількісного визначення сечовини вимірюванням об'єму азоту, який виділився:

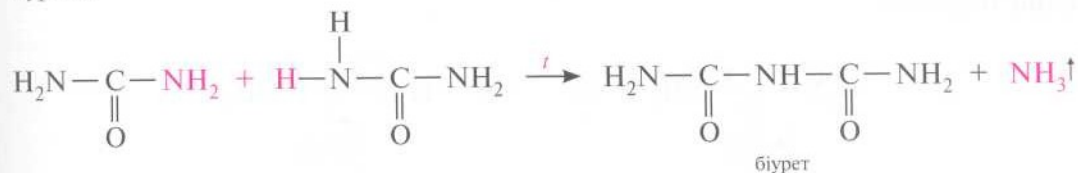


Аналогічно перебігає реакція сечовини з водними розчинами гіпобромітів:



Ця реакція, як і попередня, може також використовуватись для кількісного визначення сечовини.

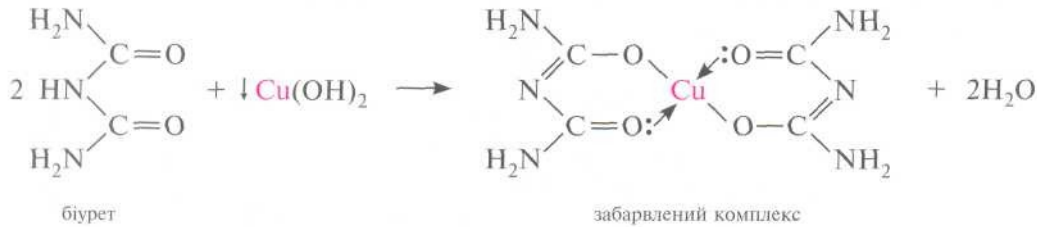
При повільному нагріванні кристалічної сечовини до 150–160 °С утворюється *біурет*:



Як побічний продукт реакції утворюється ізоціанова кислота, яка піддається полімеризації, утворюючи ціанурову кислоту:



Біурет утворює з іонами Купруму(II) у лужному середовищі комплекс червоно-фіолетового кольору (*біуретова реакція*):



Реакція використовується для якісного виявлення сечовини і білків, що, як і біурет, містять у своєму складі групу  $-\text{CO}-\text{NH}-$ .

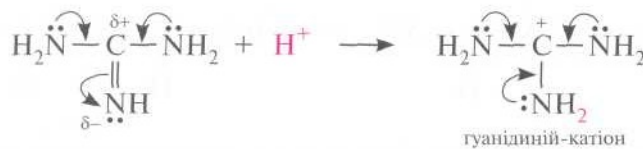
Структура N-гідроксисечовини  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{OH}$  покладена в основу ряду препаратів протипухлинної дії (*гідроксикарбамід, гідреа, гідроксиуреа* тощо).

Важливою похідною сечовини є *іміносечовина*, яка отримала назву «*гуанідин*»:

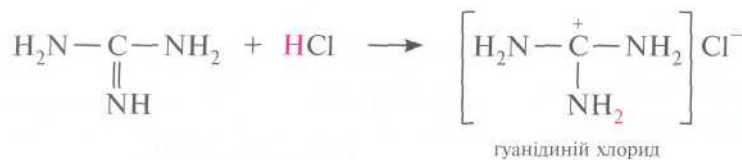


*Гуанідин* — біла кристалічна речовина, що розпливається на повітрі (т. пл.  $50^\circ\text{C}$ ).

Гуанідин є сильною однокислотою основою, зрівняною за силою ( $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 13,5$ ) з натрій гідроксидом. Центром основності молекули є атом Нітрогену іміногрупи. Висока основність гуанідину пов'язана з утворенням при протонуванні стійкого катіона гуанідинію, в якому позитивний заряд делокалізований між трьома атомами Нітрогену:



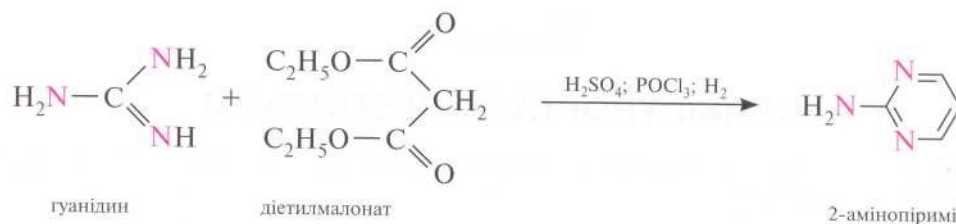
З кислотами гуанідин утворює солі, стійкі до гідролізу.



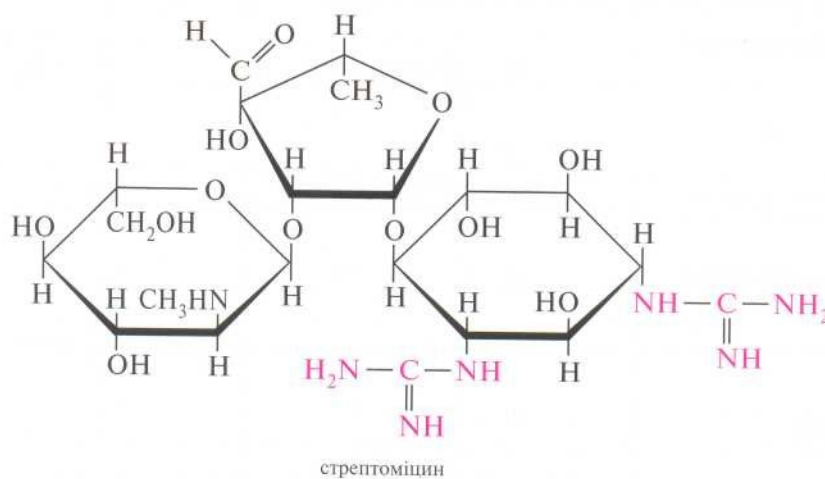
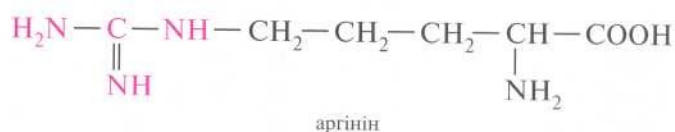
Як і сечовина, гуанідин легко вступає в реакції алкілювання з галогеналканами та ацилювання з естерами карбонових кислот.

При конденсації з біфункціональними сполуками (діестерами, дикетонами) гуанідин утворює гетероциклічні сполуки:





Залишок гуанідину є структурним фрагментом нуклеїнової основи *гуаніну*, міститься в структурі амінокислоти *аргініну*, антибіотика *стрептоміцину* тощо:



## Глава 29

### СУЛЬФУРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

*Органічні сполуки, що містять у молекулі зв'язок C—S, називають сульфурорганічними сполуками.*

Залежно від природи функціональної групи сульфурорганічні сполуки поділяють на такі класи (табл. 29.1).

Таблиця 29.1

Класи деяких сульфурорганічних сполук

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група
Тіоли	$R-SH$	$-SH$
Сульфіди	$R-S-R'$	$-S-$
Дисульфіди	$R-S-S-R'$	$-S-S-$
Сульфіннові кислоти	$R-\overset{O}{\parallel}S-OH$	$-\overset{O}{\parallel}S-OH$
Сульфоксиди	$R-\overset{O}{\parallel}S-R'$	$-\overset{O}{\parallel}S-$
Сульфенові кислоти	$R-S-OH$	$-S-OH$
Сульфонові кислоти (сульфонокислоти)	$R-\overset{O}{\parallel}S(=O)-OH$	$-\overset{O}{\parallel}S(=O)-OH$
Сульфони	$R-\overset{O}{\parallel}S(=O)-R'$	$-\overset{O}{\parallel}S(=O)-$
Тіоальдегіди (тіалі)	$R-C\begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{matrix}$	$-C\begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{matrix}$
Тіокетони (тіони)	$R-C\begin{matrix} \parallel S \\ -R' \end{matrix}$	$-C\begin{matrix} \parallel S \\ - \end{matrix}$
Тіокислоти:		
S-кислота	$R-C\begin{matrix} \parallel O \\ \searrow SH \end{matrix}$	$-C\begin{matrix} \parallel O \\ \searrow SH \end{matrix}$
O-кислота	$R-C\begin{matrix} \parallel S \\ \searrow OH \end{matrix}$	$-C\begin{matrix} \parallel S \\ \searrow OH \end{matrix}$
Дитіокарбоніві кислоти	$R-C\begin{matrix} \parallel S \\ \searrow SH \end{matrix}$	$-C\begin{matrix} \parallel S \\ \searrow SH \end{matrix}$

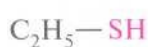
У цій главі розглядаються тіоли, сульфіди, сульфонокислоти.

## 29.1. ТІОЛИ

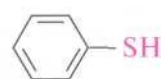
**Тіолами** називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені меркаптогрупою —SH.

Меркаптогрупу ще називають *тіольною*, або *сульфгідрильною групою*. Тіоли можна також розглядати як тіоаналоги гідроксильних похідних вуглеводнів, у молекулах яких атом Оксигену групи —OH замінений на атом Сульфуру. Для сполук цього класу використовують ще назву «меркаптани».

Тіоли, в яких меркаптогрупа зв'язана з аліфатичним радикалом, називають **тіо-спиртами**, а з ароматичним радикалом — **тіофенолами**:

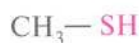
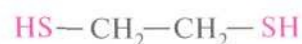


тіоспирт

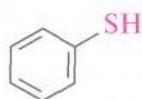
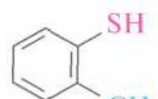


тіофенол

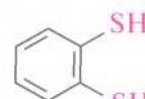
Номенклатура тіолів аналогічна номенклатурі гідроксильних похідних з тією лише різницею, що замість суфікса *-ол* використовується суфікс *-тіол* або замість префікса *гідрокси-* застосовується префікс *меркапто-*:

метантіол;  
метилмеркаптаннатрій етантіолят;  
натрій етилмеркаптит

1,2-етандітіол

тіофенол;  
меркаптобензен

2-метилтіофенол



1,2-димеркаптобензен

Тіоли, за винятком метантіолу,— рідкі або тверді речовини. Як правило, їхні температури плавлення і кипіння нижчі від гідроксиданалогів, що пов'язано з меншою електронегативністю атома Сульфуру порівняно з атомом Оксигену і відповідно до цього меншою схильністю до утворення водневих зв'язків. Через це тіоли порівняно зі спиртами та фенолами гірше розчиняються у воді. Здебільшого меркаптани отруйні і мають надзвичайно неприємний запах.

## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Взаємодія галогеналканів з гідросульфідами лужних металів.** При дії на первинні і вторинні галогеналкани калій або натрій гідросульфід утворюються тіоспирти. Реакція перебігає за механізмом  $S_N$  (див. с. 252):

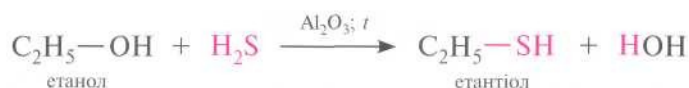


хлоретан

етантіол

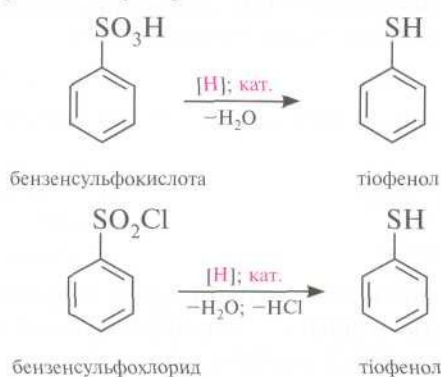
Реакція неможлива з третинними галогеналканами, тому що в цьому разі переважає процес елімінування.

**Взаємодія спиртів із гідросульфідом.** При обробці спиртів гідросульфідом (сірководнем) у присутності каталізатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурі 350—400°C утворюються тіоспирти:



У реакцію вступають лише первинні спирти.

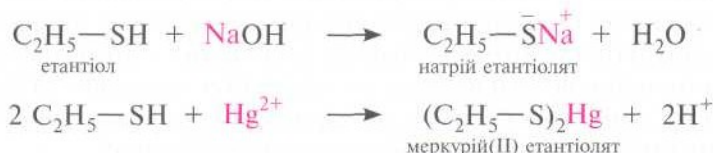
**Відновлення аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів.** При відновленні аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів утворюються тіофеноли. Як відновник використовують цинк у розчині сульфатної кислоти або літій алюмогідрид  $\text{LiAlH}_4$ :



#### ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

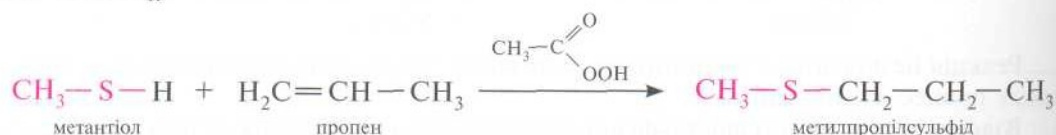
За хімічними властивостями тіоли багато в чому подібні до гідроксильних похідних вуглеводнів. Особливості їхньої хімічної поведінки зумовлені зменшенням міцності зв'язку  $\text{S—H}$  порівняно зі зв'язком  $\text{O—H}$  у спиртах і фенолах. Саме тому тіоли мають більш виражені кислотні властивості, ніж відповідні їм гідроксианалоги (див. с. 92). Реакції тіолів переважно зумовлені іонізацією зв'язку  $\text{S—H}$  і нуклеофільними властивостями атома Сульфуру.

**Утворення тіолятів (меркаптидів).** Тіоли, як більш сильні кислоти, ніж аналогічні  $\text{OH}$ -кислоти, легко утворюють солі — *тіоляти (меркаптиди)* не тільки з лужними металами, але також і з іонами важких металів:

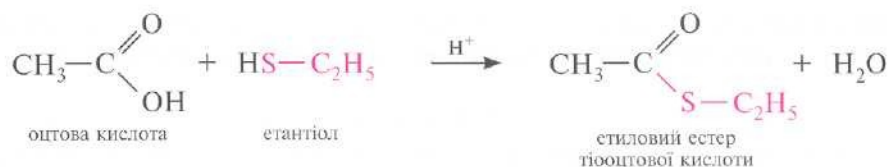


На цій властивості тіолів ґрунтується їхнє застосування в медицині як *антидоти при отруєнні важкими металами*.

**Взаємодія тіолів з алкенами.** У присутності пероксидів або під дією УФ-випромінювання тіоли приєднуються до алкенів за місцем розриву подвійного зв'язку з орієнтацією всупереч правилу Марковникова. Реакція перебігає за механізмом  $A_R$ :



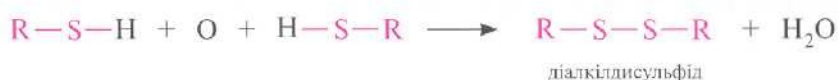
**Ацилювання тіолів.** Реакція тіолів з карбоновими кислотами каталізується сильними кислотами і приводить до утворення тіоестерів карбонових кислот:



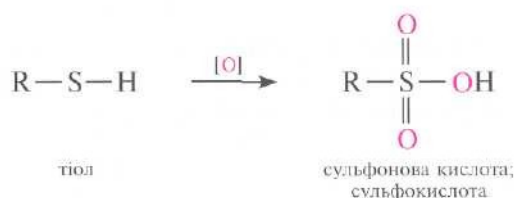
Ця реакція аналогічна реакції естерифікації карбонових кислот і спиртів (див. с. 411).

**Окиснення тіолів.** На відміну від спиртів, тіоли окиснюються не по атому Карбону, а по атому Сульфуру. Утворення продуктів реакції залежить від умов окиснення.

При окисненні тіолів у м'яких умовах ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  тощо) утворюються діалкілдисульфіди:



При окисненні тіолів сильними окисниками ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  або  $\text{HOI}$ ) утворюються сульфокислоти:



#### ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Метантиол** (метилмеркаптан)  $\text{CH}_3-\text{SH}$ . Безбарвний газ з неприємним запахом, розчинний у воді, спирті, етері (т. кип.  $5,95^\circ\text{C}$ ). Добувають взаємодією метанолу із гідросульфідом у паровій фазі в присутності каталізатора.

Використовують у виробництві лікарського препарату *метіоніну*, як одорант для палива, у тому числі побутового газу (поріг запаху  $2,1 \cdot 10^{-8}$  мг/л).

**Тіофенол** (фенілмеркаптан)  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$ . Безбарвна рідина з неприємним запахом, нерозчинна у воді, легкокорозивна в органічних розчинниках (т. кип.  $169^\circ\text{C}$ ). Здобувають при відновленні бензолсульфохлориду цинком у сульфатній кислоті.

Використовують у виробництві інсектицидів; як компонент віддушок у харчовій промисловості і парфумерії.

Ряд сполук, що містять у своєму складі меркаптогрупу, застосовують у медичній практиці: *мерказоліл* (див. с. 560), *меркаптопурин* (с. 608) і т. ін.

## 29.2. СУЛЬФІДИ

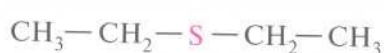
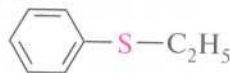
*Сульфідни (тіоетери) можна розглядати як похідні гідросульфїду  $\text{H}_2\text{S}$ , у молекулі якого два атоми Гїдрогену замїщенї вуглеводневими радикалами.*

Сульфїди є аналогами етерїв.

Загальна формула сульфїдїв  $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ .

Назви сульфідів за *радикало-функціональною номенклатурою* зазвичай утворюють від назв вуглеводневих радикалів R і R' (за алфавітним порядком) і слова *сульфід*.

За *замісничовою номенклатурою IUPAC* сульфідів розглядають як похідні вуглеводнів, в яких один з атомів Гідрогену заміщений *R-міо*групою. За родоначальну структуру обирають складніший за будовою радикал.

діетилсульфід;  
етилтіостанетилфенілсульфід;  
етилтіобензен

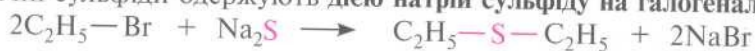
## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

**Алкилювання тіолятів.** Цей метод аналогічний синтезу етерів за Вільямсоном:



етилметилсульфід

Симетричні сульфідів одержують дією натрій сульфідів на галогеналкани:



діетилсульфід

**Взаємодія сульфур галогенідів з ароматами.** Для добування діарилсульфідів використовують реакцію електрофільного заміщення в ароматах. Як електрофільний реагент використовують сульфур галогенідів в присутності кислот Льюїса:



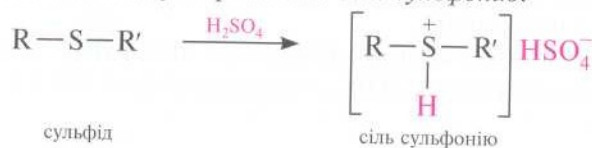
дифенілсульфід

Сульфідів — це безбарвні речовини з неприємним запахом. Вони практично не розчиняються у воді.

## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сульфідів за своїми хімічними властивостями дуже нагадують етери. Проте для них характерні особливості, пов'язані з більшою поляризованістю атома Сульфуру порівняно з атомом Оксигену.

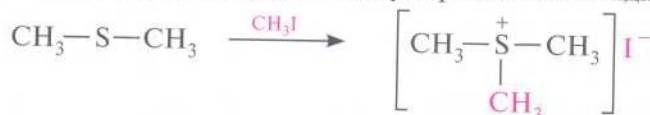
**Утворення солей сульфонію.** Сульфідів, як і етери, є слабкими основами. Вони здатні протонуватися в кислому середовищі. При взаємодії сульфідів з концентрованою сульфатною кислотою утворюються *солі сульфонію*:



сульфід

сіль сульфонію

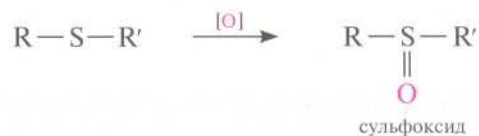
**Алкилювання сульфідів.** Сульфідів порівняно легко реагують з галогеналканами з утворенням достатньо стабільних триалкілсульфоній галогенідів:



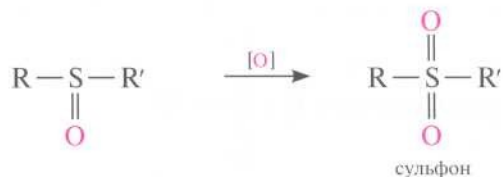
диметилсульфід

триметилсульфоній йодид

**Окиснення сульфідів.** Продукти окиснення сульфідів залежно від природи окисників і умов реакції можуть бути різними. Так, при окисненні сульфідів йодидною кислотою при 0°C утворюються *сульфоксиди*:



Подальше окиснення сульфоксидів приводить до утворення *сульфонів*:



**Взаємодія сульфідів із солями важких металів** відбувається легко і приводить до утворення комплексів:



Ця особливість дозволяє використовувати деякі сульфідів як *антидоти при отруєнні солями важких металів*. Реакція також застосовується в аналізі для ідентифікації сульфідів.

#### ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**Диметилсульфід**  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ . Безбарвна летка рідина з неприємним запахом (т. кип. 38°C). Синтезують з метанолу і сірководню в присутності каталізатора.

Використовують для виробництва диметилсульфоксиду.

**Іприт** ( $\beta, \beta'$ -дихлородіетилсульфід)  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Безбарвна кристалічна речовина (т. кип. 157°C), важкорозчинна у воді, добре — в органічних розчинниках. Технічний іприт — бурувата рідина з запахом гірчиці. Надзвичайно отруйний.

Іприт — бойова отруйна речовина (БОР) шкірно-нарівної та загальноотруйної дії, протиплазматична отрута. Як БОР був уперше використаний Німеччиною 1917 року біля бельгійського міста Іпр (звідси і назва «іприт») проти англо-французьких військ. Смертельна концентрація іприту при потрапленні на шкіру 70 мг/кг. Для захисту використовують протигаз і спецодяг, а для дегазації — хлоруючі та окиснюючі агенти.

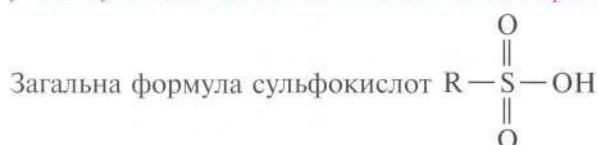
**Діафенілсульфон** (4,4'-діамінодіфенілсульфон). Використовується в медицині як лікарський препарат для лікування лепри (прокази).

**Димексид** (диметилсульфоксид, ДМСО)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}^-$ . Безбарвна рідина (т. кип. 189°C). Органічний розчинник, який широко застосовують в органічному синтезі, промисловості. Використовується як лікарський препарат з протизапальними, знеболюючими і антимікробними властивостями, переважно для зовнішнього вживання (примочки, мазі, розчини тощо).

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  **Цистамін дигідрохлорид**  
 [бис-(β-аміноетил)дисульфід дигідрохлорид]. Використовується як лікарський препарат для профілактики променевої хвороби.

### 29.3. СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ (СУЛЬФОКИСЛОТИ)

*Сульфонowymi кислотами (сульфо кислотами) називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені сульфогрупою  $-\text{SO}_3\text{H}$ .*



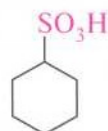
#### КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА

Сульфононі кислоти класифікують залежно від природи вуглеводневого радикала на *аліфатичні, аліциклическі, ароматичні* тощо.

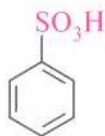
За *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви сульфо кислот утворюють від назв відповідного вуглеводню, до якого додають суфікс *-сульфонова кислота* або *-сульфо кислота*.



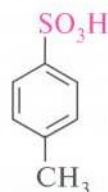
метансульфонова кислота;  
метансульфо кислота



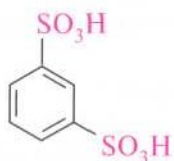
циклогексансульфонова кислота;  
циклогексансульфо кислота



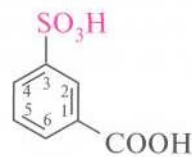
бензенсульфонова кислота;  
бензенсульфо кислота



*p*-толуенсульфонова кислота;  
*p*-толуенсульфо кислота;  
*p*-толілсульфо кислота



1,3-бензендисульфонова кислота;  
1,3-бензендисульфо кислота;  
*m*-бензендисульфо кислота



3-сульфобензойна кислота;  
*m*-сульфобензойна кислота

Якщо в складі гетерофункціональної сполуки сульфогрупа не є старшою, то її відображають у назві за допомогою префікса *сульфо-*.

Сульфо кислоты — кристалічні речовини, розчинні у воді. Гігроскопічні.

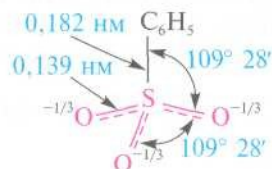




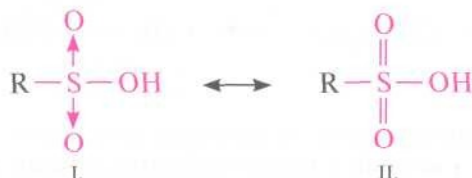
Сульфування ароматичних вуглеводнів (див. с. 200, 219, 224) — найкращий спосіб добування аренсульфокислот.

#### БУДОВА СУЛЬФОГРУПИ

Сульфогрупа  $\text{—SO}_3\text{H}$  має тетраедричну будову. В аніонах сульфонових кислот негативний заряд делокалізований між трьома атомами Оксигену.



За октетною теорією атом Сульфуру в сульфогрупі утворює два ковалентні і два семіполярні зв'язки (структура I). Однак використовується і структура II, тому що в атома Сульфуру є вільні  $3d$ -орбіталі, на яких можуть розташовуватися додаткові електрони інших атомів, у тому числі й атома Оксигену. Як наслідок цього утворюються зв'язки  $\overset{\delta+}{\text{S}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ .



Справжня будова сульфогрупи відповідає проміжному стану між граничними структурами I і II.

#### ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сульфогрупа чинить на вуглеводневий радикал сильну електроакцепторну дію ( $-I$ -,  $-M$ -ефекти). Унаслідок значної електронегативності атома Сульфуру зв'язок  $\text{C—S}$  сильно полярний.

Для сульфокислот характерні такі групи реакцій:

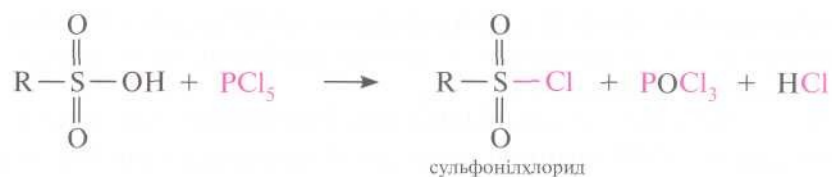
- реакції за участі сульфогрупи (утворення солей, галогенангідридів, амідів, естерів);
- нуклеофільне заміщення сульфогрупи ( $S_N$ );
- електрофільне заміщення ( $S_E$ ) по ароматичному ядру.

**Реакції за участі сульфогрупи. Кислотні властивості.** Сульфові кислоти виявляють кислотні властивості, які за силою можна порівнювати з властивостями мінеральних кислот. Значення  $pK_a$  сульфонових кислот змінюються в тому ж інтервалі, що і значення  $pK_a$  сильних мінеральних кислот ( $-5,0 \dots -8,0$ ).

Сульфокислоти утворюють солі (сульфонати) з лужними, лужноземельними металами, їх оксидами та гідроксидами.



При взаємодії сульфокислот з галогенуючими реагентами ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  тощо) утворюються сульфонілхлориди:



Для добування аренсульфонілхлоридів також використовують хлорсульфонову кислоту.

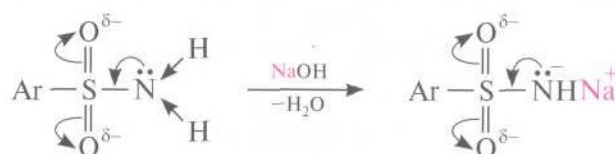


Ароматичні сульфонілхлориди порівняно з аліфатичними менш активні. Сульфонілхлориди широко використовують в органічному синтезі амідів, естерів тощо.

Сульфонаміди та їх похідні одержують при взаємодії сульфонілхлоридів з амоніаком або амінами.

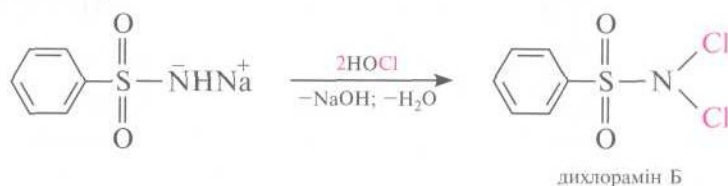


Ароматичні сульфонаміди виявляють *слабкі кислотні властивості* і розчинні в лугах.

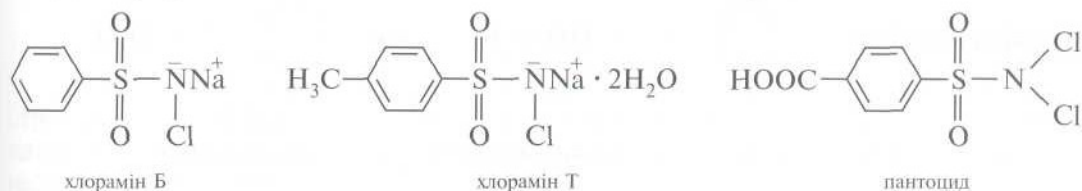


Сульфонамід-аніон, що утворюється, виявляє нуклеофільні властивості.

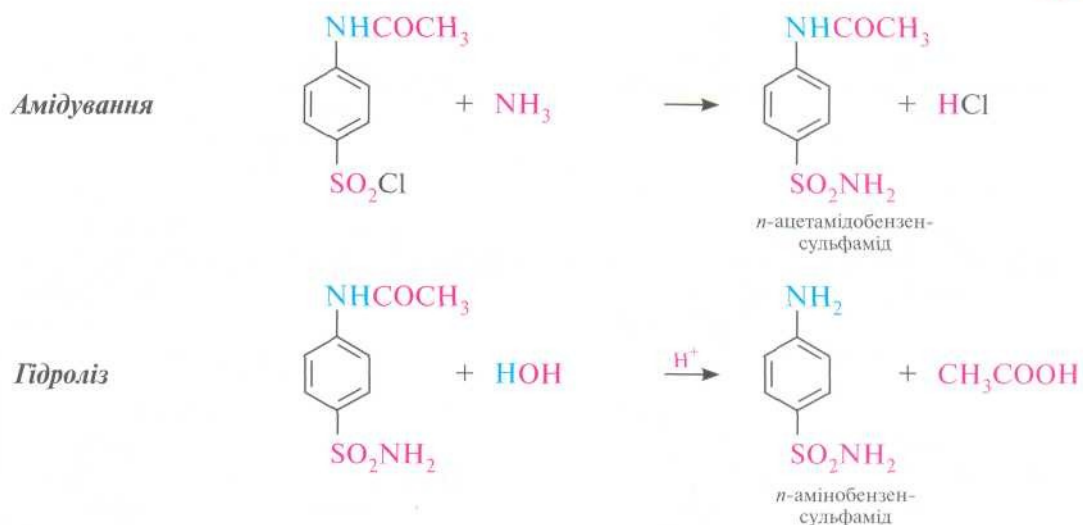
При хлоруванні натрій бензенсульфонаміду одержують бензенсульфондихлорамід (*дихлорамін Б*), який є сильним окисником і використовується для дезінфекції і дегазації отруйних речовин.



Дезінфікуючі властивості виявляють також і інші *хлораміни*.





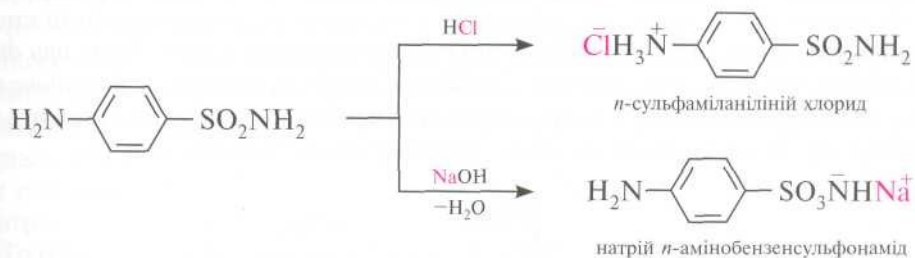


Для захисту аміногрупи від побічних реакцій, що відбуваються при сульфохлоруванні, попередньо анілін ацилюють. Як ацилюючий реагент найчастіше використовують оцтовий ангідрид. Ацетанлід, який утворюється, потім піддають сульфохлоруванню.

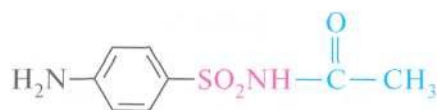
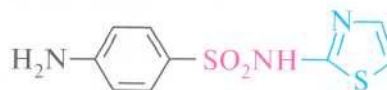
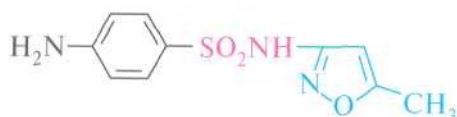
*Сульфохлоруванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки хлорсульфонільної групи  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ .*

Сульфохлорування здійснюють дією хлоросульфонової кислоти  $\text{HOSO}_2\text{Cl}$ . При взаємодії ацетанліду з хлоросульфоновою кислотою утворюється *n*-ацетамідобензенсульфохлорид (хлорангідрид *n*-ацетамідобензенсульфокислоти), який обробляють амоніаком. Унаслідок реакції з амоніаком атом галогену в хлоросульфонільній групі заміщується на аміногрупу і утворюється *n*-ацетамідобензенсульфамід, який потім піддають гідролізу в кислому середовищі з метою зняття ацетильного захисту. У процесі гідролізу утворюється *n*-амінобензенсульфамід (*стрептоцид*).

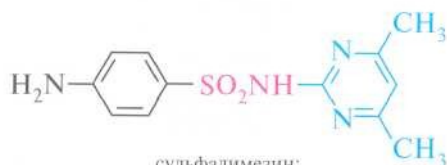
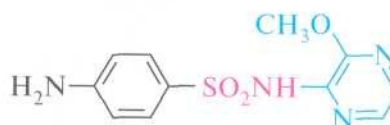
На відміну від сульфанілової кислоти її амід амфотерна сполука, здатна утворювати солі як з мінеральними кислотами, так і з лугами:



За допомогою заміщення атомів Гідрогену в сульфамідній групі молекули стрептоциду різними радикалами, які частіше мають гетероциклічну природу, одержано чималу групу лікарських препаратів, що мають антимікробну активність:

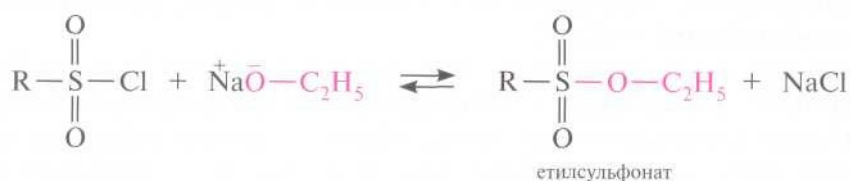
сульфацил;  
альбуциднорсульфазол;  
сульфатіазол

сульфаметоксазол

етазол;  
сульфаetidолсульфадимезин;  
сульфадимідин

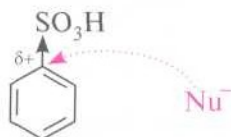
сульфален

При взаємодії сульфонілхлоридів зі спиртами або алкоголями добувають естери (*сульфонати*):

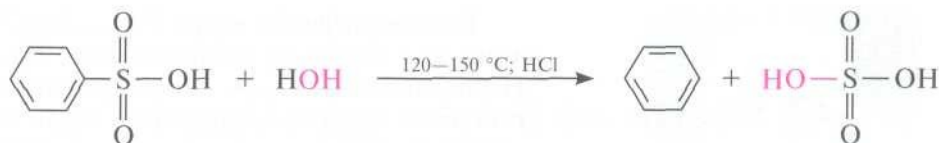


Зазвичай естери *n*-бромобензенсульфонової кислоти загальної формули *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>OR називають *брозилатами*, *n*-толуенсульфонової кислоти — *тозилатами* (*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>OR), трифлуорометансульфонової кислоти — *трифлатами* (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OR). Наведені сульфонати виявляють найсильніші алкілюючі властивості, тому що в реакціях S<sub>N</sub> утворюють стабільні групи, які швидко зникають (аніони відповідних сульфонових кислот).

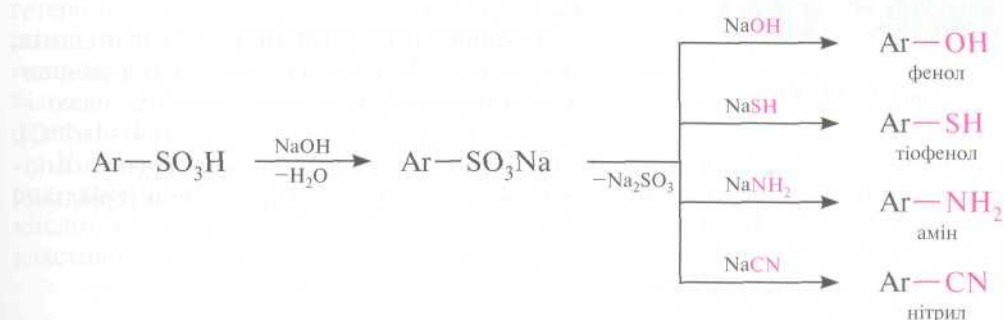
**Нуклеофільне заміщення сульфогрупи (S<sub>N</sub>).** Сульфогрупа має тетраедричну будову і практично не вступає в кон'югацію з π-елекtrонами ароматичної системи. Слід також урахувати, що сульфування є оборотним процесом. Тому при дії сильних нуклеофільних реагентів можливе заміщення сульфогрупи іншими функціональними групами. Перебігу реакцій нуклеофільного заміщення сульфогрупи сприяють також дефіцит електронної густини на атомі Карбону ароматичного кільця.



**Гідроліз аренсульфонових кислот (десульфування).** Реакцію використовують для видалення з ароматичного кільця сульфогрупи.

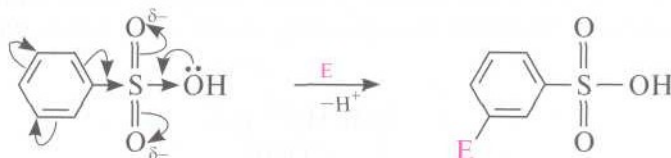


**Реакція лужного плавлення.** Сульфогрупа може бути видалена з ароматичного кільця при дії різних нуклеofilів. Лужне плавлення солей сульфонових кислот проводять із твердими лугами при температурі 300–350°C. За допомогою реакції лужного плавлення добувають не тільки феноли (див. с. 348, 360), але й інші класи органічних сполук:



Основною вадою способу є жорсткі умови реакції і виділення значної кількості відходів (екологічний аспект).

**Електрофільне заміщення ( $S_E$ ) по ароматичному ядру.** Сульфогрупа  $-\text{SO}_3\text{H}$ , будучи сильним електроноакцептором, дезактивує ароматичне ядро в реакціях  $S_E$  і орієнтує заміщення в *m*-положення.



#### ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ. ВИКОРИСТАННЯ

**2-Аміноетансульфонова кислота**  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ . Безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді, нерозчинна в спирті.

Використовується в медичній практиці під назвою «Тауфон». Застосовують для лікування захворювань сітківки, рогівки очей, катаракти.

**Бензенсульфонова кислота**  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ . Безбарвна кристалічна речовина, яка розпливається на повітрі (т. пл. 171–172°C (безводн.) і 45–46°C (моногідрату)). Добре розчиняється у воді, етанолі.

Натрієву сіль бензенсульфокислоти використовують у синтезі фенолу.

***n*-Толуенсульфонова кислота**  $n-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ . Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 104°C (моногідрат)). Добре розчиняється у воді, в етанолі, етері, у багатьох органічних розчинниках.

Використовується як кислотний каталізатор.

**Вищі сульфонати** ( $\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ )  $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ . Використовують як ПАР, мийні речовини, емульгатори і флотажні реагенти.



**Айра РЕМСЕН**  
(1846—1927)

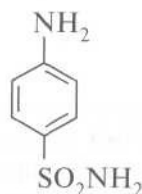
Американський хімік. Відомий як блискучий педагог, новатор системи хімічної освіти в США. Його книга «Основи теоретичної хімії» (1876) витримала 28 видань і 15 перекладів. Працював в галузі органічної хімії. Спільно зі своїм співробітником К. Фальбергом уперше синтезував сахарин (1879) і запатентував спосіб його виробництва.

**Бензенсульфонілхлорид**  $C_6H_5-SO_2Cl$ . Рідина, яка димить на повітрі (т. кип.  $251,5^\circ C$ ). Нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, етері, у хлороформі. Пари мають сильну подразливу дію на слизові оболонки органів зору і дихання. ГДК  $0,3 \text{ мг/м}^3$ .

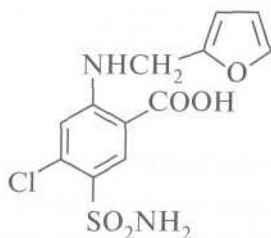
Використовують у синтезі бензенсульфаміду, алкілових естерів бензенсульфоїкислоти.

**Вищі сульфаміди** ( $C_{14}-C_{18}$ )  $R-SO_2NH_2$  є вихідними продуктами в синтезі відбілювачів, емульгаторів і т. д.

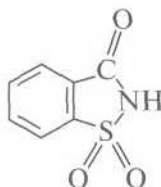
***n*-Амінобензенсульфамід** (сульфаніламід, стрептоцид). Безбарвна кристалічна речовина, важкорозчинна у воді і спирті, легко — у гарячій воді, лугах (т. пл.  $164-167^\circ C$ ). Є родоначальною структурою групи хімотерапевтичних препаратів антибактеріальної дії — сульфаніламідів.



**5-(Аміноссульфоніл)-4-хлор-2-[(фурилметил)аміно]бензойна кислота**. Безбарвна кристалічна речовина, нерозчинна у воді. Виявляє дуже сильний діуретичний ефект. У медичній практиці використовується під назвою «Фуросемід».



**Імід *o*-сульфобензойної кислоти** (сахарин). Безбарвна кристалічна речовина, важкорозчинна у воді (1:250), спирті (1:40) (т. пл.  $224-226^\circ C$ ). Дигідрат натрієвої солі сахарину називають кристалозою. Солодший за цукор у 500—600 разів. Виводиться із сечею в незміненому вигляді.



Використовується як підсолоджувач дієтичних харчових продуктів.



## ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

*Гетероциклічними сполуками називають групу органічних речовин, цикли яких містять у своєму складі разом з атомами Карбону один або кілька атомів інших елементів — гетероатомів (O, N, S, P, Si тощо).*

Найбільш вивчені і розповсюджені нітрогено-, оксигено- і сульфуровмісні гетероцикли. Близько 2/3 відомих природних і синтетичних речовин є сполуками гетероциклічної природи. Гетероцикли входять до складу вітамінів, алкалоїдів, антибіотиків, природних пігментів, нуклеїнових кислот, ферментів тощо. Багато гетероциклічних сполук мають високу біологічну активність, тому не випадково більше половини всіх лікарських речовин містять у своїй структурі гетероциклічні фрагменти.

У попередніх главах було розглянуто деякі гетероциклічні сполуки (етиленоксид, лактони (см. с. 469), лактами (с. 488), ангідриди двохосновних карбонових кислот (с. 426) тощо). Їхні хімічні властивості практично не відрізняються від властивостей аналогів ациклічної будови (етерів, амінів тощо).

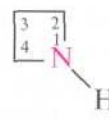
## 30.1. КЛАСИФІКАЦІЯ

В основу класифікації гетероциклів покладено такі ознаки:

➤ розмір циклу (три і більше атомів):



азиридин;  
етиленімін



азетидин;  
триметиленімін

➤ природа гетероатома (O, S, N, P, Si, Bi, Te тощо):



фуран;  
оксол



тіофен;  
тіол

➤ кількість гетероатомів (один, два, три тощо):



піридин;  
азин



піримідин;  
1,3-діазин



1,3,5-триазин

➤ міра насиченості циклу (насичені, ненасичені, ароматичні гетероцикли):



піролідин

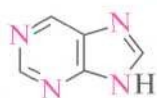


3-піролін

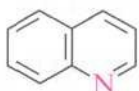


пірол

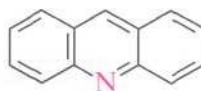
В особливу групу виділені *конденсовані системи*:



пурин



хінолін



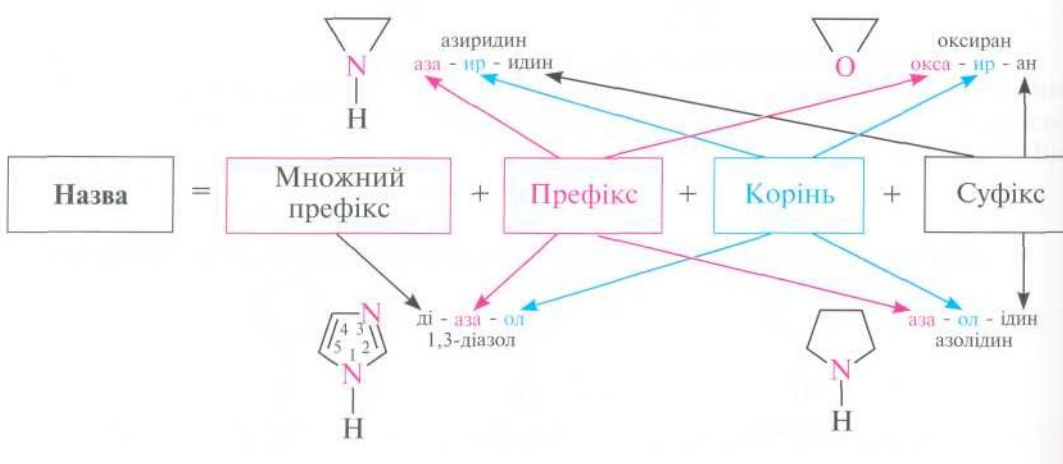
акридин

## 30.2. НОМЕНКЛАТУРА

Для гетероциклічних сполук застосовують тривіальні та систематичні назви. *Тривіальні назви прийняті номенклатурою IUPAC і в більшості випадків краці.*

При побудові систематичних назв гетероциклів за *номенклатурними правилами IUPAC* враховується *природа і кількість гетероатомів*, а також *розмір циклу і міра його насиченості*. При цьому природа гетероатома відображається в префіксі, розмір циклу — у корені, а міра насиченості — у суфіксі назви. Для позначення гетероатомів використовують префікси *окса-* (O), *тіа-* (S), *аза-* (N) тощо. Розмір циклу позначається коренями *-тр-* (три-), *-ет-* (чотири-), *-ол-* (п'яти-), *-ин-* (шести-), *-еп-* (семичленний), а міра насиченості — суфіксами *-идин (-ідин)* (насичений цикл з атомом Нітрогену), *-ан* (насичений цикл без атома Нітрогену), *-ин (-ін)* (ненасичений цикл). У назві гетероциклів з максимально можливою кількістю подвійних зв'язків у циклі суфікс не вказується. Для частково гідрованих сполук використовують префікси *дигідро-*, *тетрагідро-* із указівкою номерів атомів, до яких приєднаний Гідроген. Якщо атом Гідрогену приєднаний тільки до одного атома циклу, то в назві вказується номер гідрованого атома і символ **H**. У шести- і семичленних нітрогеновмісних гетероциклах повна насиченість циклу позначається префіксом *пергідро-*. Кількість гетероатомів одного виду вказують у назві множними префіксами *ди-* (ді-), *три-*, *тетра-* і т. д. Якщо гетероцикл містить кілька різних гетероатомів, то називають їх у певній послідовності: *окса-*, *тіа-*, *аза-* тощо.

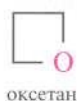
При складанні назви в цілому допускаються спрощення. Приклади систематичних і тривіальних назв деяких гетероциклів:



Тричленні гетероциклічні сполуки<sup>1</sup>:



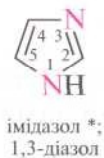
Чотиричленні гетероциклічні сполуки:



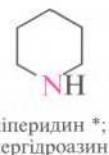
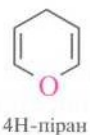
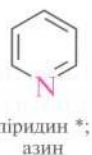
П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом:



П'ятичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами:



Шестичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом:



Шестичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами:



<sup>1</sup> Знаком (\*) відмічено тривіальні назви. Першими наведено найбільш поширені назви.

Семичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом:



азепін

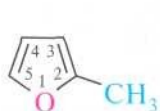


оксепін

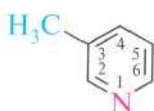


тієпін

Нумерацію атомів у гетероциклі зазвичай починають з гетероатома і проводять у тому напрямі, щоб замісники одержали якомога менші номери.

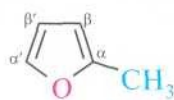
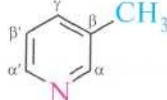
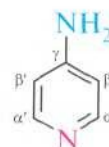


2-метилфуран



3-метилпіридин

У п'яти- і шестичленних гетероциклах з одним гетероатомом атоми Карбону іноді позначають грецькими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

 $\alpha$ -метилфуран $\beta$ -метилпіридин $\gamma$ -амінопіридин

У гетероциклах з кількома рівноцінними гетероатомами нумерацію проводять таким чином, щоб гетероатоми одержали найменші з можливих номерів:



1,2-діазин



1,3-діазин

Якщо в гетероциклі є кілька різних гетероатомів, то нумерацію починають з того, який у ряду O, S, NH, N розміщений лівіше; проводять у такому напрямі, щоб інші гетероатоми одержали якомога менші номери:



1,3-оксазол



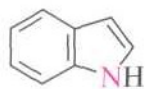
1,3-тіазол



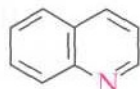
1,3-діазол

Для деяких гетероциклів існує особливий порядок нумерації.

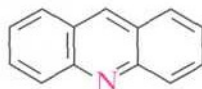
Велику групу складають гетероциклічні сполуки з двома і більше конденсованими циклами. Системи можуть складатися з одного гетероциклічного та одного або кількох бензенових кілець, а також з кількох гетероциклічних ядер. Зазвичай для таких гетероциклів використовують тривіальні назви:



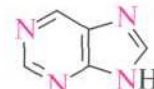
індол



хінолін



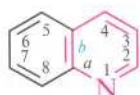
акридин



пурін

Систематичні назви конденсованих гетероциклічних систем утворюють, використовуючи як родоначалні структури тривіальні назви гетероциклів.

При побудові назв конденсованих систем, що складаються з одного гетероциклічного та одного або двох бензенових ядер, до назви гетероциклу приєднують префікс **бенз-** (бензо-) або **добенз-** (добензо-) із указівкою латинськими літерами *a, b, c, d* і так далі зв'язку гетероциклу, уздовж якого відбувається конденсація. Позначення зв'язків починають від гетероатома:

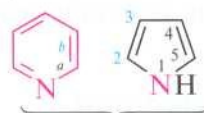


бензо[*b*]піридин

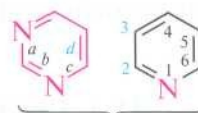


добензо[*b, e*]піридин

Якщо конденсована система складається з двох гетероциклів, за основу назви беруть назву циклу, більшого за розміром; при однаковому розмірі — циклу з більшою кількістю гетероатомів, і, нарешті, якщо за першими двома критеріями цикли рівнозначні, то нітрогеновмісний цикл має перевагу перед оксигеновмісним, а останній — перед сульфуровмісним. За допомогою літер указують зв'язок основного циклу, що є спільним для обох циклів, а за допомогою цифр — спільний зв'язок другого циклу з основним:



піроло[*2,3-b*]піридин



піридо[*2,3-d*]піримідин

## Глава 31

### ТРИ- І ЧОТИРИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Три- і чотиричленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом можна розглядати як похідні циклопропану та циклобутану, в яких угруповання  $-\text{CH}_2-$  заміщене на гетероатом.



оксиран



оксетан



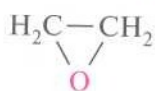
азиридин



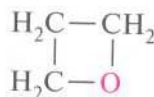
азетидин

Ці гетероциклічні сполуки мають низку спільних методів добування і мають подібну реакційну здатність, зумовлену наявністю в структурі напружених три- і чотиричленного кілець. Цим пояснюється їх *схильність до реакцій приєднання, які проходять з розривом зв'язку гетероатом—Карбон*. Тричленні гетероцикли порівняно з чотиричленними менш стійкі і більш реакційноздатні.

#### 31.1. ОКСИРАН ТА ОКСЕТАН



оксиран;  
етиленоксид;  
епоксиетан



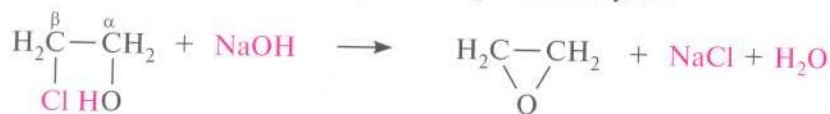
оксетан;  
триметиленоксид

##### 31.1.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Спільним способом одержання оксирану та оксетану є **циклізація галогено-спиртів**.

Оксиран і його похідні добувають *циклізацією  $\beta$ -галогеноспиртів*.

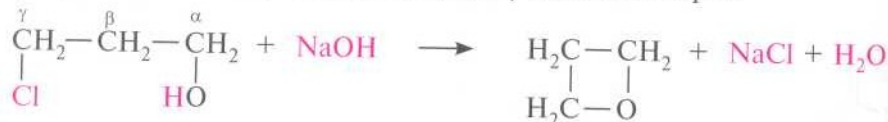
Реакція перебігає при дії концентрованих розчинів лугів:



$\beta$ -хлоретиловий спирт

оксиран

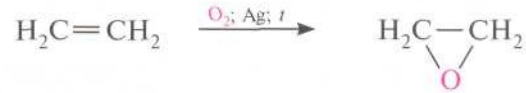
Для добування оксетану використовують  $\gamma$ -галогеноспирти.



$\gamma$ -хлоропропіловий спирт

оксетан

У промисловості оксиран добувають переважно окисненням етилену киснем повітря при температурі 300—400 °С над срібним каталізатором.



### 31.1.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

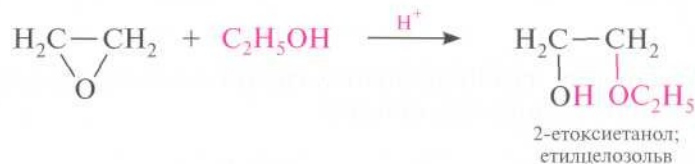
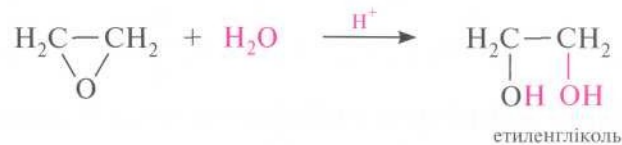
*Оксиран* — безбарвний газ з ефірним запахом (т. кип. 10,7 °С), добре розчиняється у воді та органічних розчинниках.

*Оксетан* — рідина (т. кип. 47,8 °С), добре розчиняється у воді, в етиловому спирті і діетиловому етері.

### 31.1.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У хімічному відношенні оксиран та оксетан дуже реакційноздатні сполуки. Це пов'язано з кутовим і торсійним напруженням циклів (подібно до циклопропану і циклобутану), а також наявністю полярних зв'язків С—О. При дії електрофільних і нуклеофільних реагентів відбувається розрив С—О-зв'язку і приєднання молекули реагенту за місцем розриву циклу. Особливо легко ці реакції проходять за умов кислотного каталізу.

Так, у присутності сульфатної або фосфатної кислот оксиран легко приєднує воду та спирти:



Механізм наведених реакцій включає утворення оксонієвої сполуки (продукту взаємодії оксирану з кислотою), яка набагато легше піддається атаці нуклеофільним реагентом, ніж сам оксиран ( $\delta^+ > \delta^+$ ):

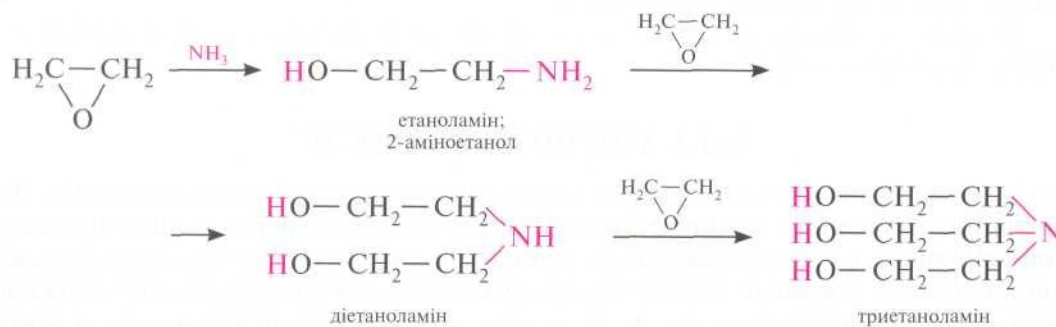


Аналогічним чином оксиран приєднує галогеноводні:

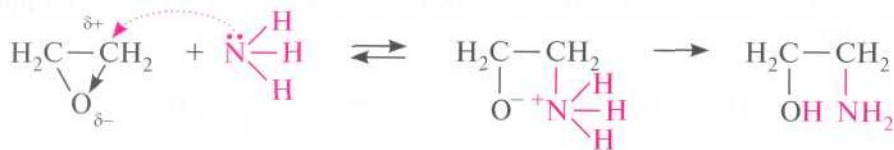


Оксиран досить легко реагує із сильними нуклеофілами — амоніаком, амінами та металорганічними сполуками.

При взаємодії оксирану з амоніаком залежно від співвідношення реагентів утворюються моно-, ді- і триетаноламіни:



Механізм реакції:



При дії на оксиран аліфатичних амінів утворюються N-алкіламіноетаноли:



Продукти приєднання магнійорганічних сполук до оксирану легко піддаються гідролізу з утворенням відповідних спиртів:



У присутності сильних основ оксиран полімеризується з утворенням поліетиленоксиду (поліетиленгліколю):



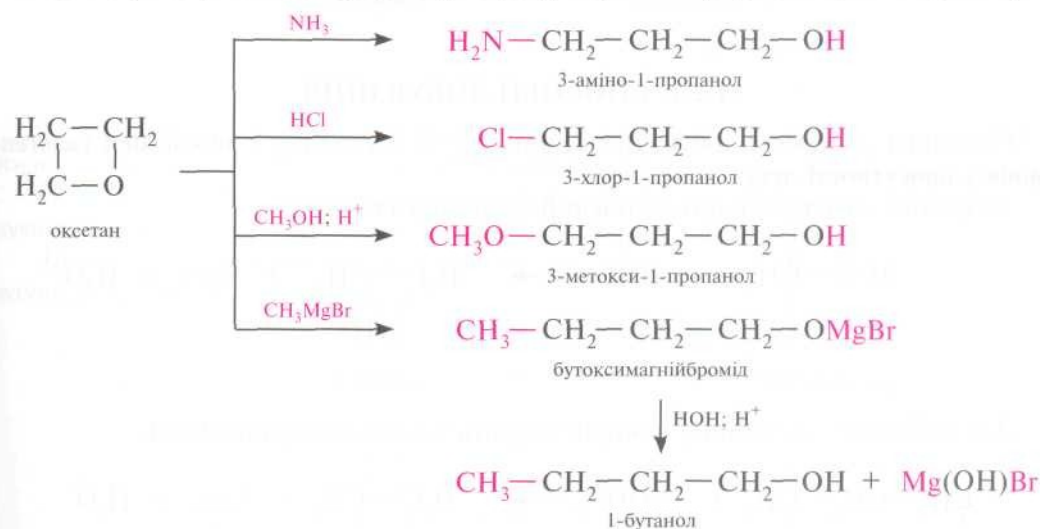
Поліетиленгліколь залежно від молекулярної маси має різний агрегатний стан. Полімер з молекулярною масою 400 є рідиною, добре розчинний у багатьох органічних розчинниках. Використовується у фармації як розчинник лікарських



речовин, основа для мазей і супозиторіїв, а також як зв'язуюча речовина у виробництві таблеток.

Оксетан за хімічними властивостями подібний до оксирану і вступає в характерні реакції приєднання з розкриттям циклу. Проте менший ступінь напруження в чотиричленному циклі сприяє тому, що ці реакції перебігають набагато повільніше.

Багато реакцій оксетану приводять до утворення 1,3-дизаміщених пропану:

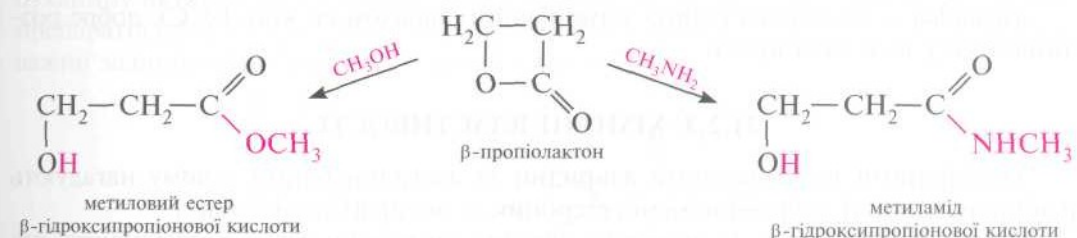


### 31.1.4. НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ОКСИРАНУ ТА ОКСЕТАНУ

**Епіхлорогідрин** (3-хлор-1,2-епоксипропан). Безбарвна рідина з запахом хлороформу (т. кип. 116,1°C), добре розчинна в органічних розчинниках. Використовують епіхлорогідрин у виробництві епоксидних смол, для одержання гліцерину і як розчинник естерів целюлози.

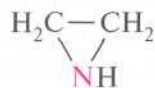
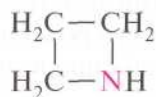
**β-Пропіолактон** (лактон β-гідроксипропіонової кислоти). Безбарвна рідина з різким запахом (т. кип. 155°C), розчиняється в органічних розчинниках, швидко гідролізується до β-гідроксипропіонової кислоти.

β-Пропіолактон легко взаємодіє зі спиртами та амінами з розкриттям циклу:



β-Пропіолактон використовують у медицині для стерилізації крові, вакцин та інших біологічних препаратів.

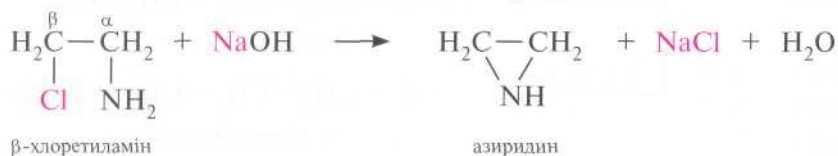
## 31.2. АЗИРИДИН ТА АЗЕТИДИН

азирин;  
етиленіміназетидин;  
триметиленімін

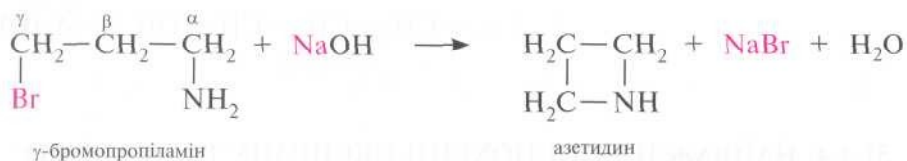
## 31.2.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Спільним способом добування азиридину та азетидину є **циклізація галогенамінів у присутності луку**.

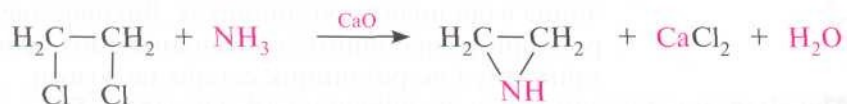
Азиридин одержують циклізацією  $\beta$ -галогенетиламінів:



Для добування азетидину використовують  $\gamma$ -галогенопропіламіни.



У промисловості азиридин виробляють **взаємодією 1,2-дихлоретану з амоніаком** у присутності кальцій оксиду CaO.



## 31.2.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

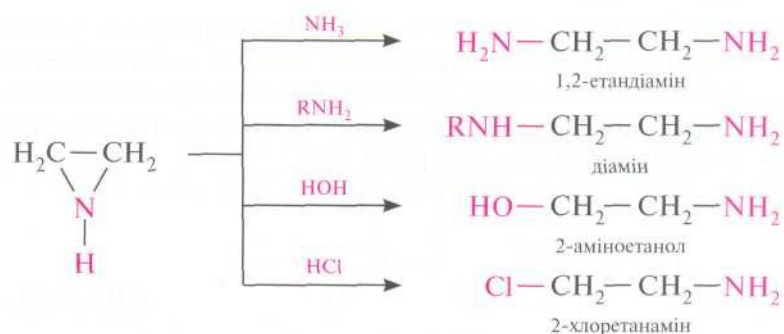
*Азиридин* — безбарвна рідина (т. кип. 55°C), добре розчиняється у воді та органічних розчинниках.

*Азетидин* — безбарвна рідина з амоніачним запахом (т. кип. 63°C), добре розчиняється у воді та спиртах.

## 31.2.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями азиридин та азетидин багато в чому нагадують раніше розглянуті оксигеновмісні гетероцикли оксиран та оксетан.

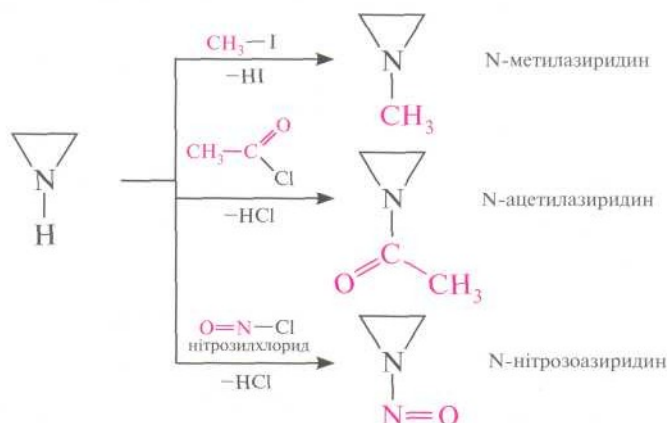
Подібно до оксирану та оксетану, для них характерні реакції приєднання, які перебігають з розкриттям циклу. Так, азиридиновий цикл розкривається під дією амоніаку, амінів, галогеноводнів, води.



Азиридин та азетидин, на відміну від оксигеновмісних гетероциклів, виявляють низку *специфічних властивостей*, характерних для вторинних амінів.

Основні властивості азиридину ( $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 7,48$ ) та азетидину ( $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 11,29$ ) зумовлені наявністю неподіленої пари електронів на атомі Нітрогену.

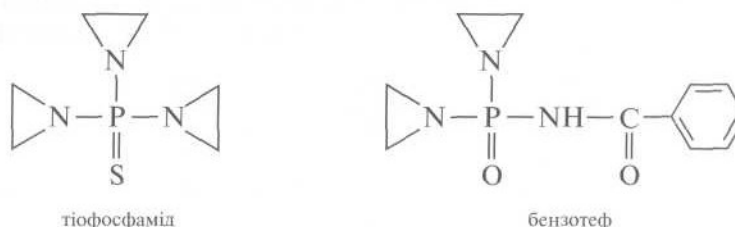
Подібно до вторинних амінів, азиридин та азетидин вступають у реакції алкілювання, ацилювання і нітרוзування:

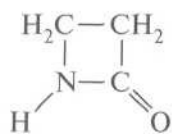


Ці реакції зазвичай проводять у присутності основ (часто використовується надлишок триетиламіну) для зв'язування галогеноводню, що виділяється, або інших продуктів кислотної природи, здатних розкривати цикл.

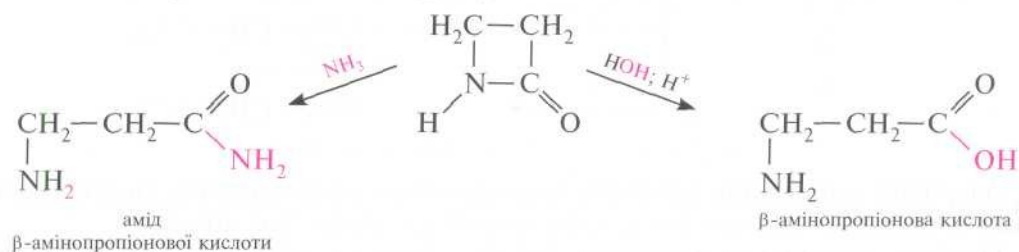
#### 31.2.4. НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ АЗИРИДИНУ ТА АЗЕТИДИНУ

Серед похідних азиридину виявлені речовини, що мають виражену протипухлинну активність, на основі яких створено групу протипухлинних лікарських препаратів (тіофосфамід, бензотэф, флуоробензотэф тощо). Усі вони містять переважно залишки фосфатної та тіофосфатної кислот.





З похідних азетидину важливе значення має внутрішньомолекулярний амід  $\beta$ -амінопропіонової кислоти — **2-азетидион** ( $\beta$ -лактам). Синтезують шляхом термічної циклізації  $\beta$ -амінопропіонової кислоти. При дії водних розчинів кислот і лугів, амоніаку та амінів  $\beta$ -лактамне кільце розкривається.



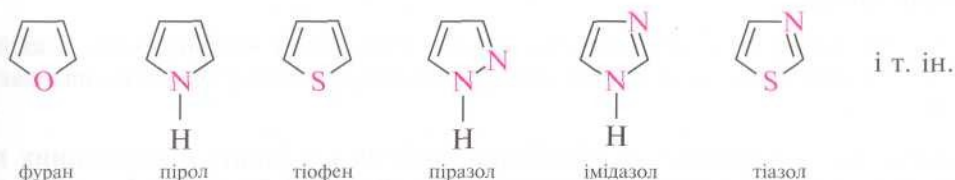
2-Азетидион входить до складу антибіотиків групи пеніциліну (див. с. 564).

## П'ЯТИ- ТА ШЕСТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДНИМ І ДВОМА ГЕТЕРОАТОМАМИ

З великої кількості п'яти- та шестичленних гетероциклічних сполук з одним і двома гетероатомами в цій главі розглядаються гетероцикли з гетероатомами O, N і S, що мають ароматичні властивості. Такі речовини за своєю стійкістю і хімічними властивостями багато в чому нагадують бензен і тому отримали назву «*гетероциклічні ароматичні*», або «*гетероароматичні сполуки*».

Найважливіші представники цієї групи сполук:

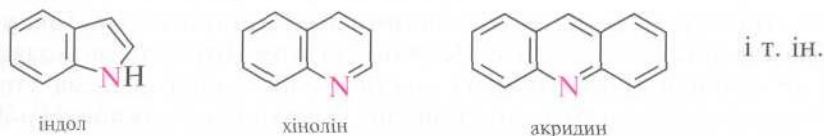
### ➤ п'ятичленні гетероцикли



### ➤ шестичленні гетероцикли



### ➤ конденсовані гетероциклічні системи



## 32.1. АРОМАТИЧНІСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Як відомо, ознакою ароматичності сполуки є наявність плоскої циклічної системи, що має замкнений ланцюг кон'югації, який містить  $(4n + 2)$   $\pi$ -електронів.

Ароматичність п'ятичленних гетероциклів із двома  $\pi$ -зв'язками зумовлена тим, що в кон'югацію з  $\pi$ -електронами подвійних зв'язків вступає неподілена пара електронів гетероатома  $\dot{N}$ ,  $\ddot{O}$  або  $\ddot{S}$ .



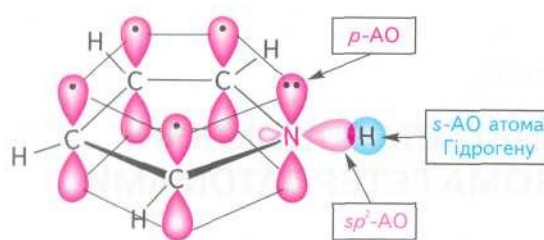


Рис. 32.1. Електронна будова молекули піролу

Унаслідок утворюється замкнена кон'югована система, в якій число успільнених електронів відповідає правилу Гюккеля ( $4n + 2$ ).  
У молекулі *піролу* (рис. 32.1) атоми Карбону та атом Нітрогену знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації. За рахунок  $sp^2$ -гібридних орбіталей кожен атом, що входить до складу циклу, утворює три  $\sigma$ -зв'язки, розташовані в площині кільця. При цьому в атомів Карбону та атома Нітрогену залишається по одній негібридизованій  $p$ -орбіталі, які розміщені паралельно одна одній у площині, перпендикулярній площині кільця. Кожна з  $p$ -АО атомів Карбону має один електрон, а на  $p$ -орбіталі атома Нітрогену знаходиться неподілена пара електронів. При перекриванні  $p$ -орбіталей утворюється єдина шестиелектронна хмара, що охоплює всі атоми циклу.

**Атом Нітрогену в  $sp^2$ -гібридизації, що має електронну конфігурацію, в якій неподілена пара електронів займає негібридизовану  $p$ -атомну орбіталь, називається пірольним.**

Аналогічно утворюється кон'югована система і в інших п'ятичленних гетероциклах із двома  $\pi$ -зв'язками, зокрема, у молекулах *фурану* і *тіофену*. Як і атом Нітрогену в піролі, гетероатоми ( $-\ddot{O}-$  і  $-\ddot{S}-$ ) вносять в ароматичний секстет неподілену пару  $p$ -електронів. За аналогією з піролом:

**гетероатом, який вносить у  $\pi$ -електронну систему два електрони, що займають  $p$ -атомну орбіталь, і утворює з іншими атомами тільки  $\sigma$ -зв'язки, прийнято називати гетероатомом пірольного типу.**



піридин

У ряду шестичленних гетероциклів ароматичні властивості характерні для структур, які є гетероциклічними аналогами бензену. Так, у молекулі *піридину* (рис. 32.2) всі атоми Карбону та атом Нітрогену знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації. Замкнена шести- $\pi$ -електронна система утворюється п'ятьма  $p$ -орбіталями атомів Карбону (по одній від кожного) і  $p$ -орбітальною атома Нітрогену. Тобто в молекулі піридину, як і в молекулі бензену, кожен атом циклу вносить в ароматичний секстет по одному  $p$ -електрону.

Неподілена пара електронів атома Нітрогену в молекулі піридину, на відміну від молекули піролу, займає  $sp^2$ -гібридну орбіталь і не бере участі в утворенні ароматичного секстету.

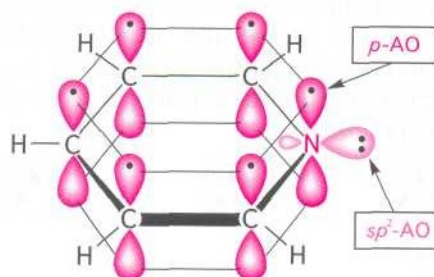
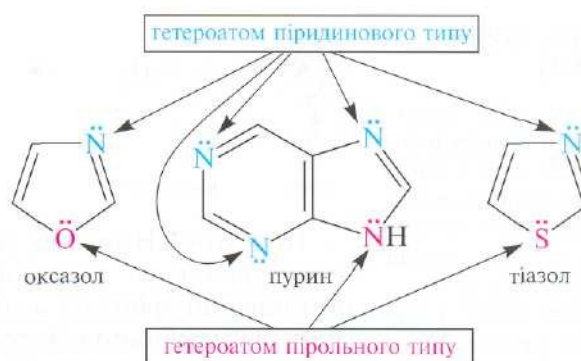


Рис. 32.2. Електронна будова молекули піридину

Атом Нітрогену в  $sp^2$ -гібридації, що має електронну конфігурацію, в якій неподілена пара електронів займає  $sp^2$ -гібридизовану орбіталь і не бере участі в утворенні ароматичного секстету, називається *піридиновим*. Гетероатом наведеної електронної конфігурації, у цьому разі атом Нітрогену, ще умовно називають *гетероатомом піридинового типу*.

Гетероатом піридинового типу, маючи більшу електронегативність порівняно з атомом Карбону, знижує електронну густину на атомах Карбону ароматичного кільця.

Молекули гетероциклів із двома і більше гетероатомами, а також конденсовані гетероциклічні системи можуть включати гетероатоми як пірольного, так і піридинового типу.



Розподіл гетероатомів на атоми пірольного і піридинового типів дозволив А. Альбертові 1958 року ввести поняття « $\pi$ -надлишковості» і « $\pi$ -дефіцитності» гетероароматичних сполук.

**Гетероцикли**, у молекулах яких гетероатом є донором неподіленої пари електронів і, отже, збільшує електронну густину на атомах Карбону ароматичного циклу, називають  *$\pi$ -надлишковими*.

До них належать п'ятичленні гетероароматичні сполуки, які містять гетероатоми пірольного типу (фуран, пірол, тіофен тощо).

**Гетероцикли**, у молекулах яких гетероатом знижує електронну густину на атомах Карбону ароматичного кільця, називають  *$\pi$ -дефіцитними*.

До  $\pi$ -дефіцитних гетероциклічних систем належать гетероцикли, які містять гетероатоми піридинового типу (піридин, піримідин, піразин тощо).

### 32.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Кислотні та основні властивості гетероциклічних сполук зумовлені електронною будовою гетероатомів.

У молекулі піролу неподілена пара електронів гетероатома, розміщена на негібридизованій  $p$ -орбіталі, бере участь в утворенні  $\pi$ -електронної ароматичної системи. Тому пірольний атом Нітрогену не здатний приєднувати протон, тобто



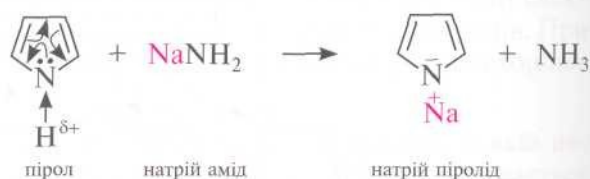
Юрій Костянтинович ЮР'ЄВ  
(1896—1965)

Радянський хімік-органік. Закінчив (1925) Московський університет. Основні наукові дослідження проведені в галузі хімії гетероциклічних сполук. Здійснив (1929—1937) каталітичні реакції гідро- і дегідрогенізації N-заміщених піролу, піролідину і декагідрохіноліну. Відкрив (1936) і вивчив реакції взаємного каталітичного перетворення піролу, тіофену і селенофену. Розробив методи синтезу 1,4-діоксану, дитіану і тіоксану з етиленоксиду (1945—1950), *біс*-функціональних похідних фурану.

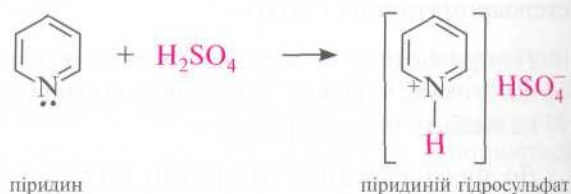
Лауреат Державної премії СРСР (1946).

не може бути центром основності. З цієї ж причини фуран і тіофен також не виявляють основних властивостей.

Однак участь пірольного атома Нітрогену в кон'югації сприяє поляризації зв'язку N—H і тим самим збільшує рухливість атома Гідрогену, що приводить до виявлення в піролу властивостей слабкої NH-кислоти. При дії лужних металів і сильних основ (NaOH, NaNH<sub>2</sub>) відбувається заміщення атома Гідрогену при пірольному атомі Нітрогену на метал.

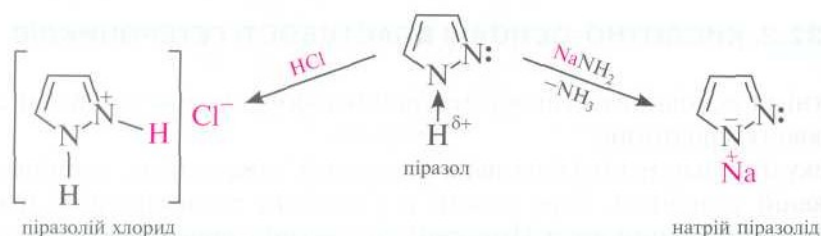


При атомі Нітрогену піридинового типу неподілена пара електронів перебуває на *sp*<sup>2</sup>-гібридній орбіталі і не бере участь в утворенні ароматичного секстету. За рахунок цієї електронної пари атом Нітрогену піридинового типу здатний приєднувати протон, тобто виявляти основні властивості.



Таким чином, *кислотні властивості нітрогеновмісних ароматичних гетероциклів зумовлені наявністю в їх структурі атома Нітрогену пірольного типу, а основні — атома Нітрогену піридинового типу.*

Гетероциклічні сполуки, які містять у своєму складі атоми Нітрогену пірольного і піридинового типів, виявляють *амфотерні властивості* (піразол, імідазол, пурин тощо).

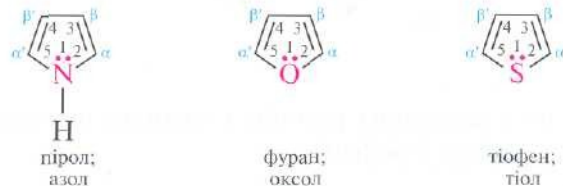




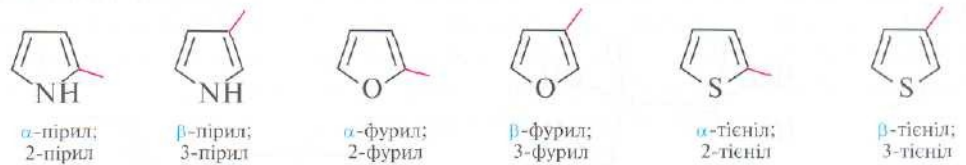
### 32.3. П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

П'ятичленні гетероароматичні сполуки з одним гетероатомом можна розглядати як похідні бензену, в якому угруповання  $\text{—CH=CH—}$  заміщене на гетероатом.

Найважливішими представниками цієї групи гетероциклів є *пірол*, *фуран* і *тіофен*:



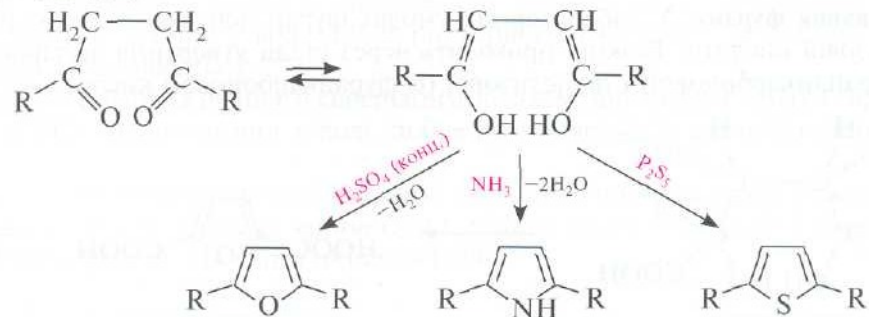
Назви одновалентних залишків наведених гетероциклів утворюють за допомогою суфікса **-ил** (**-іл**), указуючи цифрою або літерою грецького алфавіту положення вільної валентності.



#### 32.3.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

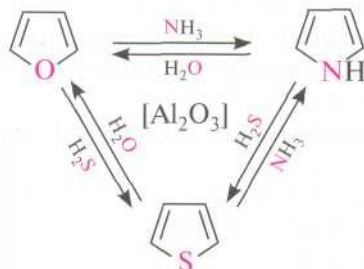
##### ЗАГАЛЬНІ СПОСОБИ ДОБУВАННЯ ПІРОЛУ, ФУРАНУ І ТІОФЕНУ

**Циклізація 1,4-дикарбонільних сполук (синтез Паала—Кнорра).** Для добування фурану та його похідних на 1,4-дикарбонільні сполуки діють водовіднімаючими реагентами (концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), для синтезу піролу та його гомологів — амоніаком, для одержання тіофену та його похідних застосовують фосфор пентасульфід  $\text{P}_2\text{S}_5$ .



**Взаємні перетворення фурану, піролу та тіофену (цикл реакцій Юр'єва).** Реакції взаємних перетворень фурану, піролу та тіофену були відкриті 1936 року російським хіміком-органіком Юрієм Костянтинівичем Юр'євим. При каталітичній дії алюміній оксиду і нагріванні ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) фуран у присутності амоніаку перетворюється в пірол, а в присутності гідросульфиду — у тіофен. Під дією води за цих же

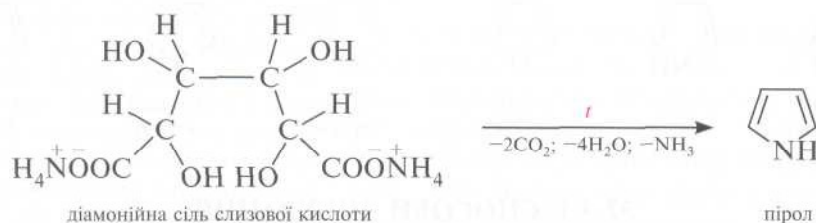
умов піролу і тіофен утворюють фуран. Аналогічно тіофен у присутності амоніаку перетворюється в піролу, а піролу у присутності гідросульфїду — у тіофен.



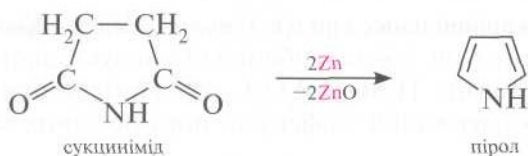
Слід зазначити, що з наведених реакцій з високим виходом проходять тільки перетворення фурану в піролу і тіофен.

#### СПЕЦИФІЧНІ СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

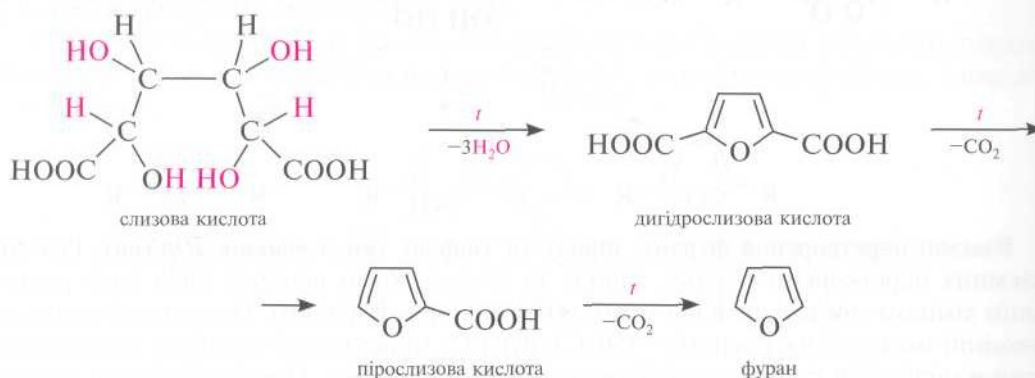
**Добування піролу.** У незначних кількостях піролу міститься в кам'яновугільній смолі. Синтетично його одержують нагріванням діамонійної солі слизової кислоти:



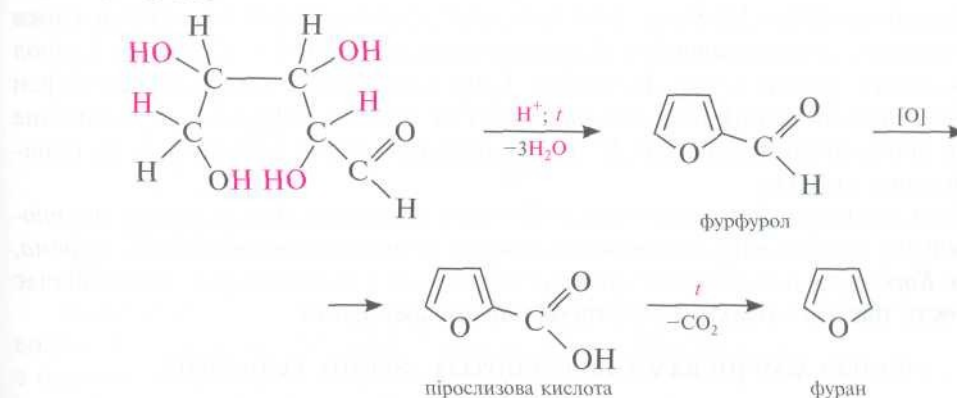
Використовують також метод перегонки сукциніміду з цинковим пилом:



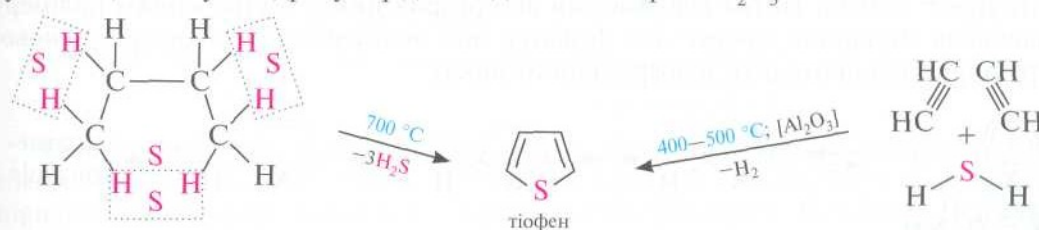
**Добування фурану.** У лабораторних умовах фуран добувають сухою перегонкою слизової кислоти. Реакція проходить через стадії утворення дегідрослизової ( $\alpha, \alpha'$ -фурандикарбонової) і пірослизової ( $\alpha$ -фуранкарбонової) кислот.



У промисловості фуран одержують з альдопентоз. При нагріванні з водовіднімаючими засобами альдопентози циклізуються, утворюючи фурфурол, який окисненням переводять у пірослизову кислоту, і далі, термічним декарбоксілюванням, — у фуран:



**Добування тіофену.** Тіофен був відкритий випадково 1882 року професором Берлінського університету Віктором Мейером як домішка в бензені, добутому з кам'яновугільної смоли. У промисловості тіофен одержують у результаті парофазної циклізації бутану із сіркою, а також за реакцією Чичибабіна при пропусканні суміші ацетилену із гідросульфідом над каталізатором  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



### 32.3.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**Пірол** — безбарвна рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу (т. кип.  $130^\circ\text{C}$ ). Малорозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі та бензені. На повітрі темніє і осмолюється.

**Фуран** — безбарвна рідина зі своєрідним запахом, що нагадує запах хлороформу (т. кип.  $32^\circ\text{C}$ ). Нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі і діетиловому етері.

**Тіофен** — безбарвна рідина зі слабким запахом сірчистих сполук (т. кип.  $84^\circ\text{C}$ ). Нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, етері та бензені. Стійкий до дії високої температури. На світлі окиснюється.

### 32.3.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакційна здатність піролу, фурану та тіофену визначається наявністю в їх структурі циклу з  $\pi$ -електрононадлишковою ароматичною системою (шість  $p$ -електронів припадає на п'ять атомів циклу). Проте ступінь ароматичності зазначених гетероциклів нижчий, ніж у бензену, і залежить від природи гетероатома.

Оскільки електронегативність атома Сульфуру менша за електронегативність атомів Нітрогену та Оксигену, частка участі неподіленої пари електронів атома Сульфуру в утворенні ароматичного секстетету молекули тіофену більша, ніж атома Нітрогену в піролі та атома Оксигену у фурані. Так, якщо для бензену *енергія резонансу* становить  $\sim 150$  кДж/моль, то в ряду *пірол, фуран, тіофен* вона зменшується у міру збільшення електронегативності гетероатома: тіофен ( $\sim 130$  кДж/моль), пірол ( $\sim 110$  кДж/моль), фуран ( $\sim 90$  кДж/моль). Тому з наведених гетероциклів тіофен за своєю хімічною поведінкою найбільше нагадує бензен, а фуран має найменше виражений ароматичний характер. У деяких реакціях фуран поводить, як ненасичена (дієнова) сполука.

Унаслідок електронегативності гетероатома в молекулах *піролу, фурану та тіофену*, на відміну від бензену, *електронна густина розподілена нерівномірно, зокрема, на атомах Карбону в  $\alpha$ -положенні густина вища, ніж у  $\beta$ -положенні*, що визначає направленість перебігу реакцій електрофільного заміщення.

#### ЗАГАЛЬНІ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОЛУ, ФУРАНУ ТА ТІОФЕНУ

**Взаємодія з мінеральними кислотами.** У присутності сильних мінеральних кислот пірол і фуран осмоляються, утворюючи полімерні продукти темного кольору. Ця властивість отримала назву «*ацидофобність*», що означає «кислотобоязнь» (від лат. *acidum* — кислота і грец. *фобос* — страх). Ацидофобність зумовлена приєднанням протона, переважно до  $\alpha$ -атома Карбону циклу, що приводить до порушення ароматичності кільця. Потім відбувається або розрив циклу з утворенням полімеру (найбільш імовірний процес для фурану), або полімеризація утвореної дієнкової структури, яка проходить зі збереженням циклу.



X = O; NH

Введення у фуранове та пірольне ядро електроноакцепторних замісників ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ ) приводить до зменшення ацидофобності цих сполук. *Тіофен, на відміну від фурану і піролу, не виявляє ацидофобності*, оскільки має стійку ароматичну структуру, яка не руйнується при дії сильних мінеральних кислот.

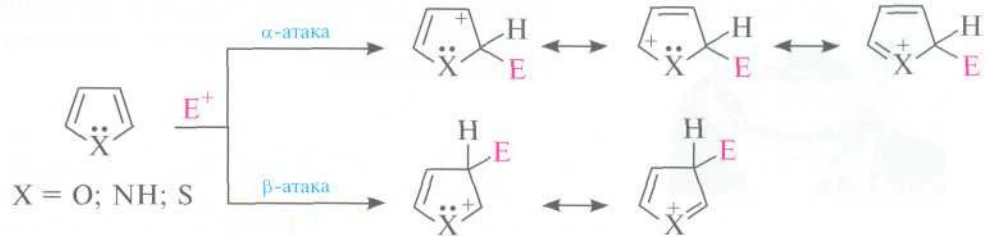
**Реакції електрофільного заміщення ( $S_E$ ).** Будучи  $\pi$ -надлишковими ароматичними системами, пірол, фуран і тіофен легко вступають у характерні для ароматичних сполук реакції електрофільного заміщення. Ці реакції перебігають значно легше, ніж у бензену. Зазначені гетероцикли за активністю в реакціях з електрофільними реагентами розташовуються в ряд:



Активність гетероциклів у  $S_E$ -реакціях



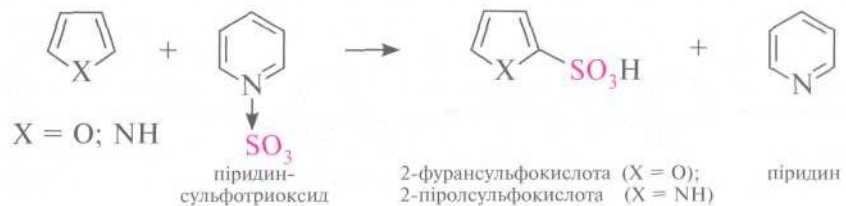
У першу чергу заміщується атом Гідрогену при  $\alpha$ -атомі Карбону і тільки в разі, якщо це положення зайняте, заміщення відбувається в  $\beta$ -положенні. Така напрямленість заміщення зумовлена тим, що за участі  $\alpha$ -атомів Карбону утворюється стійкіший  $\sigma$ -комплекс, завдяки більшій можливості для делокалізації позитивного заряду.



**Нітрування.** Нітрування фурану та піролу, з огляду на їх ацидофобність, проводять не самою нітратною кислотою, а продуктом взаємодії нітратної кислоти з оцтовим ангідридом — *ацетилнітратом*  $CH_3COONO_2$  (див. с. 441). Тіофен не-ацидофобний, тому його можна пронітрувати нітратною кислотою в м'яких умовах, однак частіше в реакції нітрування тіофену також застосовують ацетилнітрат. Унаслідок нітрування утворюються  $\alpha$ -нітросполуки.



**Сульфування.** Для сульфування фурану і піролу (*ацидофобні гетероцикли*) як електрофільний реагент замість сульфатної кислоти використовують комплекс піридину із сульфур(VI) оксидом — *піридинсульфотриоксид*  $C_5H_5N \cdot SO_3$ . Цей сульфуючий реагент був запропонований російським хіміком Олександром Петровичем Терентьевим 1947 року. Сульфування проходить по  $\alpha$ -положенню з утворенням сульфокислот.



Тіофен легко сульфується концентрованою сульфатною кислотою. Реакція проходить на холоді, майже з кількісним виходом. У цій реакції тіофен значно більш реакційноздатний, ніж бензен, який із сульфатною кислотою в зазначених умовах не реагує. Цю реакцію використовують при очищенні технічного бензену від домішки тіофену.





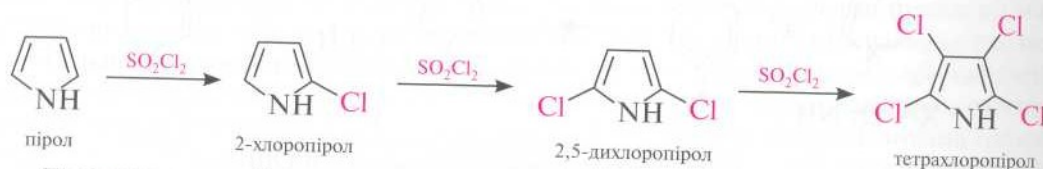
Олександр Петрович ТЕРЕНТЬЄВ  
(1891–1970)

Радянський хімік-органік. Закінчив Московський університет (1913). У 1914–1919 роках викладав хімію в середніх школах. Професор Московського університету (з 1936).

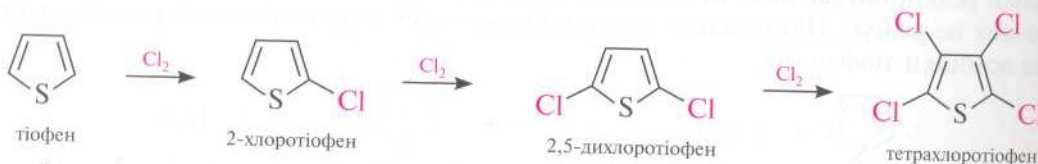
Основні наукові дослідження присвячені синтезу і функціональному аналізу гетероциклічних сполук. Запропонував (1947) селективно діючий сульфуючий реагент — піридинсульфотриоксид для сульфування ацидофобних гетероциклів. Розробив методи синтезу похідних фурану, піролу, тіофену, індолу.

Лауреат Державної премії СРСР (1948).

Фурилхлориду  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  відбувається поступове заміщення атомів Гідрогену на атоми галогену.

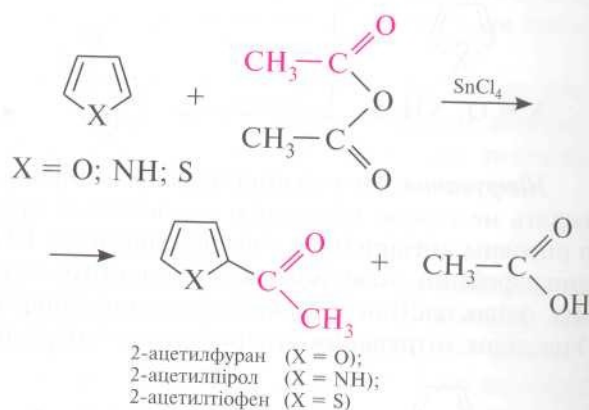


Галогенування тіофену проводять безпосередньою дією галогену (хлору або броду). Реакція відбувається на холоді з утворенням моно-, ди-, три- і тетразамішених похідних тіофену.



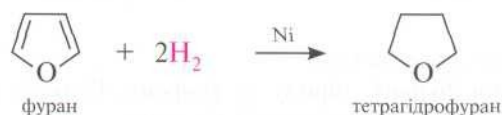
Реакція з йодом проходить повільно в присутності каталізатора  $\text{HgO}$ .

**Ацилювання.** Для ацилювання фурану і піролу як електрофільні реагенти використовують *ангідриди кислот* у присутності кислот Льюїса, частіше  $\text{SnCl}_4$  або  $\text{ZnCl}_2$ . Тіофен ацилюється не тільки ангідридами, але і хлорангідридами карбонових кислот у присутності алюміній хлориду. Заміщення здійснюється по  $\alpha$ -положенню.



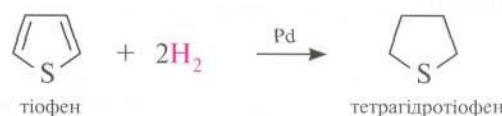
**Галогенування.** Галогенування фурану перебігає досить складно. Залежно від умов проведення реакції поряд із заміщенням атомів Гідрогену на атоми галогену утворюються також продукти 2,5-приєднання. Пірол з галогенами реагує досить легко, утворюючи тетрагалогенопіроли. Для одержання моногалогенозамішених похідних піролу потрібні спеціальні умови. Так, при дії на пірол *суль-*

**Реакції відновлення.** Фуран приєднує водень при високій температурі (140°C) і тиску (100–150 атм) у присутності каталізатора (нікель Ренея, паладій) з утворенням насиченого гетероциклу — тетрагідрофурану (оксолану):

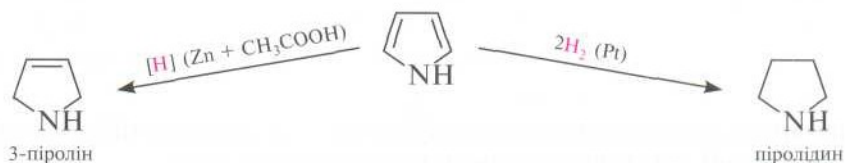


За хімічною будовою тетрагідрофуран — циклічний етер. Це малореакційно-здатна сполука широка використовується в органічному синтезі як розчинник.

Приєднання атома Гідрогену до тіофену в присутності паладієвого каталізатора відбувається значно легше, ніж до фурану (при кімнатній температурі і тиску 2–4 атм). У процесі відновлення утворюється тетрагідротіофен:



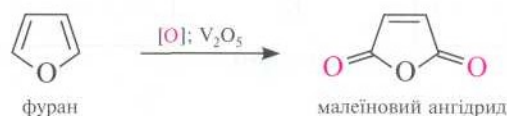
Пірол, на відміну від фурану і тіофену, гідрується воднем у момент виділення (дією цинку в оцтовій кислоті). При цьому відбувається *часткове відновлення* кільця з утворенням ненасиченого гетероциклу — 2,5-дигідропіролу (3-піролін). *Повне відновлення* пірольного циклу відбувається при гідруванні над платиновим або паладієвим каталізатором і приводить до утворення тетрагідропіролу (піролідину):



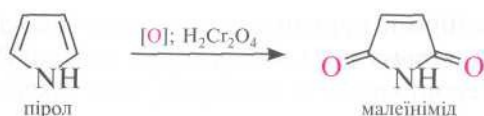
Піролін і піролідин є циклічними амінами і суттєво відрізняються за хімічними властивостями від піролу.

У молекулі піроліну неподілена пара електронів атома Нітрогену не кон'югована з  $\pi$ -елекtrонами подвійного зв'язку, тому він виявляє властивості амінів і ненасичених сполук. Піролідин — типовий представник вторинних циклічних амінів і належить до насичених сполук. Піролідиновий цикл входить до складу багатьох природних сполук (алкалоїди *нікотин*, *кокаїн*, *атропін* тощо, гл. 33).

**Реакції окиснення.** Фуран і пірол дуже чутливі до дії окисників і окиснюються вже киснем повітря. При окисненні відбувається розрив гетероциклічного ядра, і утворюються полімерні сполуки. Проте пропускання суміші фурану з повітрям над каталізатором  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температурі 320°C приводить до утворення ангідриду малеїнової кислоти.



При окисненні піролу хромовою кислотою утворюється імід малеїнової кислоти.

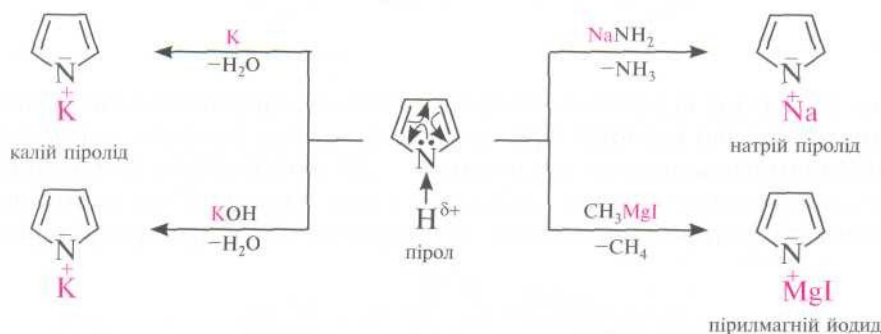


Тіофен окиснюється дуже важко.

**Взаємні перетворення фурану, піролу та тіофену.** Реакція перебігає при температурі 450 °С у присутності каталізатора  $Al_2O_3$  (див. с. 530).

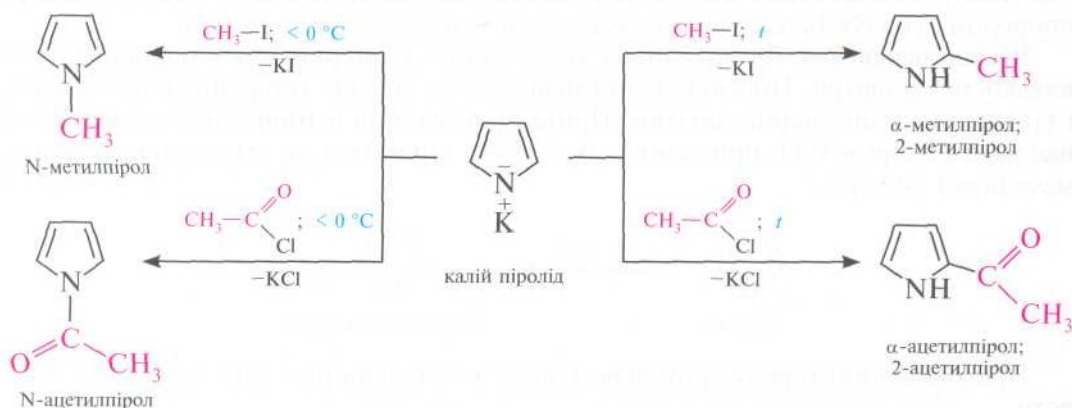
#### СПЕЦИФІЧНІ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОЛУ І ФУРАНУ

**Пірол та його похідні.** Пірол, будучи слабкою NH-кислотою ( $pK_a \sim 17,5$ ), взаємодіє з металічним калієм, безводним калій гідроксидом, металічним натрієм і літієм у рідкому амоніаку, з калій і натрій амідми, а також магнійорганічними сполуками, утворюючи солі.



Піролід-аніон, який входить до складу солей, — достатньо стійка частинка внаслідок делокалізації негативного заряду по пірольному ядру.

**Солі піролу** — реакційнодатні сполуки, широко використовуються в органічному синтезі для введення в молекулу піролу алкільних та ацильних замісників. Напрямок реакцій алкілювання та ацилювання залежить від температури. При температурі нижчій 0 °С утворюються N-алкіл- і N-ацилпіроли, а при нагріванні — відповідно  $\alpha$ -алкіл- і  $\alpha$ -ацилпіроли:







### 32.3.4. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПІРОЛУ, ФУРАНУ І ТІОФЕНУ

Можливість виявлення гетероциклічних сполук за допомогою хімічних методів обмежена.

Для ідентифікації піролу та фурану застосовують простий і доступний метод — забарвлення *соснової скіпки*. Пари піролу забарвлюють соснову скіпку, змочену хлоридною кислотою, у червоний колір, а фурану — в інтенсивно-зелений.

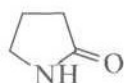
Якісною реакцією на тіофен слугує *індофенінова реакція*: суміш ізатину з концентрованою сульфатною кислотою навіть від слідів тіофену забарвлюється в синій колір.

Пірол, фуран і тіофен також можна ідентифікувати за фізичними константами (температурою кипіння, показником заломлення тощо) та спектральними характеристиками. Оскільки ці гетероцикли є кон'югованими системами, вони поглинають в ультрафіолетовій ділянці спектра. В УФ-спектрах спостерігається високоінтенсивне поглинання в ділянці 180—210 нм ( $\lambda_{\max}$ , нм: для тіофену — 190, фурану — 200, піролу — 209) і низькоінтенсивне поглинання (за винятком фурану) в ділянці 230—270 нм.

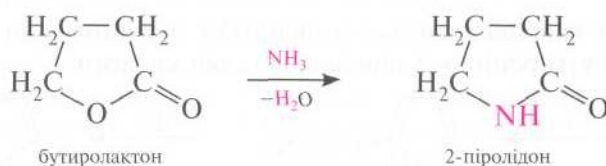
У ПМР-спектрах піролу, фурану і тіофену сигнали протонів зв'язку С—Н спостерігаються в інтервалі 6,2—7,3 млн<sup>-1</sup>.

### 32.3.5. НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ПІРОЛУ, ФУРАНУ ТА ТІОФЕНУ

#### ПОХІДНІ ПІРОЛУ



**2-Піролідон** — лактам  $\gamma$ -аміноасляної кислоти. У промисловості його добувають взаємодією бутиролактону з амоніаком.



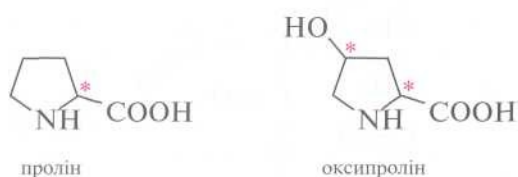
При конденсації 2-піролідону з ацетиленом утворюється *N*-вініл-2-піролідон, який легко полімеризується, утворюючи *полівінілпіролідон* (ПВП).



Низькомолекулярний ПВП (молекулярна маса 12 000—13 000) утворює колоїдні розчини у воді і використовується для приготування кровозамінника «Гемодез», середньомолекулярний ПВП (молекулярна маса 35 000—40 000) — у фармацевтичній промисловості як зв'язуючий засіб у виробництві таблеток.

При кополімеризації вінілпіролідону, акриламід у етилакрилату добувають біорозчинний полімер для очних лікарських плівок, який забезпечує тривалу дію лікарських речовин (продовжуючий ефект).

**Пролін** (2-піролідинкарбонова кислота) і **оксипролін** (4-гідрокси-2-піролідинкарбонова кислота) — це  $\alpha$ -амінокислоти гетероциклічного ряду, в яких спільний  $\alpha$ -амінокислотний фрагмент  $\text{—NH—CH(COOH)—}$  включений у піролідиновий цикл.



Пролін має один асиметричний атом Карбону і тому існує у вигляді двох оптично активних ізомерів і одного рацемата. Оксипролін містить два хіральні центри, а отже, може існувати у вигляді двох пар енантіомерів і двох рацематів. *L*-Пролін і *L*-оксипролін входять до складу білків. Особливо багатий ними колаген.

**Порфін** — кристалічна речовина темно-червоного кольору. За хімічною структурою є макроциклічною кон'югованою системою, яка складається з пірольного (III), піролінового (I) і двох ізопірольних (II, IV) ядер, зв'язаних між собою метиновими групами  $\text{=CH—}$ .



Порфін — ароматична сполука. Він має плоску будову молекули, містить замкнену кон'юговану систему з кількістю  $\pi$ -електронів, рівною 26 (11  $\pi$ -зв'язків і дві пари неподілених електронів при атомах Нітрогену), що відповідає правилу Гюккеля ( $4n + 2$ ,  $n = 6$ ). Похідні порфіну отримали загальну назву «порфірини». У вигляді комплексів з металами порфірини входять до складу таких важливих природних сполук, як *гемоглобін* і *хлорофіл*.

**Гемоглобін** — барвна речовина крові, що міститься в еритроцитах. Це складний білок — хромопротеїд, який складається з білка *глобіну* та забарвленої в червоний колір небілкової частини — *гему*. За хімічною структурою гем є комплексом порфіну з Fe(II). При кислотному гідролізі гемоглобіну вільний гем легко окиснюється на повітрі з утворенням *геміну*, що має ту ж структуру, що і гем, але містить Fe(III).

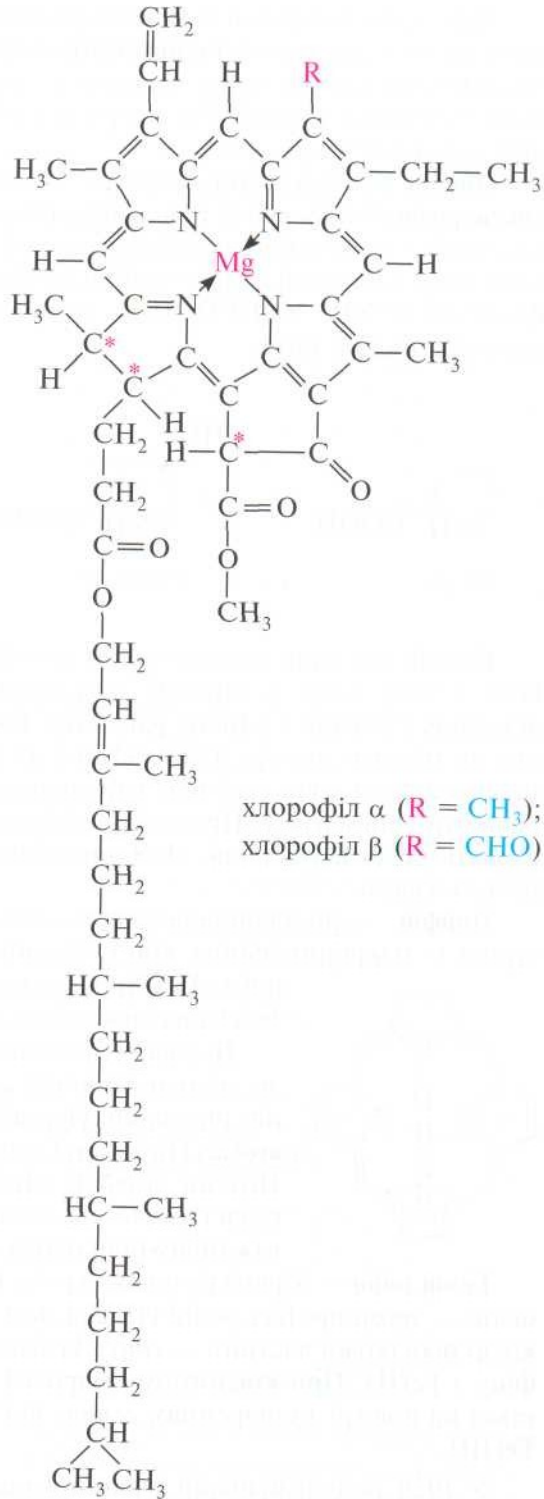
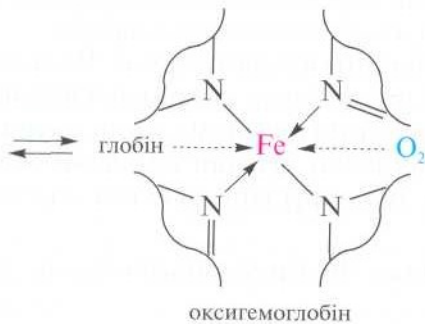
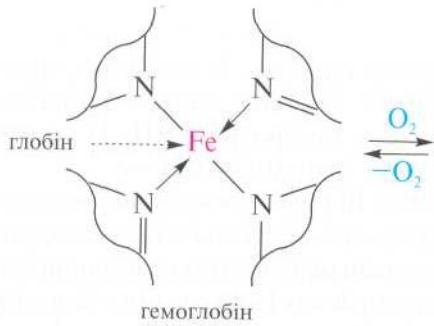
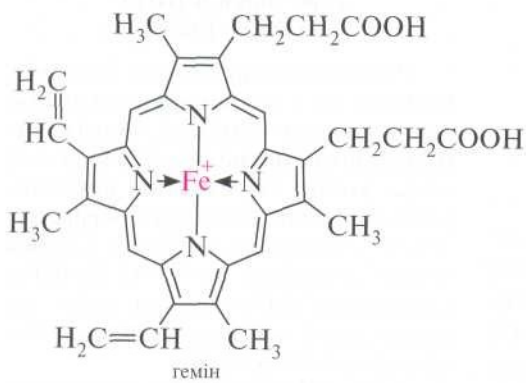
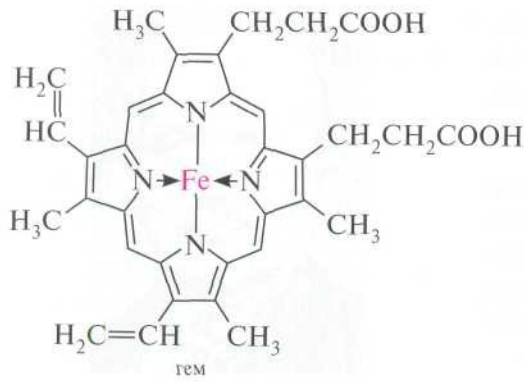
У 1929 році німецький вчений Ганс Ейген Фішер установив будову геміну і здійснив його синтез.



**Ганс Ейген ФІШЕР**  
(1881—1945)

Німецький хімік-органік і біохімік. Основні дослідження присвячені хімії піролу та його похідних. Вивчав пірольні пігменти, які входять до складу крові, жовчі і які містяться в зелених рослинах. Здійснив синтез порфірину (1927) і білірубіну (1931), установив будову хлорофілів  $\alpha$  (1939) і  $\beta$  (1940). Синтезував (1929) гемін і довів, що в його складі — білок глобін і ферумовмісний комплекс гемін.

Лауреат Нобелівської премії (1930).



Гем, координаційно сполучений з глобіном (за рахунок координаційного зв'язку між  $\text{Fe}^{2+}$  та імідазольним фрагментом гістидину білкової молекули), утворює гемоглобін.

Гемоглобін в організмі виконує роль переносника кисню з легень у тканини. Молекула кисню оборотно реагує з гемоглобіном з утворенням оксигемоглобіну.

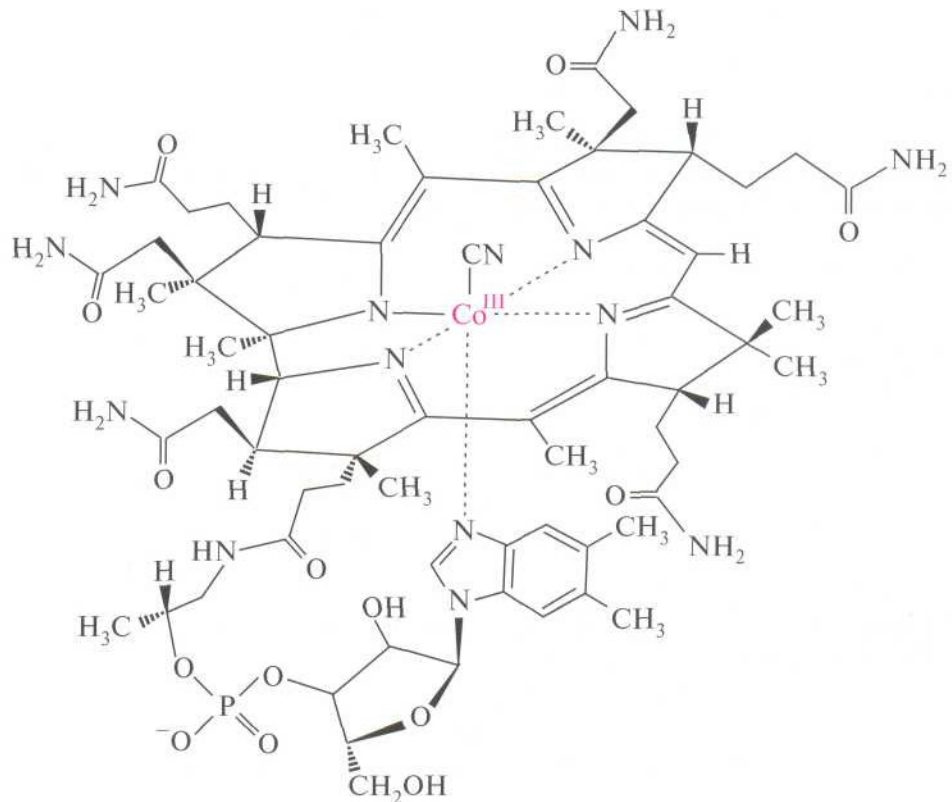
Деякі речовини, зокрема карбон(II) оксид і солі ціанідної кислоти, утворюють з гемоглобіном більш стабільні комплекси, ніж кисень, і тим самим блокують дію гемоглобіну. Такі сполуки належать до дихальних отрут.

Частково гідрований порфіновий цикл, координаційно сполучений з Магнієм, входить до складу зеленого пігменту рослин — *хлорофілу*. З рослин виділений хлорофіл  $\alpha$  і хлорофіл  $\beta$ .

Хлорофіли містять три асиметричних атоми Карбону і тому виявляють оптичну активність.

Синтез хлорофілів був уперше здійснений 1960 року Робертом Бернсом Вудвордом. Хлорофіли відіграють важливу роль у процесі фотосинтезу, перетворюючи світлову енергію сонячних променів в енергію хімічних зв'язків.

**Вітамін  $\text{B}_{12}$**  (ціанокобаламін). Вітамін  $\text{B}_{12}$  був уперше виділений з печінки теплокровних тварин американським хіміком Карлом Августом Фолкерсом 1948 року. Проте лише 1956 року англійський хімік Дороті Кроуфут-Ходжкін установила за допомогою рентгеноструктурного аналізу його будову.

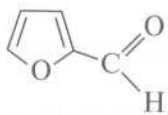
вітамін  $\text{B}_{12}$

В основі структури вітаміну  $B_{12}$  лежить макроцикл, який складається з чотирьох частково гідрованих пірольних ядер, в якому атоми Нітрогену утворюють координаційний комплекс з атомом Кобальту і ціанід-іоном.

Унаслідок наявності ціаногрупи, зв'язаної з Кобальтом, вітамін  $B_{12}$  називають також *ціанокобаламіном*.

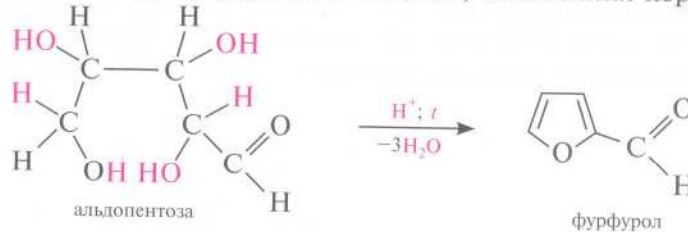
Нині вітамін  $B_{12}$  виробляють у промисловому масштабі мікробіологічно. Він використовується в медичній практиці для лікування анемії, захворювань нервової системи і печінки.

#### ПОХІДНІ ФУРАНУ

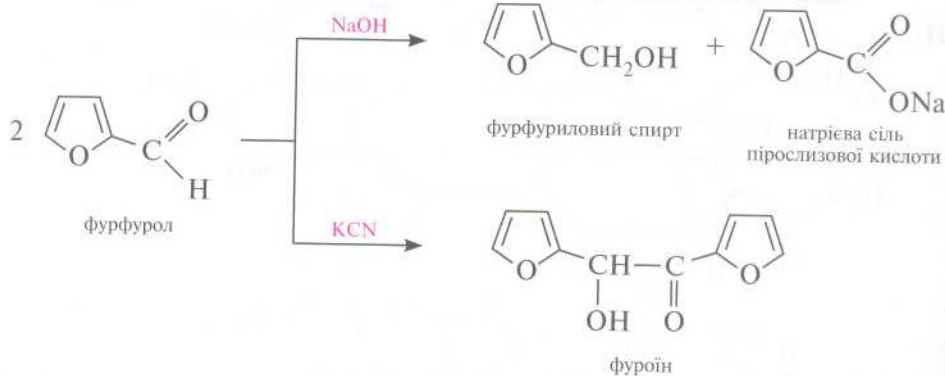


Найважливішим похідним фурану є **фурфурол** (2-фуранкарбальдегід, фурфураль) — безбарвна або ледь жовтувата масляниста рідина (т. кип.  $162^\circ\text{C}$ ), що має приємний запах свіжоспеченого житнього хліба. Уперше був виділений з висівків. Свою назву отримав від лат. *furfur* — висівки.

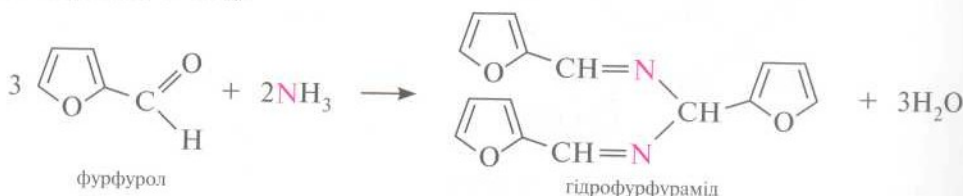
У промисловості фурфурол у великих кількостях добувають кислотним гідролізом полісахаридів пентозанів, які містяться в сільськогосподарських відходах (соломі, луззі соняшнику, кукурудзяних качанах, бавовняних коробочках тощо).



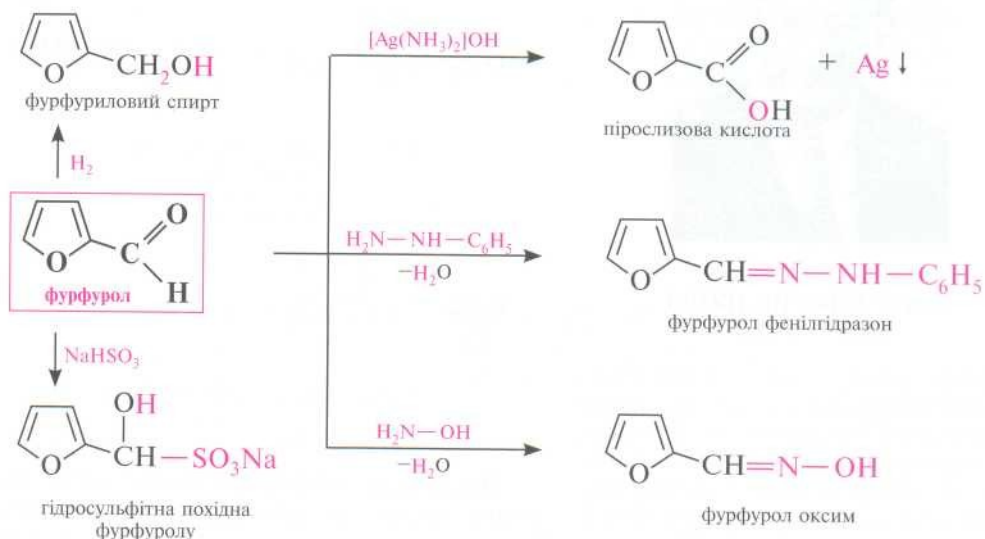
За хімічними властивостями фурфурол *багато в чому подібний до ароматичних альдегідів*, зокрема до бензальдегіду. Як гетероароматичний альдегід фурфурол вступає в реакцію Канніцаро і зазнає конденсації типу бензоїнової:



Фурфурол реагує з амоніаком з утворенням гідрофурфураміду (аналог гідробензаміду, див. с. 396):

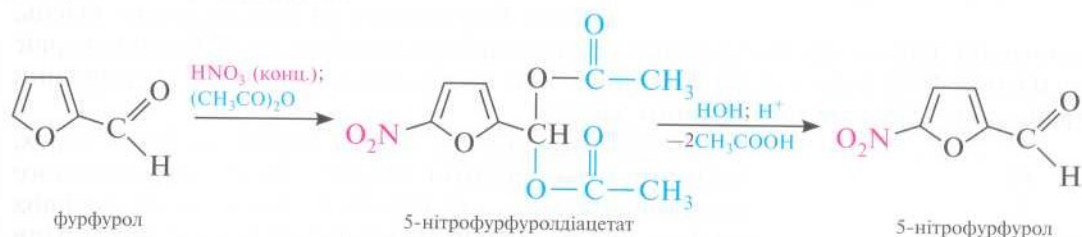


Фурфурол як альдегід окиснюється амоніачним розчином аргентум оксиду, утворюючи пірослизову кислоту, відновлюється у фурфуриловий спирт, приєднує натрій гідросульфит, з гідроксиламіном утворює оксим, з фенілгідазином — фенілгідазон і т. д.

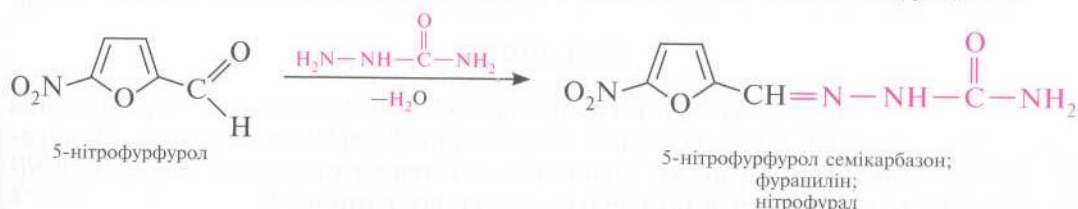


Для фурфуролу, крім реакцій по альдегідній групі, характерні реакції по фурановому ядру. Фурфурол легко вступає в реакції  $S_E$ , при цьому найбільш реакційноздатне положення 5. Унаслідок електроноакцепторного впливу альдегідної групи, що приводить до зниження електронної густини на атомах Карбону фуранового циклу, фурфурол менш ацидофобний, ніж фуран.

Нітрування фурфуролу проводять концентрованою нітратною кислотою в середовищі оцтового ангідриду. У процесі реакції одержують ацилаль — 5-нітрофурфуролдіацетат, який при гідролізі в присутності розведеної сульфатної кислоти утворює 5-нітрофурфурол:



5-Нітрофурфурол — вихідна речовина для синтезу групи лікарських препаратів. Так, при взаємодії 5-нітрофурфуролу із семікарбазидом утворюється семікарбазон 5-нітрофурфуролу, який використовують у медицині під назвою «Фурацилін».





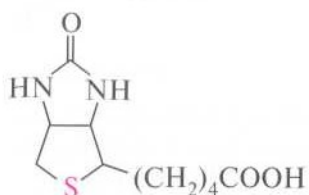
Роберт Бернс ВУДВОРД  
(1917–1979)

Американський хімік-органік. Найбільший фахівець у галузі синтетичної і структурної органічної хімії. Разом зі співробітниками й учнями здійснив синтези: хініну (1944), семперверину (1949), холестеролу і кортизону (1951), стрихніну і ланостерину (1954), резерпіну (1956), хлорофілів  $\alpha$  і  $\beta$  (1960), вітаміну  $B_{12}$  (1971).

Значний його внесок у встановлення структур складних органічних сполук (пеніцилін, патулін, тераміцин, біоміцин, стрептоміцин). Установив (1952) сендвічеву структуру дициклопентадієнілферуму і назвав його фероценом.

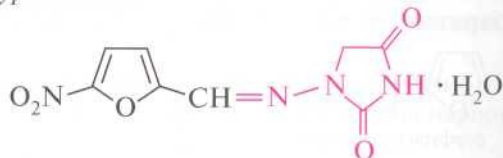
Лауреат Нобелівської премії (1965).

а боковий ланцюг презентований залишком валеріанової кислоти. Біотин уперше виділений 1935 року з яєчного жовтка, при цьому для одержання 1 мг речовини треба взяти 225 кг сухого яєчного жовтка.

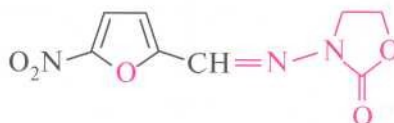


Особливо багаті на біотин нирки, печінка, горох, боби, картопля. Біотин входить до складу активного центру ферментів, які беруть участь у синтезі вищих жирних кислот, білків, нуклеїнових кислот тощо. При нестачі біотину в організмі розвиваються запальні захворювання шкіри (дерматити), які супроводжуються випаданням волосся і ураженням нігтів.

Представниками групи лікарських препаратів нітрофуранового ряду є також *фурадонін* і *фуразолідон*.



1-[N-(5-нітрофурфуриліден)аміно]-  
гідантоїн гідрат;  
фурадонін;  
нітрофурантоїн



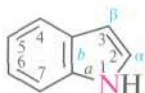
1-[N-(5-нітрофурфуриліден)аміно]-  
2-оксазолідон;  
фуразолідон

Препарати нітрофуранового ряду виявляють високу антибактеріальну активність. Вони широко використовуються в медицині для лікування гнійних і запальних процесів. Особливо цінна властивість цих препаратів у здатності в ряді випадків бути ефективними проти форм збудників, стійких до сульфаніламідів і антибіотиків.

#### ПОХІДНІ ТІОФЕНУ

**Біотин** (вітамін Н). Гетероциклічна частина молекули біотину складається з гідрованих тіофенового та імідазольного кілець.

#### 32.4. ІНДОЛ



Молекула *індолу* (бензо[*b*]піролу) — конденсована гетероциклічна система, що складається з пірольного і бензенового кілець. Нумерацію атомів в індолі починають з гетероатома, атоми Карбону в пірольному циклі позначають також літерами  $\alpha$  і  $\beta$ .

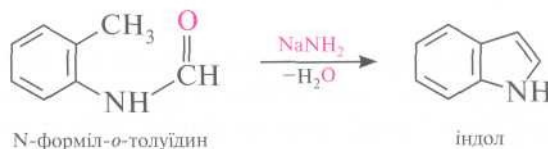


## 32.4.1. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

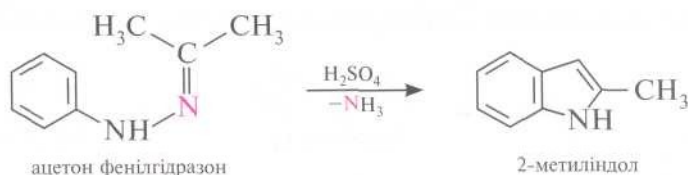
Індол міститься в невеликих кількостях (3–5%) у кам'яновугільній смолі, звідки може бути виділений у чистому вигляді.

Індол та його гомологи можна здобути різними синтетичними методами.

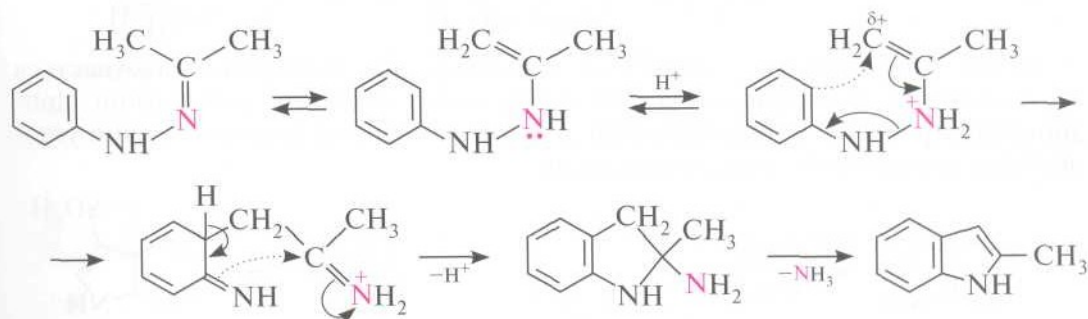
**Циклізація N-форміл-*o*-толуїдину.** Реакція перебігає в присутності сильної основи (калій *трет*-бутаноляту або натрій амід) і належить до реакцій конденсації кротонового типу.



**Перегрупування фенілгідрозонів альдегідів або кетонів у присутності кислотного каталізатора (метод Фішера).** Цей спосіб застосовують для синтезу гомологів індолу з алкільними замісниками в пірольному ядрі. Реакція перебігає при нагріванні фенілгідрозонів альдегідів (за винятком формальдегіду та ацетальдегіду) або кетонів у присутності сульфатної кислоти чи цинк хлориду:



*Механізм реакції:*



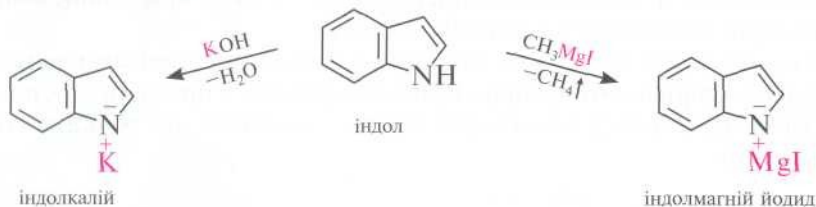
## 32.4.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Індол — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 52°C), що має своєрідний неприємний запах. Добре розчинний у етанолі, етері та толуені, практично не розчинний у воді. У малих концентраціях індол має приємний квітковий запах.

## 32.4.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Індол — *гетероароматична сполука*. За хімічними властивостями він нагадує пірол. Під дією мінеральних кислот індол осмоляється, що вказує на його *ацидофобність*. Подібно до піролу, у реакціях із сильними основами (лужними мета-

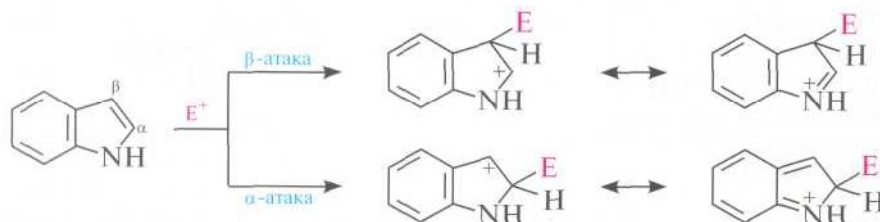
лами, лугами, алкоксидами металів, магнійорганічними сполуками) індол виявляє властивості слабкої NH-кислоти ( $pK_a = 16,97$ ).



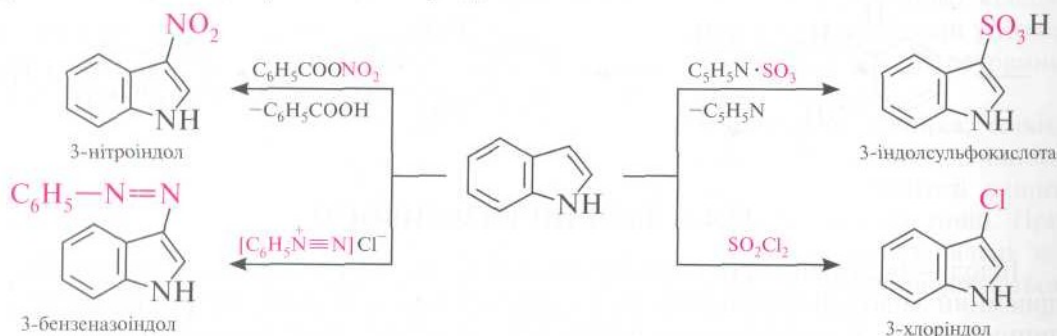
Металічні похідні індолу широко використовують в різних синтезах.

У реакціях електрофільного заміщення в молекулі індолу більш реакційноздатним є гетероциклічне кільце, але на відміну від піролу замісник направляється в  $\beta$ -положення. Це можна пояснити тим, що утворення  $\sigma$ -комплексу за  $\beta$ -положенням для індолу більш вигідний процес (порівняно з  $\alpha$ -положенням), оскільки в цьому випадку позитивний заряд може бути делокалізований без порушення ароматичної системи бензенового ядра.

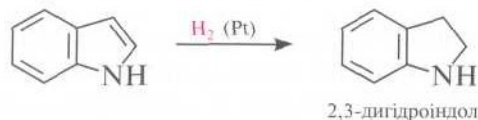
Унаслідок електрофільної атаки  $\alpha$ -положення утворюється  $\sigma$ -комплекс, в якому делокалізація позитивного заряду може бути здійснена лише з порушенням ароматичної системи бензенового кільця, що енергетично для молекули не вигідно.



Якщо  $\beta$ -положення зайняте, то електрофільне заміщення відбувається в  $\alpha$ -положенні. Так, при нітруванні індолу бензоїлнітратом, сульфуванні піридинсульфотриоксидом, галогенуванні сульфурилхлоридом та азосполученні утворюються відповідні  $\beta$ -заміщені продукти:

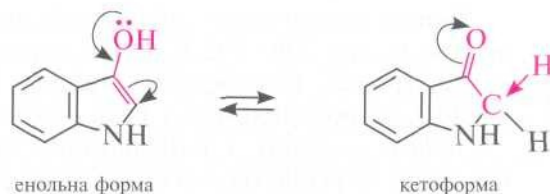


При відновленні індолу воднем у присутності платинового каталізатора утворюється 2,3-дигідроіндол:



## 32.4.4. НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ІНДОЛУ

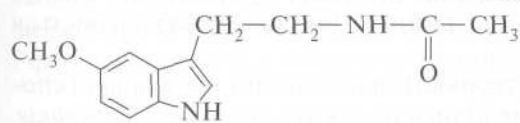
**Індоксил** (3-гідроксиіндол, 3-оксоіндолін). Жовта кристалічна речовина із сильним фенольним запахом (т. пл.  $85^{\circ}\text{C}$ ), розчиняється у воді, спиртах, ацетоні, етері і бензені. У розчинах індоксил існує у двох таутомерних формах — кетонній і енольній (кето-енольна таутомерія), у кристалічному стані — у кетоформі (3-оксоіндолін).



У промисловості індоксил добувають взаємодією аніліну з натрієвою сіллю хлороцтової кислоти. Натрієва сіль N-феніламіноцтової кислоти, яка утворюється в процесі реакції, при нагріванні ( $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ) з натрій амідом перетворюється в індоксил.

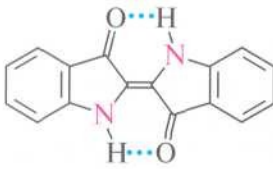
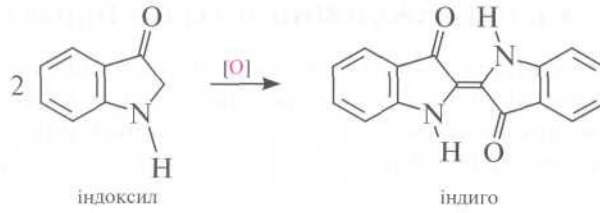


Індоксил легко вступає в реакції, характерні для карбонільних сполук і фенолів. У лужному середовищі індоксил легко окиснюється киснем повітря, утворюючи синій барвник — *індиго*.

**Мелатонін**

Мелатонін — нейрогормон, продукований клітинами епіфіза. Він регулює цикл «сон — неспання», температуру тіла, вироблення гормонів. Рівень мелатоніну збільшується в темний час доби і знижується з наближенням ранку. Люди з високим рівнем мелатоніну сплять довше і міцніше. Концентрація цього гормону в крові змінюється з віком: у шестирічних дітей його в п'ять разів більше, ніж у вісімдесятирічних старих. Саме тому молоді люди мають менше проблем зі сном порівняно з літніми.

Мелатонін спричиняє концентрування пігменту меланіну. Пігментація шкіри, колір волосся і райдужної оболонки ока людини залежать від кількості і розподілу меланіну в клітинах. Виникнення засмаги і поява ластовиння — результат посиленого утворення і відкладення меланіну в шкірі. Припинення біосинтезу меланіну викликає посивіння волосся.

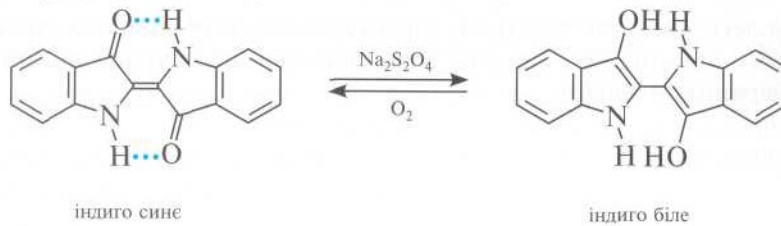


**Індиго.** Темно-синя з мідним відливом кристалічна речовина (т. пл. 390—392°C з розкладанням), розчиняється в хлороформі, нітробензені, аніліні, «льодяній» оцтовій кислоті, не розчиняється у воді, спиртах, етері.

*Індиго* — один з найдавніших органічних барвників, який відрізняється яскравим забарвленням і високою світлостійкістю. Він був відомий ще стародавнім єгиптянам і народам Індії, які добували його з тропічних рослин роду *Indigofera*. Синтетичним шляхом індиго вперше було одержано 1896 року. Зараз найбільш поширений спосіб, побудований на взаємодії аніліну з натрієвою сіллю хлороцтової кислоти з подальшим окисненням індоксилу, що утворюється, киснем повітря (див. схему добування індоксилу, с. 547).

Молекула індиго має *транс*-будову та утворює між групами C=O і NH внутрішньомолекулярні водневі зв'язки.

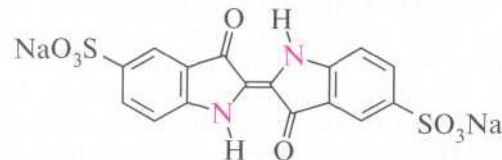
У присутності відновників (глюкоза, натрій дитіонат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) синє індиго легко відновлюється з утворенням безбарвної лейкооснови — білого індиго, який, на відміну від синього, добре розчиняється у воді. На повітрі дуже легко проходить і зворотний процес — біле індиго окиснюється до синього.



Цю властивість індиго використовують при фарбуванні тканин. Оскільки синє індиго не розчиняється у воді, його спочатку відновлюють  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  у біле індиго (розчинну форму) і отриманим розчином обробляють тканину. Потім на повітрі відбувається окиснення білого індиго в синє, і тканина при цьому забарвлюється в синій колір.

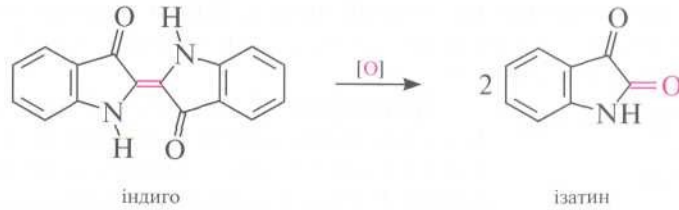
Метод фарбування, при якому барвник утворюється на тканині з безбарвної сполуки, називають *кубовим фарбуванням*, а саме індиго належить до *кубових барвників*.

При сульфуванні індиго концентрованою сульфатною кислотою утворюється індиго-5,5'-дисульфо кислота, динатрієва сіль якої відома під назвою «*індигокармін*».

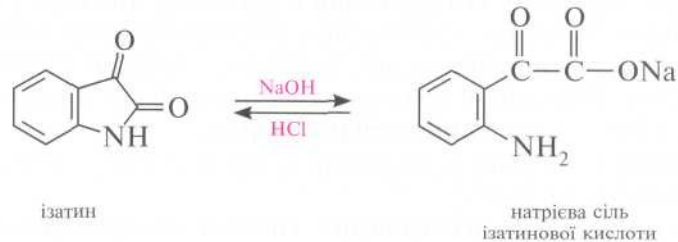
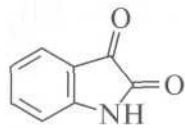


Індигокармін використовують у харчовій промисловості як барвник, а також як індикатор в аналітичній практиці (перехід забарвлення при  $\text{pH} = 11,6 \dots 14,0$ ).

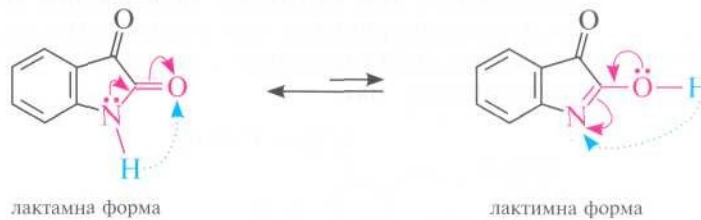
При окисненні індиго нітратною або хромовою кислотою утворюється *ізатин*.



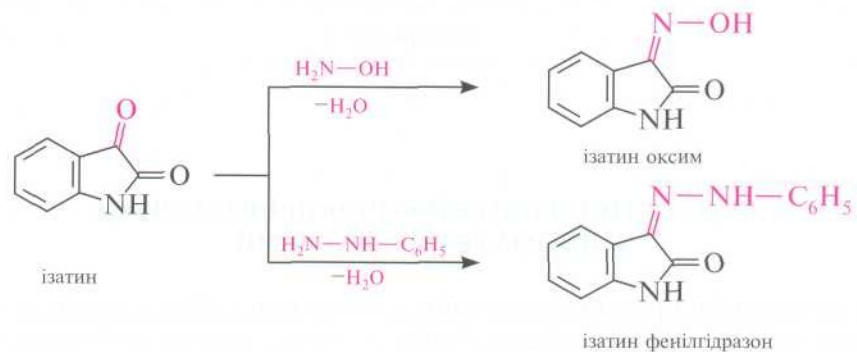
**Ізатин.** Яскраво-червона кристалічна речовина (т. пл. 203°C), розчиняється в гарячій воді, ацетоні, бензені та метанолі. За структурою ізатин є внутрішньомолекулярним циклічним амідом (лактамом) *o*-амінофенілглюксілової кислоти (ізатинової кислоти). У присутності лугу він гідролізується з утворенням солі ізатинової кислоти. При підкисленні розчину солі виділяється ізатинова кислота, яка, будучи малостійкою речовиною, легко циклізується в ізатин.



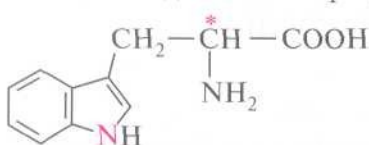
Для ізатину характерна *лактамі-лактимна таутомерія* з перевагою в рівноважній суміші лактамної форми.



Ізатин виявляє властивості карбонільних сполук, причому *в реакціях бере участь β-карбонільна група*. Активність карбонільної групи в α-положенні значно знижена +*M*-ефектом групи NH. Так, ізатин вступає в реакцію з гідроксиламіном і фенілгідразином, утворюючи відповідно оксим і гідразон.



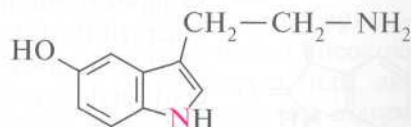
Атом Гідрогену групи NH у молекулі ізатину, як і в індолі, має значну рухливість і може заміщуватися на лужний метал. Ізатин широко використовують в органічному синтезі, а також як аналітичний реагент для фотометричного визначення домішки тіофену в бензені.



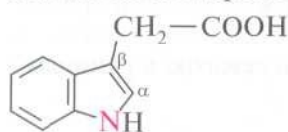
**Триптофан** [2-аміно-3-(β-індоліл)пропіонова кислота]. Кристалічна речовина (т. пл. 289°C), розчинна в гарячій воді і спирті, нерозчинна в хлороформі. Триптофан містить один асиметричний атом Карбону та існує у вигляді двох оптично активних енантіомерів і одного рацемата. *L*-Триптофан — незамінна α-амінокислота, що входить до складу білків.

**Серотонін** [5-гідрокси-3-(β-аміноетил)індол].

Кристалічна речовина (т. пл. 207—212°C), розчинна у воді, нерозчинна в органічних розчинниках. Серотонін є біогенним аміном, що відіграє важливу роль у процесах життєдіяльності організму. Він бере участь у передачі нервових імпульсів, викликає скорочення гладенької мускулатури внутрішніх органів і звуження кровоносних судин, підвищує стійкість капілярів і кількість тромбоцитів у крові. В організмі утворюється з триптофану. З порушенням обміну серотоніну пов'язують появу симптомів шизофренії.

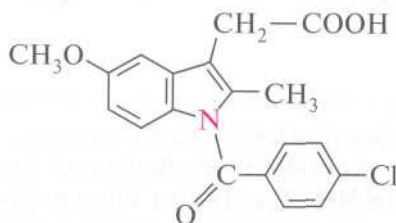


Серотонін використовують у медицині у вигляді солі з адипіновою кислотою як антигеморагічний засіб.



**β-Індолілоцтова кислота** (гетероауксин). Кристалічна речовина (т. пл. 168—169°C), розчинна у воді та етиловому спирті. Гетероауксин — продукт окисного дезамінування триптофану. Він стимулює ріст рослин (гормон росту) і широко використовується в сільському господарстві.

На основі β-індолілоцтової кислоти створений лікарський препарат — *індометацин*, що має сильну протизапальну дію.



індометацин;  
2-метил-5-метокси-1-(*p*-хлоробензоїл)-  
3-індолілоцтова кислота

### 32.5. П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ДВОМА ГЕТЕРОАТОМАМИ

Найважливішими представниками численного класу п'ятичленних гетероциклів із двома гетероатомами є *піразол*, *імідазол*, *тіазол*, *оксазол* та *ізоксазол*.



піразол



імідазол



тіазол



оксазол



ізоксазол

Оскільки в цих сполуках принаймні один із двох гетероатомів є Нітрогеном, вони отримали загальну назву «азоли».

**Азолами** називають п'ятичленні гетероароматичні сполуки, які містять у циклі не менше двох гетероатомів, один із яких — піридиновий атом Нітрогену, а також бі- і поліциклічні системи на основі азольного циклу.

Наведеним гетероциклам властива *ароматичність*. Неподілена пара електронів атома Нітрогену піридинового типу не бере участі в утворенні ароматичного секстету та надає гетероциклам основних властивостей. Крім того, атом Нітрогену піридинового типу, маючи більшу електронегативність, ніж атом Карбону, зменшує  $\pi$ -електронну густину на атомах Карбону циклу і тим самим знижує порівняно з фураном, піролом і тіофеном реакційну здатність зазначених гетероциклів у реакціях електрофільного заміщення.

### 32.5.1. ПІРАЗОЛ

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ



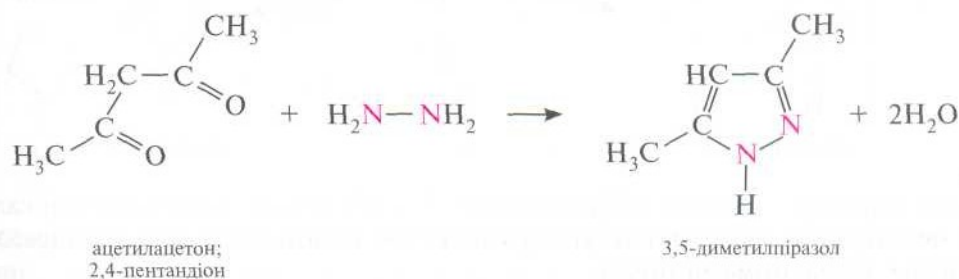
У природі *піразол* (1,2-діазол) та його похідні не зустрічаються. Відома група важливих синтетичних способів добування піразолу.

**Приєднання діазоалканів до ацетиленових вуглеводнів.** Піразол за умов цієї реакції добувають приєднанням діазометану до ацетилену.



Реакцію також застосовують для добування похідних піразолу.

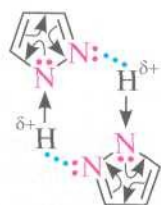
**Взаємодія гідразину, алкіл- або арилгідразинів з 1,3-дикарбонільними сполуками.** Цей спосіб застосовують для добування гомологів піразолу. Так, при взаємодії гідразину з ацетилацетоном утворюється 3,5-диметилпіразол:



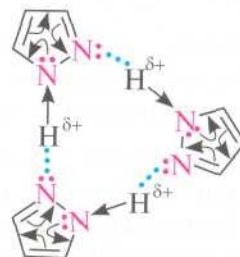
## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**Піразол** — безбарвна кристалічна речовина зі слабким запахом піридину (т. пл. 70°C, т. кип. 187°C), добре розчиняється у воді, в етанолі, етері.

У неполярних розчинниках існує у формі димерів і тримерів за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.



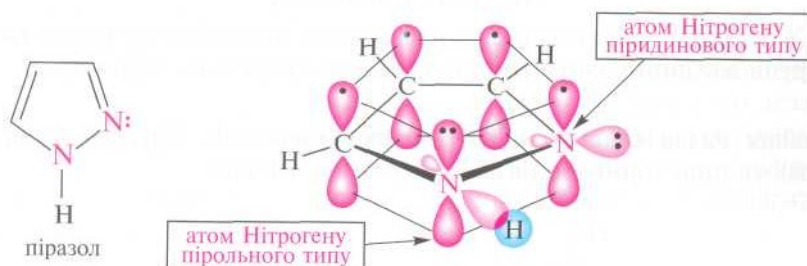
димер піразолу



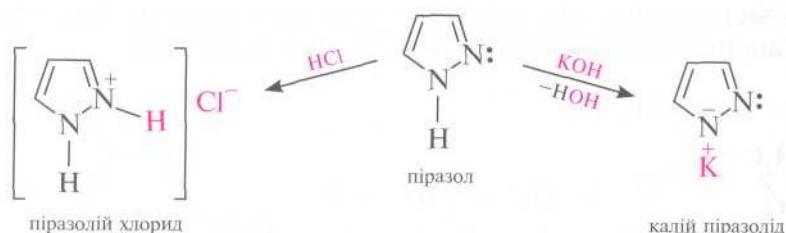
тример піразолу

## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**Кислотність і основність.** Кислотно-основні властивості піразолу зумовлені наявністю в його структурі атомів Нітрогену пірольного і піридинового типів.



За рахунок атома Нітрогену піридинового типу піразол виявляє *основні властивості* ( $pK_{BH^+} = 2,53$ ), за рахунок атома Нітрогену пірольного типу — *слабкі кислотні властивості* ( $pK_a \sim 14$ ). Отже, *піразол* — *амфотерна сполука* і здатний вступати в реакції як з мінеральними кислотами, так і з лугами, утворюючи при цьому солі:

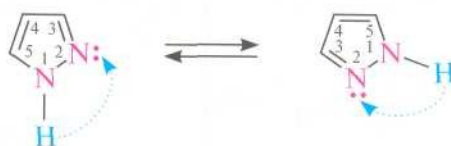


Солі піразолу — досить стійкі сполуки. Їх стабільність зумовлена делокалізацією позитивного заряду в катіоні піразолію або негативного заряду в піразолід-аніоні між всіма атомами циклу.

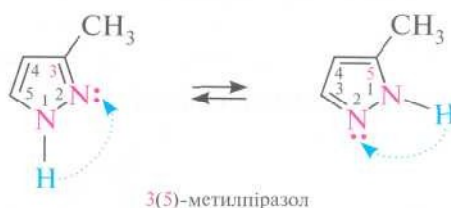




Наявність у молекулі піразолу рухливого атома Гідрогену NH-групи та основного центру — атома Нітрогену піридинового типу є причиною виявлення *прототропної*, або так званої *азольної*, *таутомерії*. *Прототропна таутомерія піразолу та його гомологів зумовлена міграцією протона від NH-групи до атома Нітрогену піридинового типу.*



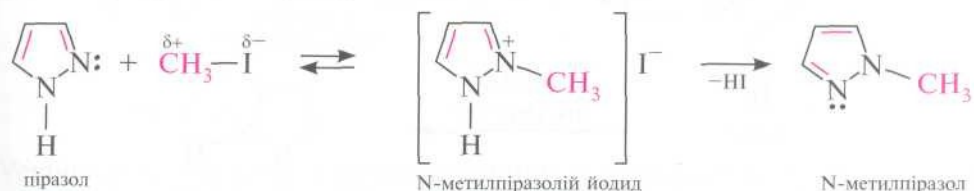
Унаслідок таутомерних перетворень положення 3 і 5 у молекулі піразолу рівноцінні. Так, 3-метилпіразол і 5-метилпіразол є таутомерними формами однієї і тієї ж сполуки:



При цьому міграція протона  $H^+$  відбувається настільки швидко, що виділити індивідуальні таутомери неможливо. Тому в назвах таких сполук поряд з цифрою, яка вказує положення замісника, у дужках наводиться цифра, що позначає можливість відліку від іншого, хімічно ідентичного атома Нітрогену. Так, зазначену вище сполуку називають 3(5)-метилпіразолом.

**Реакції з електрофільними реагентами.** Через електроноакцепторний вплив атома Нітрогену піридинового типу реакційна здатність піразолу з електрофільними реагентами знижена. *Напрямок реакцій  $S_E$  залежить від природи атакуючого реагенту та умов їх проведення.*

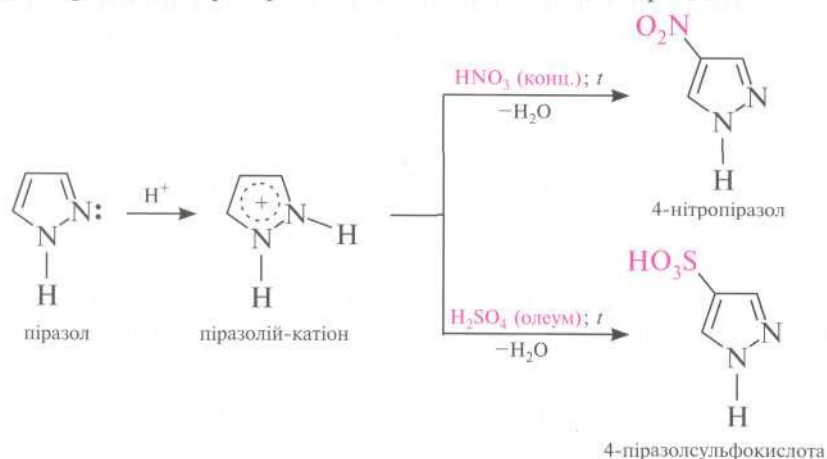
Алкілювання та ацилювання піразолу відбувається зазвичай з утворенням продуктів N-заміщення. Так, при взаємодії піразолу з йодометаном у нейтральному або лужному середовищі утворюється N-метилпіразол:



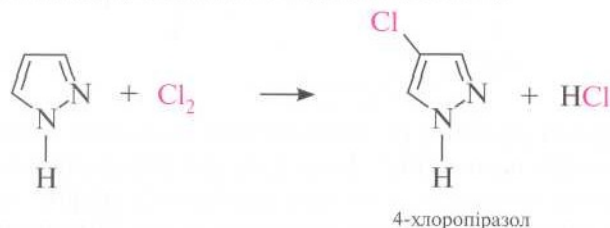
Спочатку електрофільний реагент  $CH_3I$  атакує атом Нітрогену піридинового типу молекули піразолу з утворенням солі — N-метилпіразолій йодиду, яка

відщеплює  $\text{H}^+$ , утворюючи кінцевий продукт реакції. Ця реакція перебігає з переносом реакційного центру. Аналогічно відбувається ацилювання піразолу.

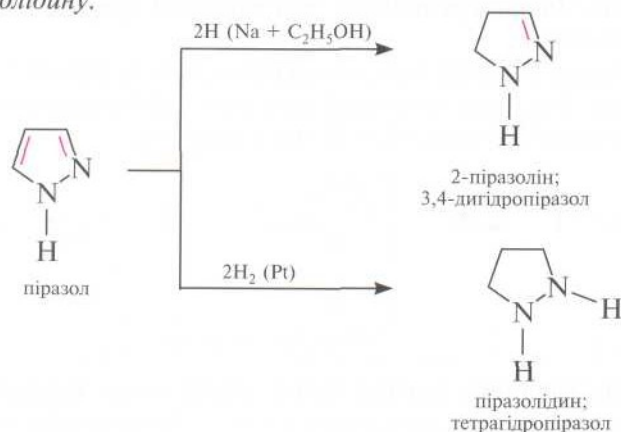
Реакції піразолу із сильними електрофільними реагентами (нітрування, сульфування, галогенування) відбуваються з утворенням продуктів заміщення по атому Карбону в положенні 4 (найбільш віддаленому від атомів Нітрогену). Оскільки піразол не виявляє ацидофобних властивостей, нітрування і сульфування його проводять концентрованими нітратною і сульфатною кислотами відповідно. Обидві реакції перебігають через стадію утворення неактивного катіона піразолію.



Галогенування піразолу проходить порівняно легко.

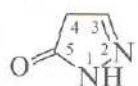


**Реакції відновлення.** При відновленні піразолу воднем у момент виділення ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$ ) утворюється частково гідрований продукт — 2-піразолін. Гідрування в присутності каталізатора приводить до утворення повністю відновленої похідної — піразолідину.

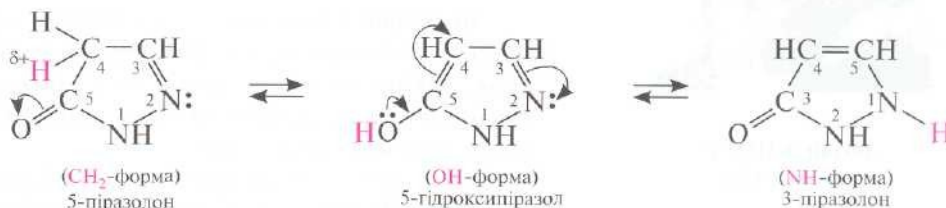


Піразолін і піразолідин — набагато сильніші основи, ніж піразол. Вони виявляють властивості вторинних аліфатичних амінів.

#### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ПІРАЗОЛУ

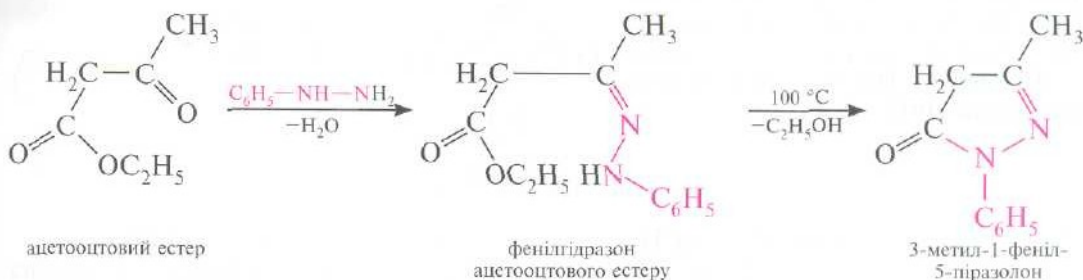


**5-Піразолон** (2-піразолін-5-он). Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 165°C), добре розчиняється у воді, в етиловому спирті, погано — в етері, толуені. 5-Піразолон — таутомерна сполука і може існувати в CH<sub>2</sub>-, OH- та NH-формах:

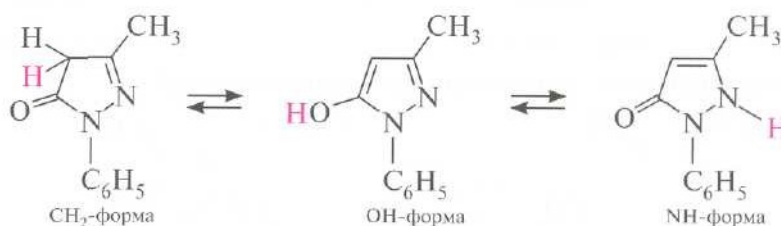


У зазначеній рівновазі істотно переважає CH<sub>2</sub>-форма, тому в назві сполуки віддають перевагу 5-піразолону.

Ядро 5-піразолону входить у структуру ряду лікарських препаратів (*антипірину*, *амідопірину*, *анальгін*). Як вихідну речовину для виготовлення лікарських препаратів піразолонового ряду використовують 3-метил-1-феніл-5-піразолон. Уперше сполука була синтезована 1883 року німецьким хіміком-органіком Людвігом Кнорром з ацетооцтового естеру і фенілгідазину:



3-Метил-1-феніл-5-піразолон, подібно до незаміщеного 5-піразолону, може існувати в трьох таутомерних формах:



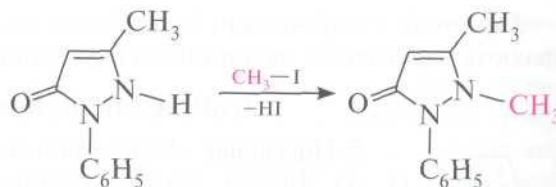
Установлено, що в неполярних розчинниках переважає CH<sub>2</sub>-форма, а у водних розчинах — NH-форма. При взаємодії 3-метил-1-феніл-5-піразолону (у NH-формі) з метилйодидом утворюється 2,3-диметил-1-феніл-5-піразолон (антипірин, феназон).



Людвіг КНОРР  
(1859—1921)

Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені вивченню кето-енольної таутомерії і синтезам на основі ацетооцтового естеру. Відкрив і вивчив (1883) клас піразолів. Розробив метод їх одержання на основі циклоконденсації β-дикарбонільних сполук з гідразинами. Здійснив синтез антипірину (1883), морфоліну (1889). Розробив (1884) метод одержання піролів. Вивчав (з 1889) будову алкалоїдів — кодеїну, морфіну, тебаїну тощо.

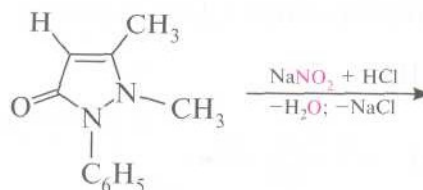
Президент Німецького хімічного товариства (1915—1916).



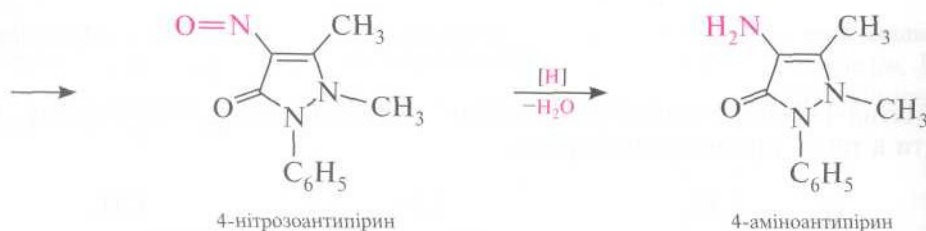
3-метил-1-феніл-5-піразолон    2,3-диметил-1-феніл-5-піразолон;  
антипірин;  
феназон

**Антипірин** (феназон) — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 114°C), гіркувата на смак, добре розчиняється у воді. Використовується в медицині як жарознижуючий і болезаспокійливий засіб.

У молекулі антипірину атом Гідрогену при атомі Карбону в четвертому положенні піразолінового циклу має значну рухливість. При дії нітритної кислоти він легко заміщується на нітрозогрупу. Подальше відновлення 4-нітросоантипірину, що утворився, дає 4-аміноантипірин — вихідний продукт у синтезі амідопірину та анальгіну.



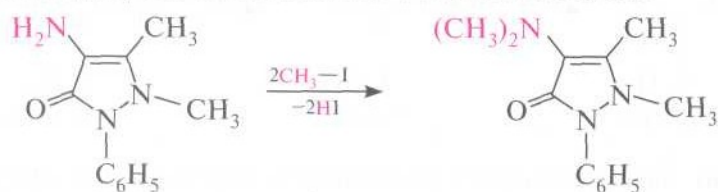
антипірин



4-нітросоантипірин

4-аміноантипірин

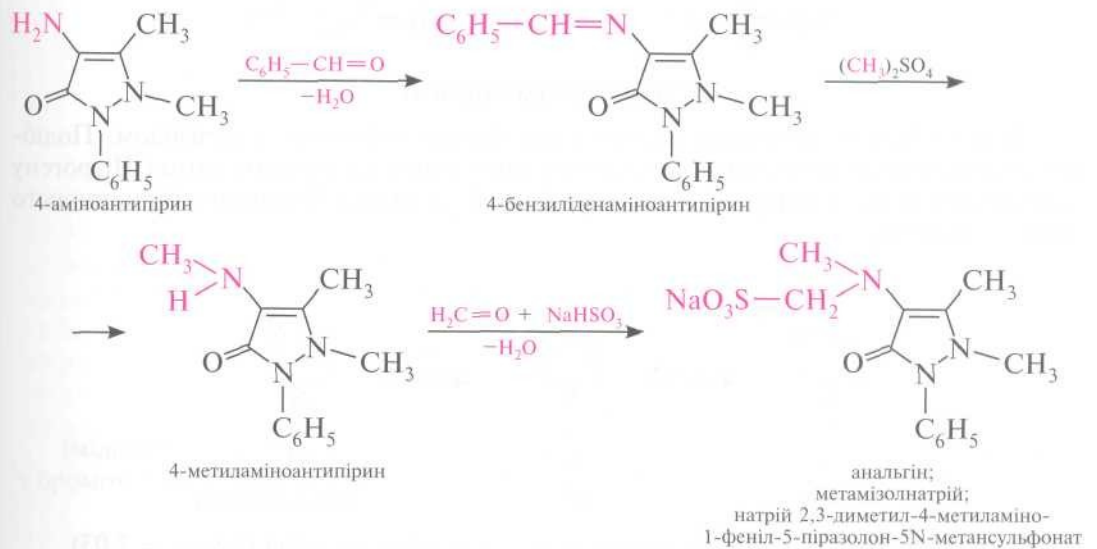
Амідопірин одержують метилюванням 4-аміноантипірину:



4-аміноантипірин

амідопірин;  
2,3-диметил-4-диметиламіно-  
1-феніл-5-піразолон

Анальгін синтезують за схемою:



Амідопирин і анальгін (метамізолнатрій) використовують у медицині як жарознижуючий і болезаспокійливий засоби, причому в амідопирину сильніше виражена жарознижуюча дія, в анальгін — болезаспокійлива.

### 32.5.2. ІМІДАЗОЛ

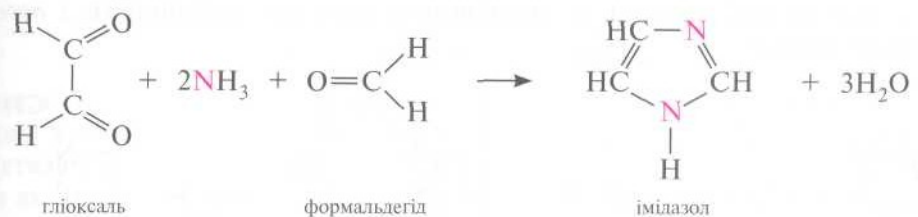


Імідазол (1,3-діазол) — це ізомер піразолу і являє собою гетероароматичну систему, в якій атоми Нітрогену (пірольного та піридинового типів) перебувають у положенні 1 і 3.

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Імідазол та його похідні найчастіше добувають взаємодією 1,2-дикарбонільних сполук, амоніаку та альдегідів.

Імідазол синтезують із глюксалю, амоніаку та формальдегіду:



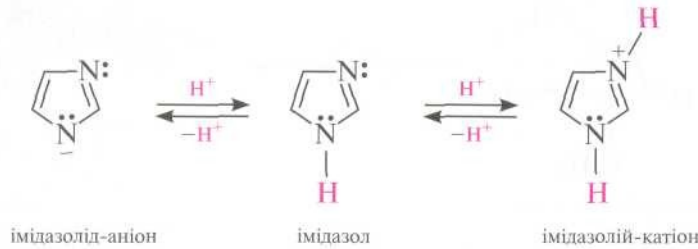
#### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Імідазол — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 90°C, т. кип. 256°C), добре розчинна у воді, в етанолі, етері. У неполярних розчинниках імідазол утворює міжмолекулярні водневі зв'язки, причому, на відміну від піразолу, асоціати мають лінійну структуру:



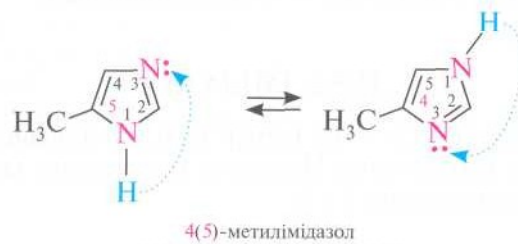
## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За реакційною здатністю імідазол має багато спільного з піразолом. Подібно до піразолу, є *амфотерною сполукою*, виявляючи за рахунок атома Нітрогену пірольного типу слабкі кислотні властивості, а атома Нітрогену піридинового типу — основні.



Однак імідазол порівняно з піразолом — сильніша основа ( $pK_{\text{BH}^+} = 7,03$ ).

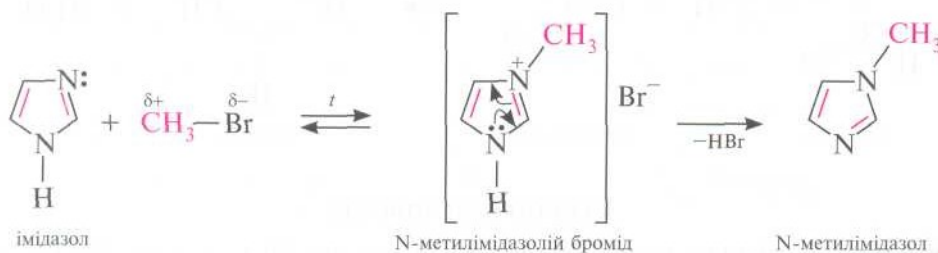
Аналогічно піразолу, для імідазолу та його гомологів характерна *прототропна (азольна) таутомерія*, унаслідок чого положення 4 і 5 імідазольного циклу рівноцінні:



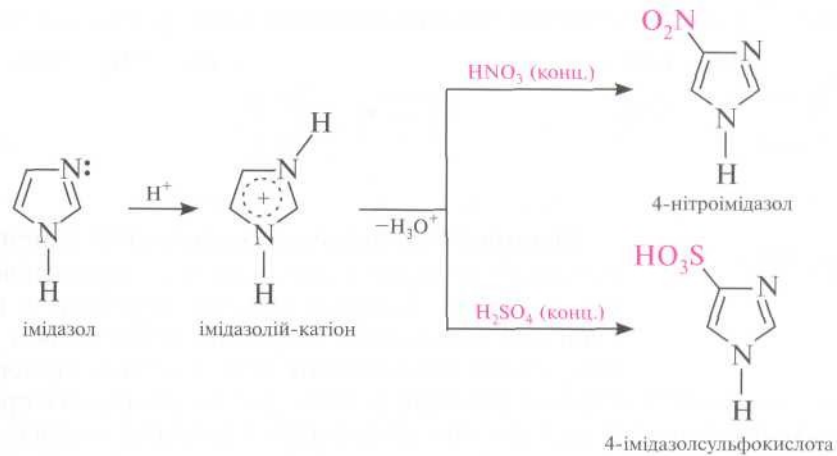
Слід зазначити, що електроноакцепторні замісники ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$  тощо) зміщують таутомерну рівновагу вбік 4-заміщеного ізомеру.

Подібно до піразолу імідазол вступає в реакції з електрофільними реагентами.

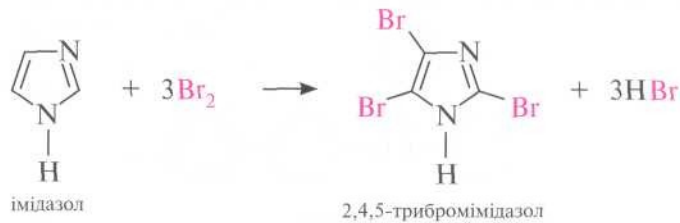
Так, *реакції* алкілювання та ацилювання імідазолу перебігають з *переносом реакційного центру*:



Нітрування і сульфування відбувається переважно в положеннях 4 і 5 імідазольного циклу. Ці реакції проходять дуже важко внаслідок утворення в кислому середовищі малоактивного катіона імідазолію.



Імідазол легко утворює 2,4,5-тригалогенозаміщені продукти при взаємодії з бромом у воді, хлороформі або етері та йодом у водному розчині луку:



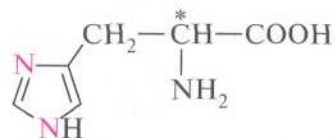
Імідазольний цикл досить стійкий до дії окисників (кисню, калій перманганату тощо) і відновників. Проте під дією пероксидів відбувається руйнування циклу з утворенням оксаміду.



#### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ІМІДАЗОЛУ

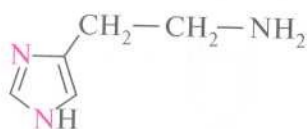
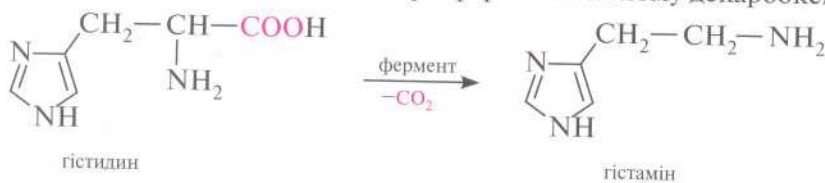
Важливе значення серед похідних імідазолу мають такі природні сполуки, як алкалоїд пілокарпін,  $\alpha$ -амінокислота гістидин і біогенний амін — гістамін.

**Гістидин** [ $\alpha$ -аміно- $\beta$ -(4-імідазоліл)-пропіонова кислота]. До складу багатьох білків входить у *L*-конфігурації.



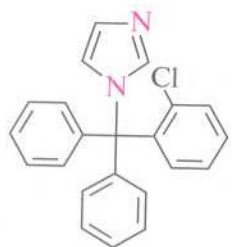
Хлороводневу сіль гістидину використовують у медицині для лікування гепатитів, виразкової хвороби шлунка і дванадцятипалої кишки.

Гістидин перетворюється в гістамін при ферментативному декарбоксілюванні.

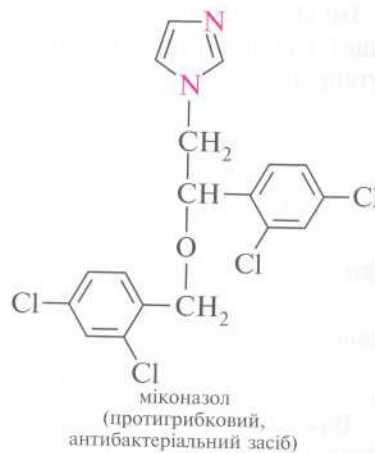


**Гістамін** [4-(2'-аміноетил)імідазол]. Є біогенним аміном, що бере участь у регуляції життєво важливих функцій організму. Зазвичай гістамін перебуває в організмі у вигляді неактивних лабільних комплексів з білками. При деяких патологічних станах (опіки, відмороження, потраплянні в організм хімічних речовин, у тому числі і лікарських препаратів, алергійні захворювання і т. ін.) гістамін виділяється у вільному вигляді. Вільний гістамін має високу активність: викликає спазм гладенької мускулатури, розширює капіляри і збільшує їхню проникність, підсилює секрецію шлункового соку.

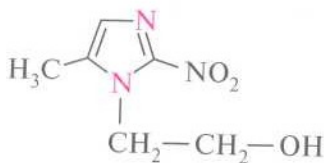
Відомий ряд лікарських препаратів на основі імідазолу:



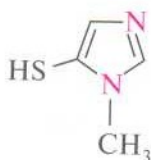
клотримазол  
(антимікотичний,  
антиризомонадний засіб)



міконазол  
(протигрибковий,  
антибактеріальний засіб)



метронідазол  
(антибактеріальний,  
антипротозойний засіб)



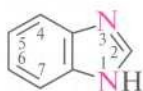
мерказоліл;  
тіамазол  
(тиреостатичний засіб)



етимізол  
(дихальний аналептик)



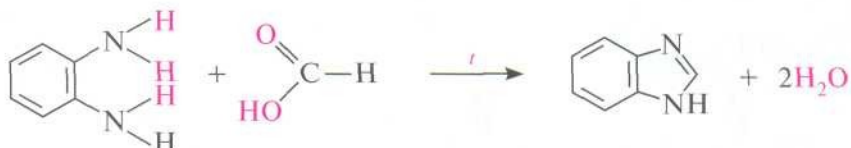
## 32.5.3. БЕНЗІМІДАЗОЛ



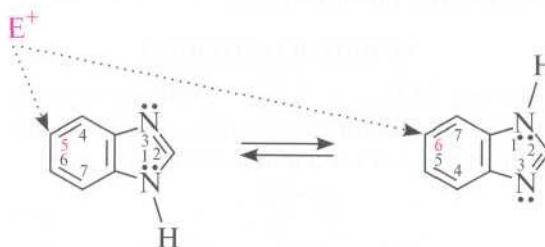
*Бензімідазол* — це конденсована гетероциклічна система, що складається з бензенового та імідазольного кілець.

Бензімідазол — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 170°C), добре розчиняється у воді, в етанолі та інших полярних розчинниках.

Бензімідазол і його похідні добувають **при нагріванні *o*-фенілендіаміну (1,2-діамінобензену) з карбоновими кислотами**. У синтезі бензімідазолу використовують мурашину кислоту.

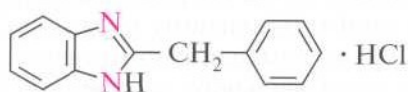


За *хімічними властивостями* бензімідазол багато в чому нагадує *імідазол*. Зокрема, для нього характерні амфотерні властивості, прототропна таутомерія, реакції алкілювання за участі атомів Нітрогену. Проте в реакційній здатності бензімідазолу та імідазолу є і відмінності. Конденсоване бензенове кільце приводить до зниження основності бензімідазолу ( $pK_{BH^+} = 5,53$ ) і підвищення його кислотності ( $pK_a = 13,2$ ) порівняно з імідазолом. Реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування) для бензімідазолу проходять дуже важко і переважно в положеннях 5 або 6 бензенового кільця.



Бензімідазольний цикл входить до складу деяких природних речовин (вітамін  $B_{12}$ ), а також синтетичних лікарських препаратів (дибазол).

*Дибазол (бендазол)* виявляє судинорозширювальну, спазмолітичну і гіпотензивну дію. Його широко використовують у медичній практиці при спазмах кровоносних судин і гладенької мускулатури внутрішніх органів.



дибазол;  
бендазол;  
2-бензилбензімідазол гідрохлорид

## 32.5.4. ТІАЗОЛ

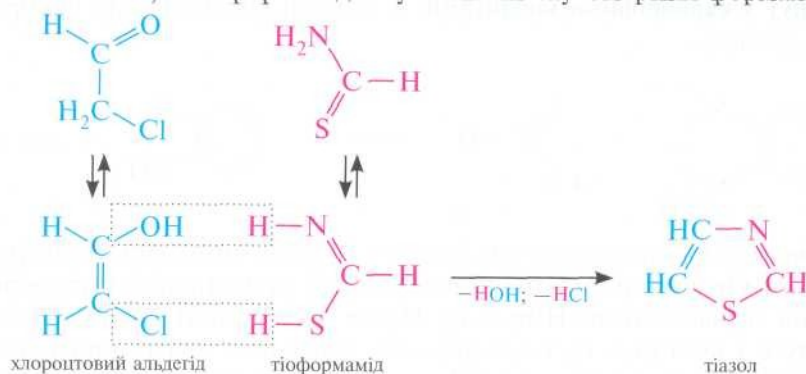


За хімічною будовою *тіазол* (1,3-тіазол) можна розглядати як аналог тіофену, в якому група  $=CH-$  у положенні 3 заміщена на атом Нітрогену.

## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

У природі тiazол у вільному стані не знайдений, але його ядро входить до складу багатьох природних сполук (вітамін В<sub>1</sub>, пеніциліни тощо).

Один з найважливіших методів синтезу тiazолу та його похідних — взаємодія  $\alpha$ -галогенозаміщених карбонільних сполук з амідами тіокислот (синтез Ганча). Тiazол добувають із хлороцтового альдегіду та тіоформаміду, причому альдегід вступає в реакцію в енольній, а тіоформамід — у тiольній таутомерних формах:

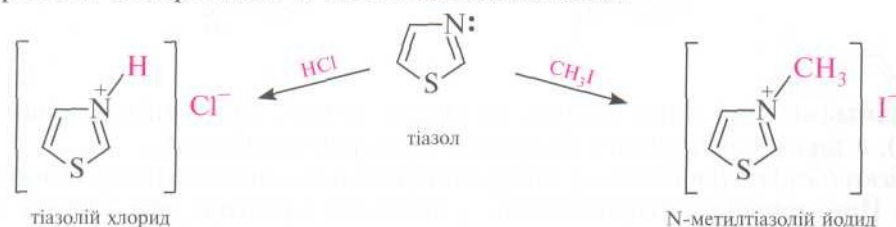


## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

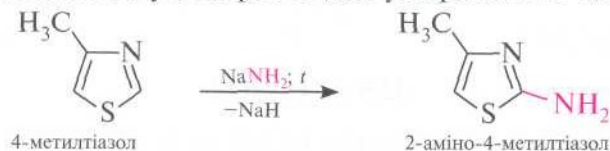
Тiazол — безбарвна рідина з неприємним запахом (т. кип. 117°C), добре розчиняється у воді та органічних розчинниках.

## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

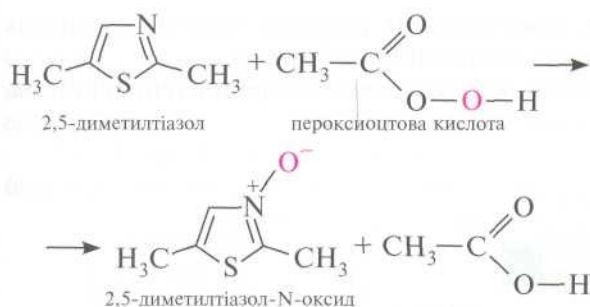
Тiazол — слабка основа ( $pK_{\text{BH}^+} = 2,53$ ). З мінеральними кислотами утворює солі тiazолію, при дії галогеналканів проходить алкілювання по атому Нітрогену з утворенням четвертинних N-алкілтiazолієвих солей.



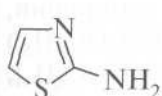
Наявність у молекулі тiazолу атома Нітрогену піридинового типу приводить до зниження електронної густини в тiazольному кільці, що, з одного боку, утруднює перебіг реакцій електрофільного заміщення (нітрування, сульфонування), а з іншого — створює умови для нуклеофільного заміщення. Електрофільне заміщення відбувається у положенні 5, а нуклеофільне — у положенні 2 тiazольного ядра. Так, при нагріванні 4-метилтiazолу з натрій амідом утворюється 2-аміно-4-метилтiazол.



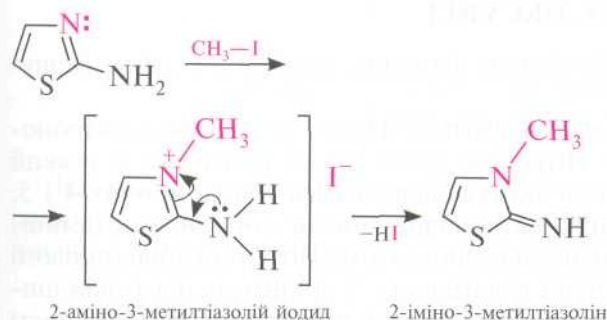
Тiazол досить стійкий до дії відновників, проте в присутності пероксикислот тiazолі окиснюються з утворенням N-оксидів (N-окиснення):



## НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ТІАЗОЛУ



**2-Амінотіазол** — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 90°C), добре розчиняється у воді, в етанолі, етері та хлороформі. 2-Амінотіазол має властивості ароматичних амінів. *За участі аміногрупи він вступає в реакції ацилювання, діазотування, з альдегідами — утворює продукти конденсації.* Однак, на відміну від ароматичних амінів, *реакція алкілювання 2-амінотіазолу проходить по атому Нітрогену тіазольного кільця:*



2-Амінотіазол широко використовують у виробництві лікарських засобів.



Ряд похідних 2-амінотіазолу — це сульфаніламідні препарати (*норсульфазол, фталазізол* тощо), що мають антибактеріальну дію (див. с. 510).



Артур Рудольф ГАНЧ (ХАНЧ)  
(1857—1935)

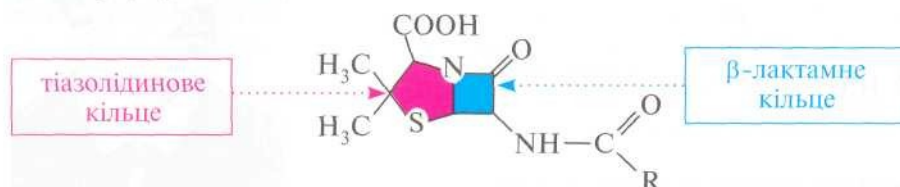
Німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені синтезу і стереохімії органічних сполук. Відкрив (1882) реакцію одержання похідних піридину циклоконденсацією естерів β-кетокислот з альдегідами або кетонами і амоніаком (синтез Ганча). Синтезував тіазол (1887), імідазол, оксазол, селенозол. Висунув (1890) теорію стереоізомерії молекул, які містять подвійний зв'язок N=C. Показав (1894), що діазосполуки можуть існувати у вигляді *син-* і *анти-*форм. Досліджував таутомерію нітросполук і виділив (1896) дві таутомерні форми фенілнітрометану.

Вивчав взаємозв'язок кольору і структури органічних сполук. Висунув (1923) теорію псевдокислот і псевдооснов.

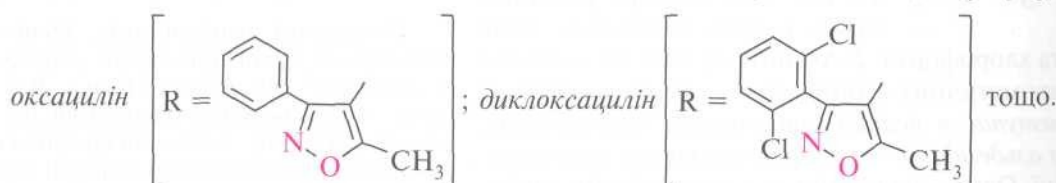
**Пеніциліни** — група антибіотиків, продукованих різними видами плісневих грибів *Penicillium*, та їх аналоги напівсинтетичного виробництва.

В основі структури пеніцилінів лежить конденсована гетероциклічна система, яка складається з тiazолідинового та  $\beta$ -лактамного кілець.

Загальна формула пеніцилінів



У медичній практиці знайшли широке застосування такі природні пеніциліни, як *бензилпеніцилін* ( $R = -CH_2C_6H_5$ ), *феноксиметилпеніцилін* ( $R = -CH_2OC_6H_5$ ) тощо, а також напівсинтетичні пеніциліни — *ампіцилін* [ $R = -CH(NH_2)C_6H_5$ ],



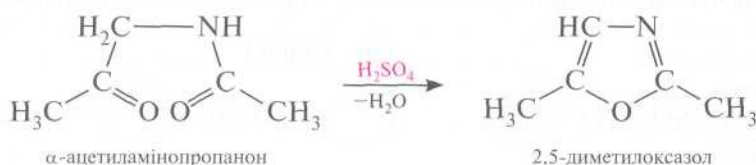
Препарати групи пеніциліну — важливі антимікробні засоби.

### 32.5.5. ОКСАЗОЛ



*Оксазол* (1,3-оксазол) — безбарвна рідина (т. кип.  $69^\circ\text{C}$ ), добре змішується з етанолом і етером.

Оксазоли — *гетероароматичні сполуки*. Однак унаслідок електроноакцепторного впливу атома Нітрогену вони важко вступають у реакції електрофільного заміщення. Ці реакції можуть відбуватися в положеннях 4 і 5, якщо оксазолний цикл активований електронодонорними замісниками (аміно- або гідроксигрупа). Завдяки вільній парі електронів атома Нітрогену піридинового типу оксазоли виявляють слабкі основні властивості. Для синтезу оксазолів широко використовують метод циклодегідратації  $\alpha$ -ациламінокетонів у присутності мінеральних кислот.



Серед похідних оксазолу відомі речовини, які виявляють жарознижуючу, анальгетичну, антибактеріальну та снотворну дії.

### 32.5.6. ІЗОКСАЗОЛ



*Ізоксазол* (1,2-оксазол) — безбарвна рідина (т. кип.  $95^\circ\text{C}$ ), обмежено розчинна у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках.

Ізоксазол має *ароматичні властивості*. Реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфування) відбуваються переважно в положенні 4, яке найменше піддається впливу гетероатомів. Як і оксазол, ізоксазол — слабка основа ( $pK_{\text{BH}^+} = 1,3$ ).

Загальним методом добування ізоксазолу та його похідних є **реакція 1,3-дикарбонільних сполук з гідроксиламіном**:

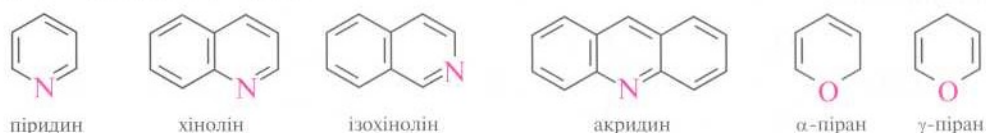


Ряд лікарських препаратів створений на основі ізоксазолів — антибіотики *оксацилін* та *диклоксацилін* (див. с. 564), протитуберкульозний засіб — *циклосерин*. До складу численної групи сульфаніламідних препаратів (бісептол, ко-тримоксазол, бактрим тощо) входить *сульфаметоксазол* (див. с. 510).

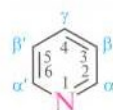


## 32.6. ШЕСТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ОДИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Найважливішими представниками цієї групи сполук є нітрогеномісні гетероцикли — *піридин*, *хінолін*, *ізохінолін*, *акридин*, а також оксигеномісні гетероцикли — *α-піран* і *γ-піран*:



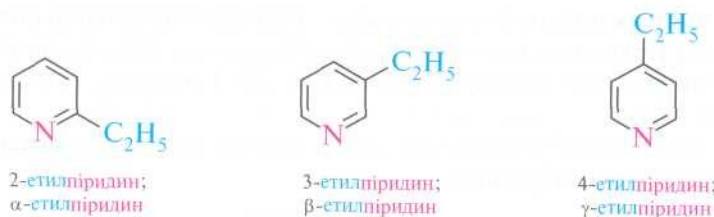
### 32.6.1. ПІРИДИН



За хімічною будовою *піридин* (*азин*)<sup>1</sup> можна розглядати як аналог бензену, у молекулі якого група  $\text{—CH=}$  заміщена атомом Нітрогену.

Для назви похідних піридину здійснюють нумерацію атомів циклу або використовують позначення грецькими літерами. Положення 2,6 називають  $\alpha, \alpha'$ ; положення 3,5 —  $\beta, \beta'$ ; положення 4 —  $\gamma$ .

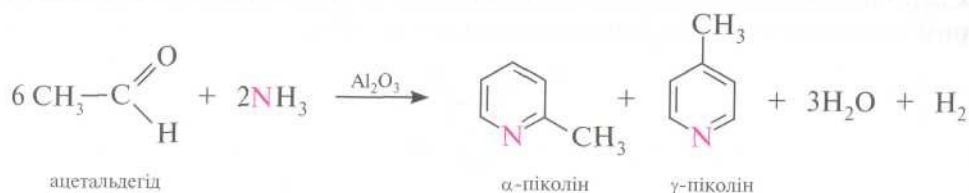
<sup>1</sup> *Азинами* називають шестичленні гетероароматичні нітрогеномісні сполуки, які містять у циклі хоча б один піридиновий атом Нітрогену, а також бі- і поліцикличесні системи на основі азинового циклу.



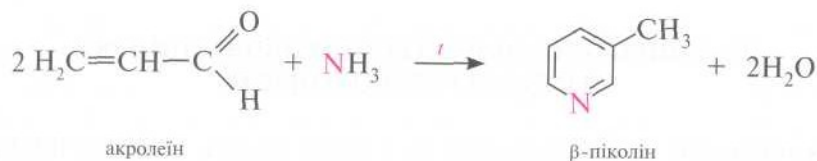
## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Піридин та його монометильні похідні — α-, β- і γ-піколіни — містяться в великих кількостях у кам'яновугільній смолі (продукт сухої перегонки кам'яного вугілля), з якої їх виділяють в індивідуальному вигляді. Відомо кілька синтетичних методів одержання піридину та його гомологів, найбільш важливі з них ґрунтуються на **реакції конденсації альдегідів з амоніаком**.

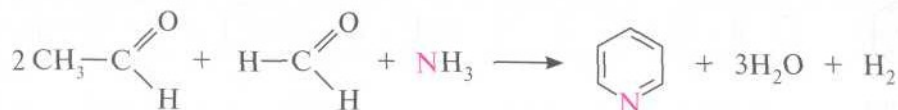
Так, з ацетальдегіду та амоніаку при 400 °С у присутності каталізатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утворюється суміш, яка складається головним чином з 2- і 4-метилпіридинів:



При нагріванні акролеїну з амоніаком переважно утворюється β-піколін:



Конденсацією ацетальдегіду і формальдегіду з амоніаком одержують незаміщений піридин:



Використовуючи інші альдегіди та їх суміші, можна добувати різні алкілпіридини.

Синтез піридину також здійснюють при взаємодії ацетилену з ціанідною кислотою:



## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

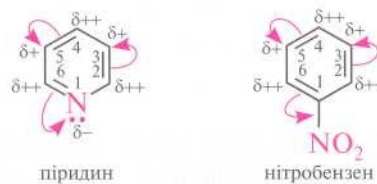
*Піридин* — безбарвна рідина з характерним неприємним запахом (т. кип. 115 °С), що зміщується з водою, етанолом і більшістю органічних розчинників.

## БУДОВА ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Піридин* — гетероароматична сполука, яка містить циклічну шести- $\pi$ -електронну кон'юговану систему (див. с. 526). Неподілена пара електронів атома Нітрогену не бере участі в утворенні ароматичного секстету та зумовлює основні властивості піридину. На відміну від бензену, у молекулі піридину електронна густина розподілена нерівномірно, що підтверджує порівняно великий дипольний момент (2,26 D). Унаслідок електроноакцепторного впливу атома Нітрогену в піридиновому циклі на всіх атомах Карбону електронна густина знижена, причому більшою мірою — у положеннях 2, 4 і 6 ( $\alpha$ - і  $\gamma$ -положення), меншою — у положеннях 3 і 5 ( $\beta$ -положення).

*Піридин* —  $\pi$ -дефіцитна гетероароматична система.

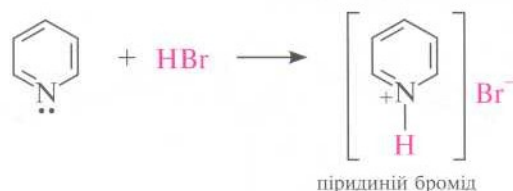
Вплив атома Нітрогену на електронну гуστину піридинового ядра порівняно з впливом нітрогрупи на бензенове кільце в молекулі нітробензену:



Характерні для піридину реакції можна умовно розділити на три групи:

- реакції за участі гетероатома;
- реакції заміщення атомів Гідрогену піридинового циклу;
- реакції відновлення та окиснення.

**Реакції, які відбуваються за участі гетероатома. Взаємодія з кислотами.** *Піридин є слабкою основою.* Основність піридину ( $pK_{BH^+} = 5,25$ ) близька до основності аніліну ( $pK_{BH^+} = 4,6$ ). Водні розчини піридину забарвлюють червоний лакмусовий папір у синій колір. При взаємодії із сильними мінеральними та органічними кислотами (хлоридна, бромідна, сульфатна, пікринова тощо) піридин утворює піридинієві солі, які добре кристалізуються:



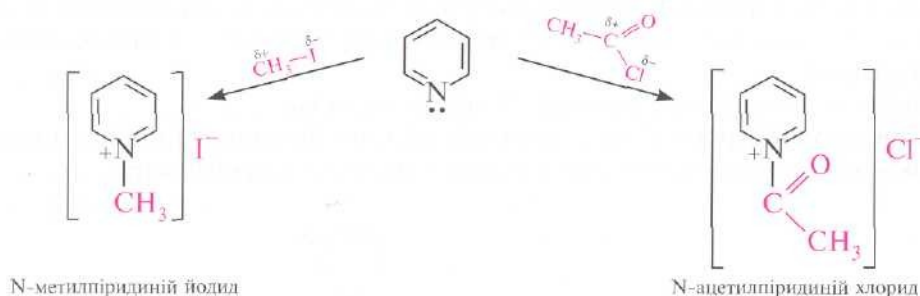
Утворення солі з пікриною кислотою використовують для ідентифікації піридину.

**Взаємодія із сульфур(VI) оксидом.** За участі неподіленої пари електронів атома Нітрогену піридин порівняно легко реагує із сульфур(VI) оксидом, утворюючи донорно-акцепторний комплекс — піридинсульфотриоксид:



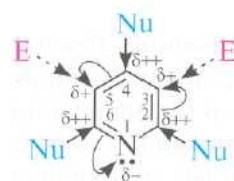
Піридинсульфотриоксид використовують в органічному синтезі як м'який сульфуючий реагент при сульфурванні ацидофобних гетероциклів (див. с. 533).

**Взаємодія з алкіл- та ацилгалогенідами.** При взаємодії з алкіл- та ацилгалогенідами піридин утворює четвертинні солі N-алкіл- і N-ацилпіридинію відповідно. У цих реакціях атом Нітрогену молекули піридину виявляє нуклеофільні властивості, надаючи пару електронів для утворення зв'язку з електрофільним атомом Карбону молекули галогеналкану або галогенангідриду карбонової кислоти:



Солі N-ацилпіридинію характеризуються високою реакційною здатністю ацильного фрагмента відносно нуклеофілів і тому є ефективними ацилюючими реагентами.

**Реакції заміщення атомів Гідрогену піридинового циклу.** Для піридину характерні реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення ( $S_E$ ,  $S_N$ ).



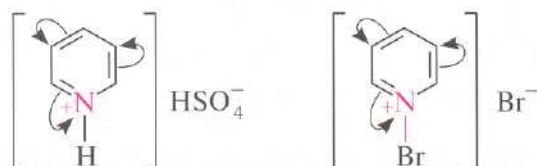
**Реакції електрофільного заміщення** в піридиновому циклі проходять лише за жорстких умов. Так, нітрування здійснюється з низьким виходом при нагріванні піридину з калій нітратом у димчій сульфатній кислоті при 300°C, сульфурванні — при нагріванні з олеумом (220—270°C) у присутності каталізатора — меркурій(II) сульфату, бромованні — можливе при дії броду в олеумі. Електрофільний реагент направляється в  $\beta$ -положення циклу:



Реакції алкілювання та ацилювання за Фріделем—Крафтсом для піридину не характерні. Низька реакційна здатність піридинового циклу в реакціях електрофільного заміщення та орієнтація заміщення в  $\beta$ -положення зумовлені електроноакцепторними властивостями гетероатома ( $-I$ -,  $-M$ -ефекти), який, знижуючи електронну густину на всіх атомах Карбону циклу, меншою мірою впливає на  $\beta$ -положення, що і визначає місце атаки електрофільним реагентом. Крім того,



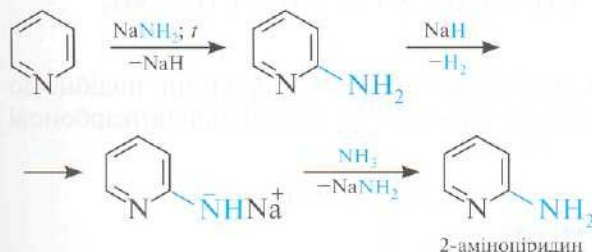
у реакціях із протонними реагентами (нітрування, сульфування) піридин утворює по гетероатому солі піридинію, а з галогенами — донорно-акцепторні комплекси, в яких на атомі Нітрогену з'являється позитивний заряд, а це, у свою чергу, приводить до ще більшої дезактивації піридинового циклу.



піридиний гідросульфат

N-бромопіридиній бромід

**Реакції нуклеофільного заміщення** внаслідок зниження електронної густини на атомах Карбону піридинового циклу полегшуються. На відміну від бензену, *піридин досить легко реагує з нуклеофільними реагентами*, утворюючи продукти заміщення в положеннях 2, 4 або 6 ( $\alpha$ - і  $\gamma$ -положення). З реакцій нуклеофільного заміщення найбільше відомі *амінування за Чичибабіним*, яке ґрунтується на взаємодії піридину з натрій амідом  $\text{NaNH}_2$  у середовищі рідкого амоніаку при нагріванні. Унаслідок реакції утворюється 2-амінопіридин.



2-амінопіридин

Подальше амінування приводить до утворення 2,6-діамінопіридину. Заміщення на аміногрупу атома Гідрогену в  $\gamma$ -положенні відбувається тільки в тому разі, якщо  $\alpha$ -положення вже зайняті.

Уперше цю реакцію здійснив російський хімік-органік Олексій Євгенович Чичибабін 1914 року, тому вона отримала назву «*реакція Чичибабіна*», а надалі була поширена і на інші гетероциклічні сполуки.

*Механізм реакції:*

 $\sigma$ -комплекс

**Олексій Євгенович ЧИЧИБАБІН**  
(1871—1945)

Російський хімік-органік. Закінчив Московський університет (1892).

Основні наукові дослідження присвячені хімії нітрогеновмісних гетероциклічних сполук (піридину та його похідних). Відкрив (1906) реакцію циклоконденсації альдегідів з амоніаком з утворенням гомологів піридину (реакція Чичибабіна). Розробив (1914) спосіб амінування піридину. Синтезував піридин (1924) взаємодією оптового, мурашиного альдегідів з амоніаком.

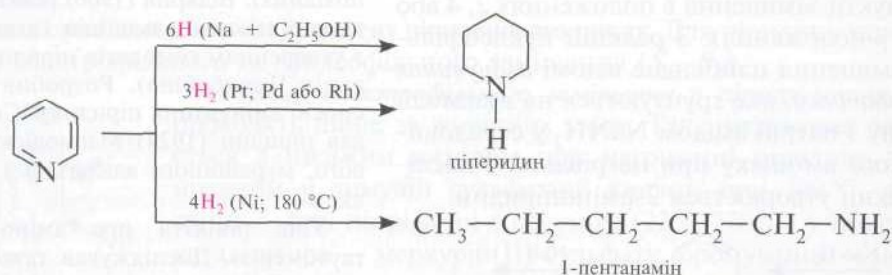
Увів поняття про аміно-імінну таутомерію. Досліджував таутомерію аміно- і гідроксипіридинів. Відкрив (1919) явище фототропії в ряді похідних піридину. Установив будову алкалоїдів (пілокарпін, бергенін, антонін). Автор підручника «Основні засади органічної хімії» (1925) (7 видань).

Реакція перебігає за механізмом  $S_N2$ . На першій стадії нуклеофільна частинка ( $\text{NH}_2$ ) атакує піридинове кільце з утворенням  $\sigma$ -комплексу. На другій стадії  $\sigma$ -комплекс стабілізується шляхом відщеплення гідрид-іона  $\text{H}^-$ .

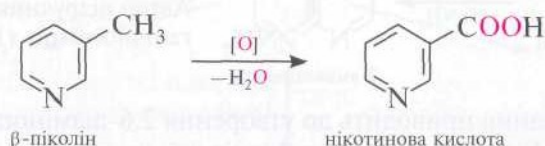
Аналогічно амінуванню проходить гідроксилування піридинового циклу. При пропусканні парів піридину над сухим калій гідроксидом при  $300\text{--}320^\circ\text{C}$  утворюється 2-гідроксипіридин:



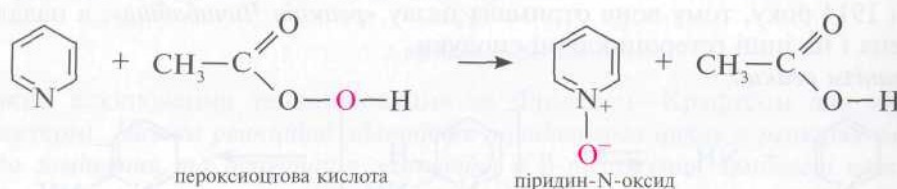
**Реакції відновлення та окиснення. Відновлення.** Піридиновий цикл порівняно з бензеновим відновлюється легше. Залежно від природи відновників та умов гідрування утворюються різні продукти. При відновленні піридину воднем у момент виділення (металічний натрій у етанолі) або воднем над платиновим, паладієвим або родієвим каталізатором утворюється піперидин. За досить жорстких умов, наприклад, при високотемпературному каталітичному гідруванні, відбувається відновне розщеплення піридинового кільця по зв'язку  $\text{C—N}$  з утворенням 1-пентанаміну.



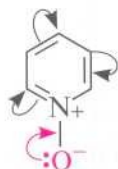
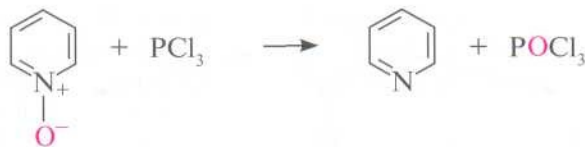
**Окиснення.** Піридинове кільце стійке до дії окисників. Алкілпіридини, подібно до алкілбензенів, окиснюються досить легко, утворюючи відповідні піридинкарбонові кислоти.



Під дією пероксикислот піридиновий цикл окиснюється по атому Нітрогену з утворенням N-оксидів (N-окиснення):



Піридин-N-оксид і його похідні досить легко відновлюються до вихідних піридинів. Як відновні агенти частіше використовують галогеніди фосфору(III).

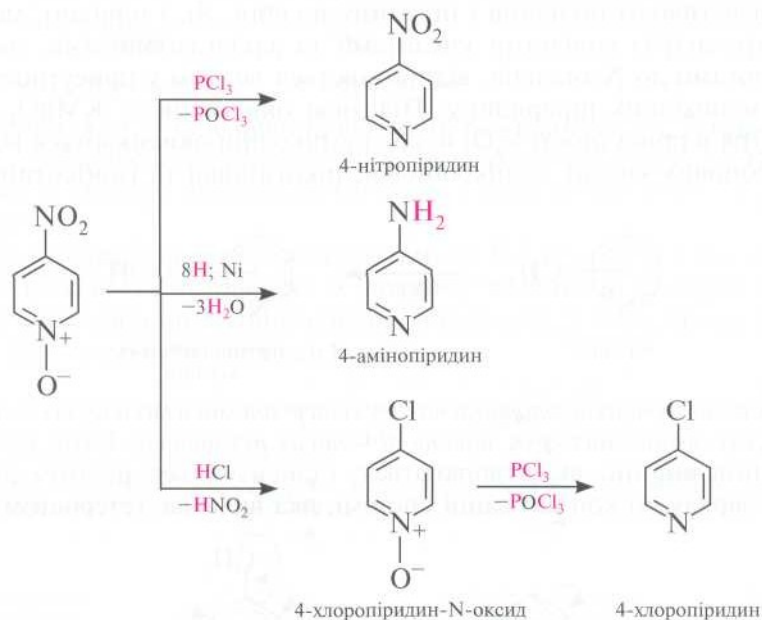


Піридин-N-оксид, на відміну від піридину, більш активний у реакціях електрофільного заміщення. Це зумовлено деяким електрондонорним ефектом атома Оксигену. На атомах Карбону в  $\alpha$ - і  $\gamma$ -положеннях молекули піридин-N-оксиду, унаслідок зміщення електронної густини від атома Оксигену в кільце, електронна густина підвищена порівняно з піридином.

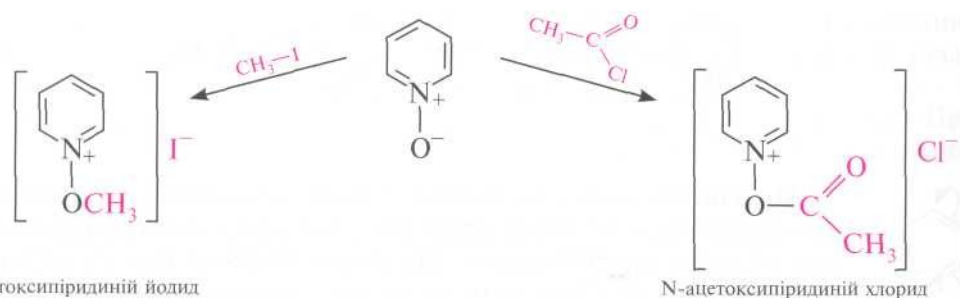
Так, піридин-N-оксид вступає в реакцію нітрування набагато легше, ніж піридин. При нітруванні нітратною кислотою або калій нітратом у сульфатній кислоті з високим виходом утворюється 4-нітропіридин-N-оксид.



Оскільки заміщений N-оксид може бути відновлений до відповідного піридину, цю реакцію використовують для добування  $\gamma$ -заміщених піридину.



Алкілювання та ацилювання N-оксидів перебігає по атому Оксигену з утворенням солей N-алкокси- і N-ацилоксипіридинію відповідно.



Реакції N-оксидів з нуклеофільними реагентами проходять аналогічно піридину, тобто переважно в положенні 2.

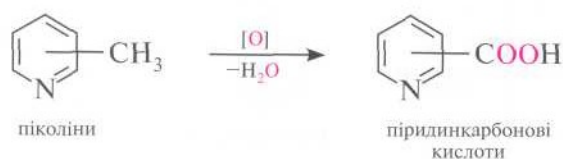
#### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ПІРИДИНУ

**Піколіни.** Піколінами називають монометильні похідні піридину. Розрізняють  $\alpha$ -піколін (2-метилпіридин),  $\beta$ -піколін (3-метилпіридин) і  $\gamma$ -піколін (4-метилпіридин).



Піколіни — безбарвні рідини з неприємним піридиноподібним запахом, добре розчиняються у воді та органічних розчинниках. Температура кипіння  $\alpha$ -піколіну — 129,5°C,  $\beta$ -піколіну — 144°C,  $\gamma$ -піколіну — 145,4°C.

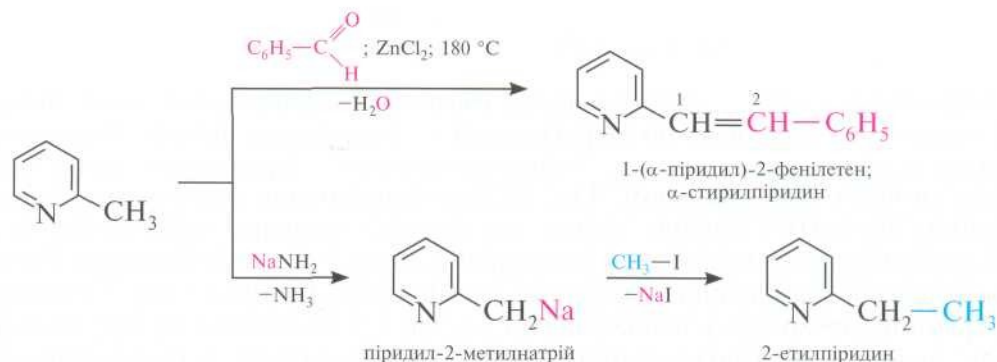
Хімічні властивості піколінів і піридину подібні. Як і піридин, метилпіридини утворюють солі із сильними кислотами та алкілгалогенідами, окиснюються пероксикислотами до N-оксидів, відновлюються воднем у присутності Pt або Pd з утворенням похідних піперидину. Під дією окисників —  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  або киснем повітря в присутності  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -піколіни окиснюються відповідно до піридинкарбонових кислот — піколінової, нікотинової та ізонікотинової кислот (див. с. 570).



Унаслідок електроноакцепторного впливу гетероатома в молекулах  $\alpha$ - і  $\gamma$ -піколінів атоми Гідрогену метильних груп мають підвищену рухливість. Саме тому в процесі депротонування аніони, які утворюються, стабілізуються шляхом делокалізації негативного заряду по кон'югованій системі, яка включає гетероатом:



Тому  $\alpha$ - і  $\gamma$ -піколини, на відміну від  $\beta$ -піколіну, вступають у реакцію конденсації з альдегідами та кетонами, при дії натрій аміду  $\text{NaNH}_2$  або феніллітію  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  утворюють металорганічні сполуки, взаємодією яких з алкілгалогенідами одержують гомологи піридину.



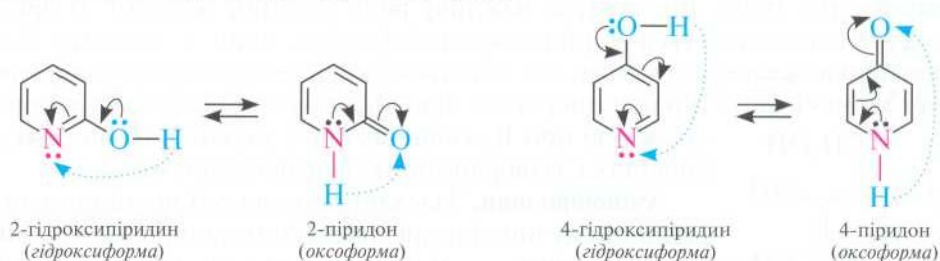
Піколини використовують в органічному синтезі.  $\alpha$ -Піколини застосовують у виробництві пестицидів,  $\beta$ - і  $\gamma$ -піколини — для одержання нікотинової та ізонікотинової кислот відповідно (див. с. 576).

**Гідроксипіридини** (оксипіридини, піридиноли). Залежно від положення гідроксигрупи в піридиновому циклі розрізняють  $\alpha$ -гідроксипіридин (2-гідроксипіридин, 2-піридинол),  $\beta$ -гідроксипіридин (3-гідроксипіридин, 3-піридинол),  $\gamma$ -гідроксипіридин (4-гідроксипіридин, 4-піридинол).

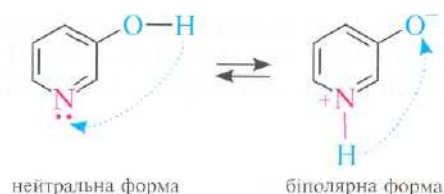


Гідроксипіридини — безбарвні кристалічні речовини (т. пл. 2-гідроксипіридину —  $107^\circ\text{C}$ , 3-гідроксипіридину —  $130^\circ\text{C}$ , 4-гідроксипіридину —  $151^\circ\text{C}$ ), легко розчиняються в етанолі, ацетоні, помірно — у воді, обмежено — у діетиловому етері та бензені.

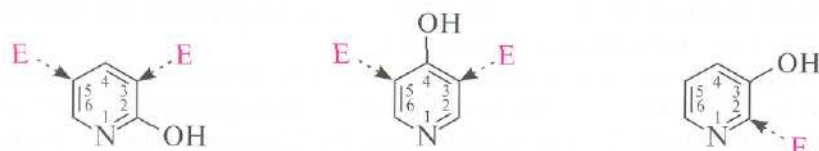
$\alpha$ - і  $\gamma$ -Гідроксипіридини — таутомерні сполуки. Вони існують у двох таутомерних формах — гідрокси- та оксоформі. У водному розчині ці сполуки перебувають переважно в оксо-, або так званій піридоновій, формі, у неполярних розчинниках та в газовій фазі переважає гідроксиформа.



$\beta$ -Гідроксипіридин у водному розчині існує в нейтральній і біполярній формах, які знаходяться в співвідношенні 1:1.



Гідроксипіридини — *біфункціональні сполуки*. По гетероатому вони виявляють властивості піридину, по гідроксигрупі — властивості фенолу. Фенольний характер найбільш виражений у 3-гідроксипіридину, гідроксильна група якого не кон'югована з гетероатомом. Так, усі гідроксипіридини утворюють з водним розчином ферум(III) хлориду типове для фенолів пурпурне забарвлення (у 2- і 4-гідроксипіридинів колір менш інтенсивний, ніж у 3-гідроксипіридину). Реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, бромовання) у 2- і 4-гідроксипіридинів проходять у положеннях 3 і 5, що є  $\beta$ -положеннями піридинового циклу, та *орто*-, *пара*-положеннями відносно гідроксигрупи. 3-Гідроксипіридин вступає в аналогічні реакції  $S_E$  в положенні 2.

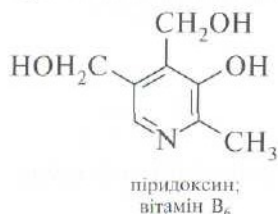


2- і 4-Гідроксипіридини з алкілгалогенідами утворюють *N-алкілпіридини*, а 3-гідроксипіридин — *солі N-алкілпіридинію*:



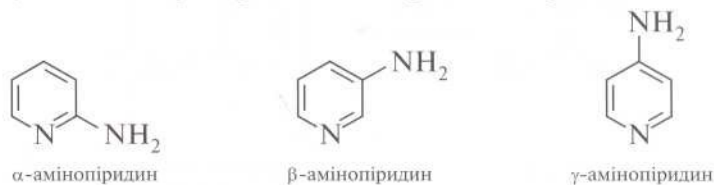
Багато похідних гідроксипіридинів використовуються в медицині. Представник цієї групи сполук — *піридоксин* [3-гідрокси-4,5-ди(гідроксиметил)-2-метилпіридин] (вітамін  $B_6$ ).

Вітамін  $B_6$  міститься в неочищених зернах злаків, в овочах, м'ясі, рибі, молоці, яєчному жовтку тощо. Він відіграє важливу роль в обміні речовин. В організмі піридоксин перетворюється в піридоксаль-5-фосфат, який з деякими білками утворює піридоксалеві ферменти, що здійснюють декарбоксилювання та переамінування амінокислот. Використовується піридоксин у вигляді солі з хлоридною кислотою при  $B_6$ -гіповітамінозі, токсикозах, анеміях, лейкопеніях і захворюваннях нервової системи.

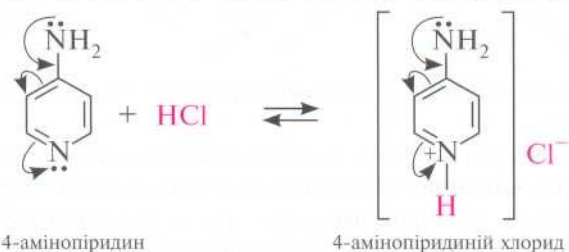


**Амінопіридини.** Залежно від положення аміногрупи в піридиновому циклі розрізняють  $\alpha$ -амінопіридин (2-амінопіридин, 2-піридинамін),  $\beta$ -амінопіридин (3-амінопіридин, 3-піридинамін) і  $\gamma$ -амінопіридин (4-амінопіридин, 4-піридинамін).

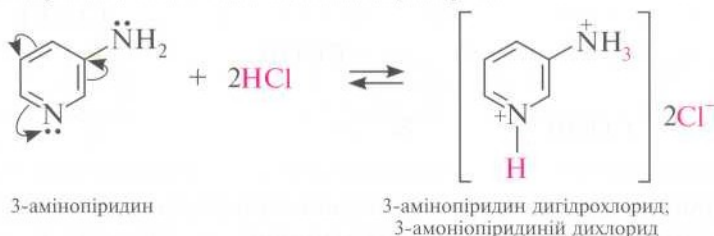
Амінопіридини — безбарвні кристалічні речовини (т. пл.  $\alpha$ -амінопіридину —  $58^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -амінопіридину —  $64^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$ -амінопіридину —  $159^\circ\text{C}$ ), легко розчиняються у воді, етанолі, діетиловому етері та інших органічних розчинниках.



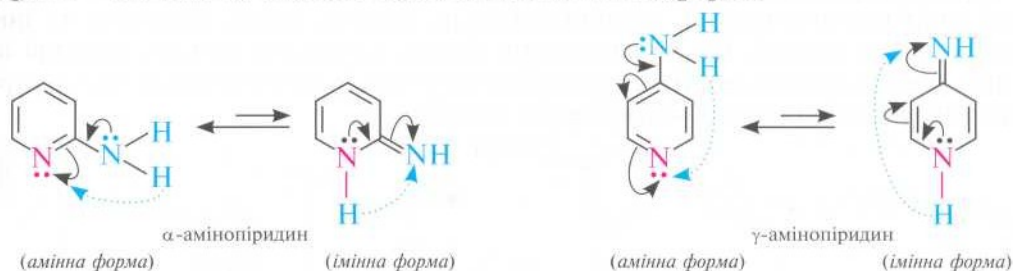
Амінопіридини — сильніші основи, ніж піридин і анілін. Вони містять у своєму складі два основних центри — атом Нітрогену піридинового циклу та атом Нітрогену аміногрупи. Разом з тим  $\alpha$ - і  $\gamma$ -амінопіридини, на відміну від  $\beta$ -амінопіридину, утворюють солі тільки з одним еквівалентом мінеральної кислоти (по гетероатому). Це зумовлено тим, що в молекулах  $\alpha$ - і  $\gamma$ -амінопіридинів аміногрупа перебуває в кон'югації з гетероатомом і значною мірою втрачає основні властивості, беручи участь у делокалізації позитивного заряду катіона піридинію, який утворюється.



У молекулі  $\beta$ -амінопіридину аміногрупа не кон'югована з гетероатомом, тому солеутворення проходить по двох основних центрах.

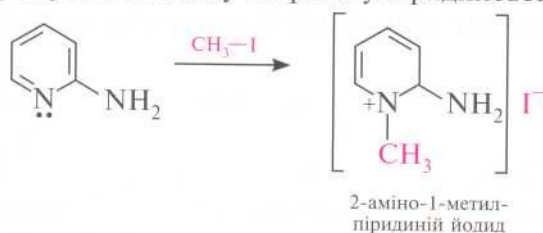


$\alpha$ - і  $\gamma$ -Амінопіридини — таутомерні речовини. Вони існують у двох таутомерних формах — амінній та імінній. Більш стійкою є аміноформа.

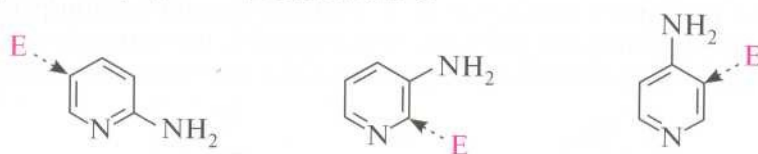


Реакційна здатність амінопіридинів залежить від положення аміногрупи в піридиновому кільці. 3-Амінопіридин виявляє властивості, характерні для ароматичних амінів. За участі аміногрупи він вступає в реакції алкілювання, ацилювання, діазо-

тування. 2- і 4-Амінопіридини в звичайних умовах солей діазонію не утворюють, з галогеналканами реагують по атому Нітрогену піридинового кільця.



Для амінопіридинів характерні реакції електрофільного заміщення по піридиновому кільцю (сульфування, галогенування, нітрування).  $\alpha$ -Амінопіридин у реакціях  $S_E$  утворює продукти заміщення переважно в положенні 5,  $\beta$ -амінопіридин — у положенні 2,  $\gamma$ -амінопіридин — у положенні 3.



Таким чином, електрофільне заміщення проходить в *орто*- або *пара*-положеннях відносно аміногрупи.

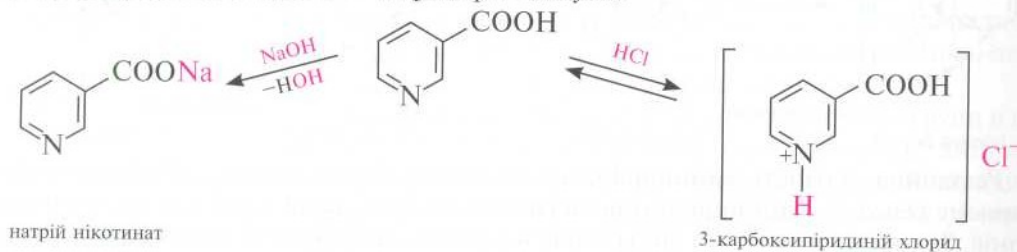
Амінопіридини використовують в синтезі лікарських засобів.

**Піридинкарбонові кислоти.** Залежно від положення карбоксильної групи в піридиновому циклі розрізняють  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -піридинкарбонові кислоти.  $\alpha$ -Піридинкарбову кислоту (2-піридинкарбову кислоту) частіше називають *піколіновою кислотою*,  $\beta$ -піридинкарбову (3-піридинкарбову) — *нікотиною*,  $\gamma$ -піридинкарбову (4-піридинкарбову) — *ізонікотиною*.



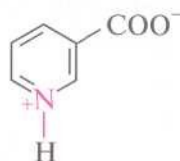
Піридинкарбонові кислоти — безбарвні кристалічні речовини (т. пл. піколінової кислоти — 136–137°C, нікотинової — 236–237°C, ізонікотинової — 323–325°C).

Піридинкарбонові кислоти є *біфункціональними сполуками*. По карбоксильній групі вони утворюють солі, галогенангідриди, естери, амідні, гідразиди та інші функціональні похідні. По піридиновому кільцю проходять реакції, властиві піридину. Унаслідок наявності в структурі молекул кислотного та основного центрів піридинкарбонові кислоти — *амфотерні сполуки*.



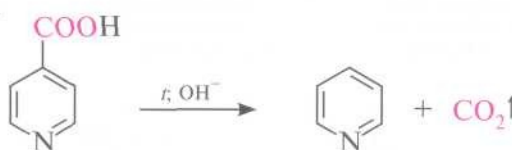


У кристалічному стані і частково в розчинах вони існують у вигляді внутрішньої солі (цвітер-іонів).



цвітер-іон нікотинової кислоти

При нагріванні піридинкарбонові кислоти декарбоксілюються.  $\alpha$ -Кислоти відщеплюють карбон(IV) оксид досить легко,  $\beta$ - і  $\gamma$ -кислоти декарбоксілюються при нагріванні з лугом.



ізонікотинова кислота

Унаслідок електроноакцепторного впливу гетероатома піридинкарбонові кислоти є сильнішими кислотами, ніж бензойна кислота:

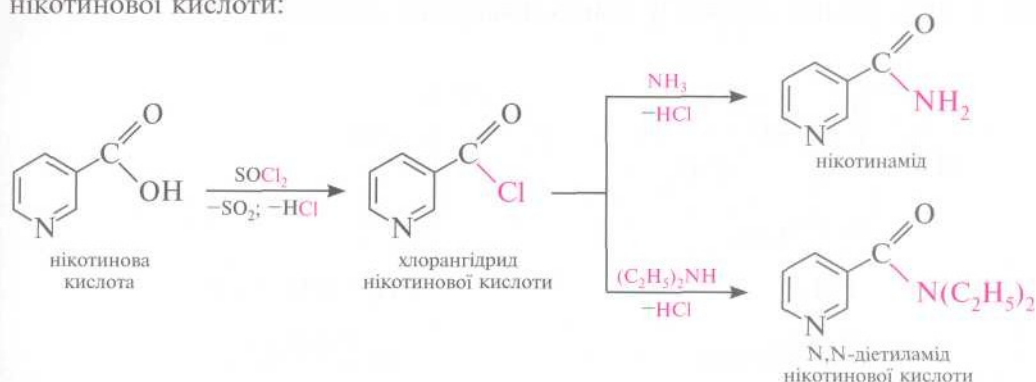
Кислота:	Піколінова	Нікотинова	Ізонікотинова	Бензойна
$pK_a$ у воді:	1,50	2,07	1,80	4,17

У молекулах піколінової та ізонікотинової кислот карбоксильна група перебуває в кон'югації з гетероатомом, тому ці кислоти виявляють сильніші кислотні властивості, ніж нікотинова кислота.

Піридинкарбонові кислоти широко використовуються в синтезі лікарських засобів. Так, нікотинова кислота та її амід (нікотинамід) відомі в медичній практиці як дві форми вітаміну PP (кислота є провітаміном, а амід — вітаміном PP). При нестачі вітаміну PP в організмі розвивається захворювання шкіри — пелагра. Додаткова потреба людини в нікотиновій кислоті становить 20—30 мг і задовольняється в основному за рахунок харчових продуктів — молока, риби, овочів, фруктів, гречаної крупи тощо.

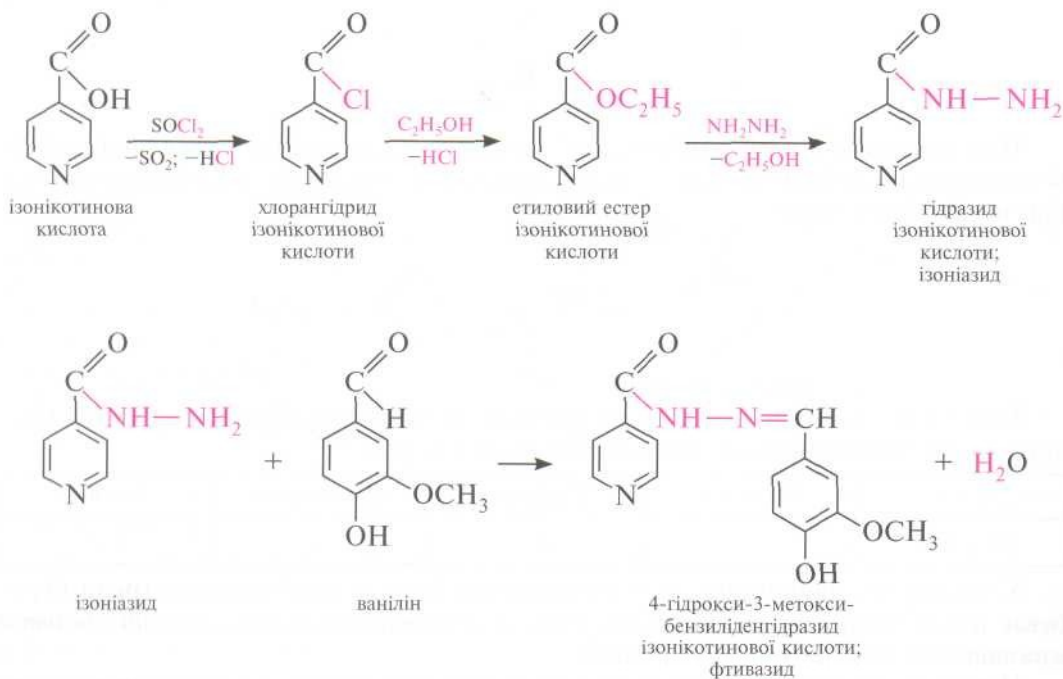
N,N-Діетиламід нікотинової кислоти у вигляді 25%-вого водного розчину під назвою «Кордіамін» використовують як засіб, що стимулює центральну нервову систему, збуджує дихальний і судиноруховий центри головного мозку.

Амід нікотинової кислоти і N,N-діетиламід нікотинової кислоти синтезують з нікотинової кислоти:



На основі похідних ізонікотинової кислоти створені лікарські препарати (*ізоніазид*, *фтивазид*), що застосовують при лікуванні туберкульозу.

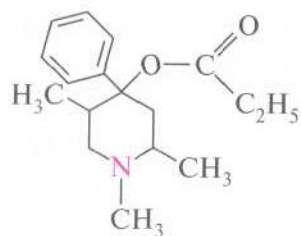
Схема синтезу ізоніазиду і фтивазиду:



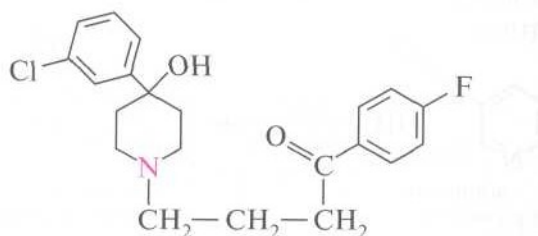
**Піперидин** (гексагідропіридин) — безбарвна рідина з різким амоніачним запахом (т. кип. 106°C), змішується з водою та більшістю органічних розчинників.

Піперидин виявляє хімічні властивості вторинних амінів — утворює солі з кислотами, з нітритною кислотою — N-нітрозопохідні, вступає в реакції алкілювання та ацилювання по атому Нітрогену тощо. Як вторинний амін піперидин значно сильніша основа, ніж піридин ( $pK_{\text{BH}^+}$  піперидину у воді становить 11,22;  $pK_{\text{BH}^+}$  піридину — 5,25).

Піперидиновий цикл — структурний фрагмент алкалоїдів лобеліну, анабазину (див. с. 615), уходить до складу деяких лікарських препаратів.

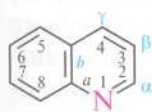


промедол  
(болезаспокійливий засіб)



галоперидол  
(нейролептичний засіб)

## 32.6.2. ХІНОЛІН



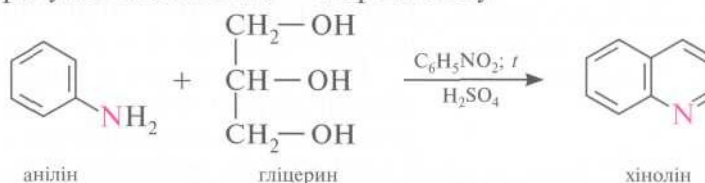
**Хінолін** (бензо[*b*]піридин) — це конденсована гетероциклічна система, яка складається з піридинового і бензенового кілець. Нумерацію атомів у молекулі хіноліну починають з гетероатома, атоми Карбону в піридиновому циклі позначають літерами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ .

## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

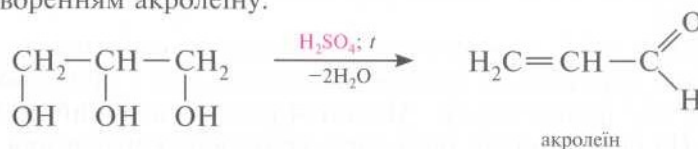
Хінолін уперше виділений німецьким хіміком-органіком Фрідлібом Фердинандом Рунге 1834 року з продуктів перегонки кам'яновугільної смоли. Кам'яновугільну смолу і нині використовують для добування хіноліну та деяких його метилпохідних.

Найважливіші способи синтезу хіноліну та його похідних — це синтез Скраупа і синтез Дебнера—Міллера.

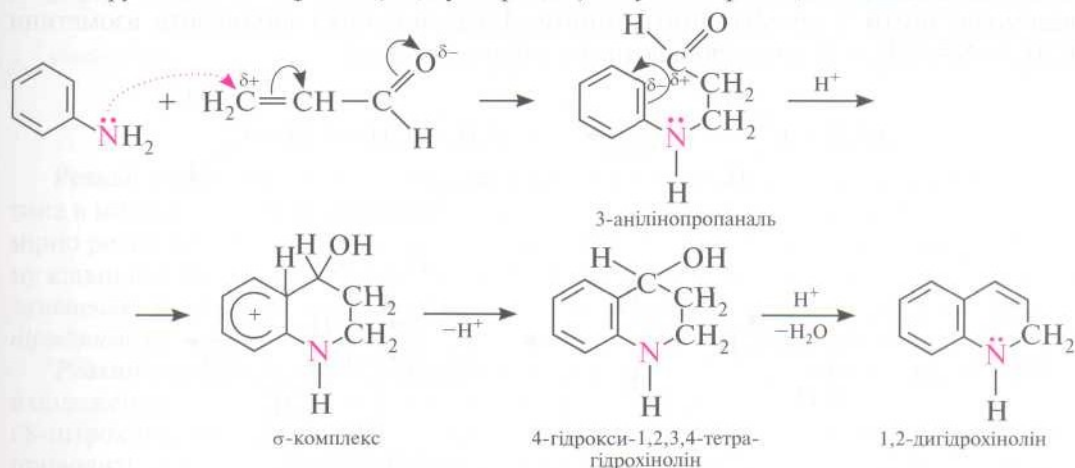
**Синтез Скраупа.** Реакція ґрунтуються на взаємодії аніліну та його заміщених у ядрі похідних, що мають вільне *орто*-положення, із гліцирином, концентрованою сульфатною кислотою та окисником при нагріванні. Як окисник частіше використовують нітросполуку, що відповідає вихідному аміну. Для добування хіноліну за методом Скраупа нагрівають анілін з гліцирином і концентрованою сульфатною кислотою в присутності окисника — нітробензену:



**Механізм реакції** включає три послідовні стадії. На першій стадії гліцерин під дією концентрованої сульфатної кислоти піддається внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням акролеїну.



На другій стадії акролеїн, що утворився, вступає в реакцію з аніліном:





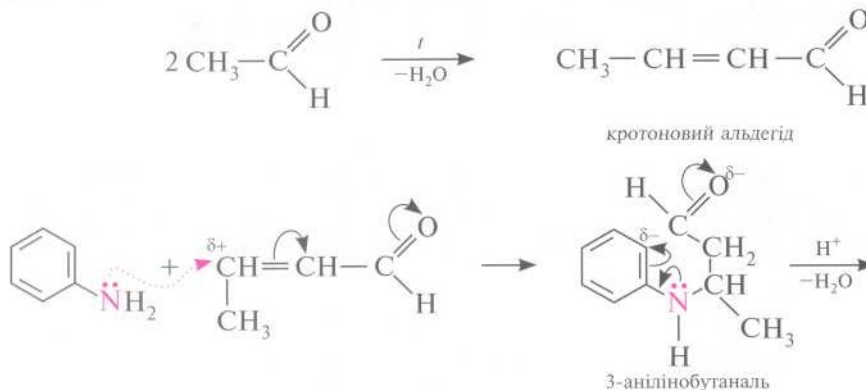
Зденко Ханс СКРАУП  
(1850—1910)

Австрійський хімік-органік. Основні наукові праці зв'язані зі з'ясуванням будови і проведенням синтезу алкалоїдів групи хініну. Відкрив (1880) синтез хіноліну та його похідних (реакція Скраупа). Установив (1883) будову алкалоїду цинхоніну. Досліджував вуглеводи та білки.

в бензеновому ядрі. Реакція відкрита 1880 року австрійським хіміком-органіком Зденко Хансом Скраупом.

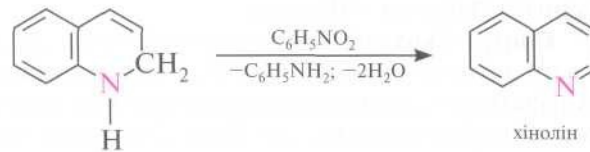
**Синтез Дебнера — Міллера.** Цей спосіб є модифікацією синтезу Скраупа і використовується для добування похідних хіноліну з алкільними замісниками в піридиновому циклі.

Синтез Дебнера—Міллера полягає в нагріванні первинного ароматичного аміну з альдегідом (здатним до кротонової конденсації) у присутності цинк хлориду, хлоридної або інших кислот. Механізм реакції подібний до механізму реакції Скраупа. На першій стадії проходить кротонова конденсація двох молекул альдегіду з утворенням  $\alpha,\beta$ -ненасиченого альдегіду, який, як і в синтезі Скраупа, взаємодіє потім з ароматичним аміном. Роль окисника виконують азометини  $C_6H_5-N=CH-R$ , які утворюються в процесі реакції.



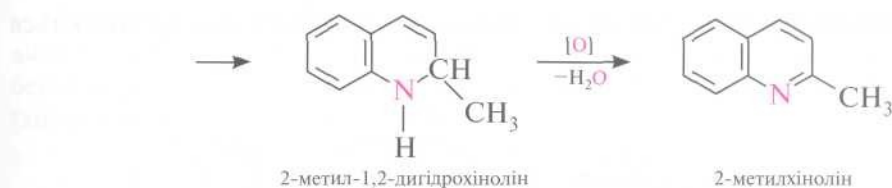
Спочатку відбувається нуклеофільне приєднання молекули аніліну за місцем розриву активованого подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку молекули акролеїну. Потім 3-анілінопропаналь, який утворюється, у кислому середовищі піддається циклізації, перетворюючись при цьому в 1,2-дигідрохінолін. Замикання циклу зумовлюється електрофільною атакою карбонільною групою *орто*-положення бензенового кільця.

На третій стадії реакції 1,2-дигідрохінолін окиснюється нітробенzenом до хіноліну.



У процесі окиснення нітробензен кількісно відновлюється до аніліну, який знову вступає в реакцію за описаним механізмом.

При використанні в синтезі Скраупа заміснених аніліну з вільним *орто*-положенням утворюються похідні хіноліну з замісниками



Реакція відкрита 1881 року О. Дебнером і В. Міллером.

#### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хінолін — безбарвна рідина з дуже неприємним запахом (т. кип. 237°C), добре змішується з водою, етанолом, дістиловим етером та іншими органічними розчинниками, переганяється з водяною парою.

#### ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хінолін — *гетероароматична сполука*. Молекула має плоску будову і містить замкнену кон'юговану  $\pi$ -електронну систему з 10  $\pi$ -електронів, яка відповідає правилу Гюккеля.

За хімічними властивостями хінолін нагадує піридин. Для нього характерні реакції за участі гетероатома, реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення атомів Гідрогену хінолінового ядра, а також реакції окиснення та відновлення.

**Реакції за участі гетероатома.** Наявність у молекулі хіноліну атома Нітрогену піридинового типу надає сполуці *основних властивостей*. Як основа хінолін дещо слабший від піридину ( $pK_{BH^+}$  хіноліну — 4,94;  $pK_{BH^+}$  піридину в  $H_2O$  — 5,25).

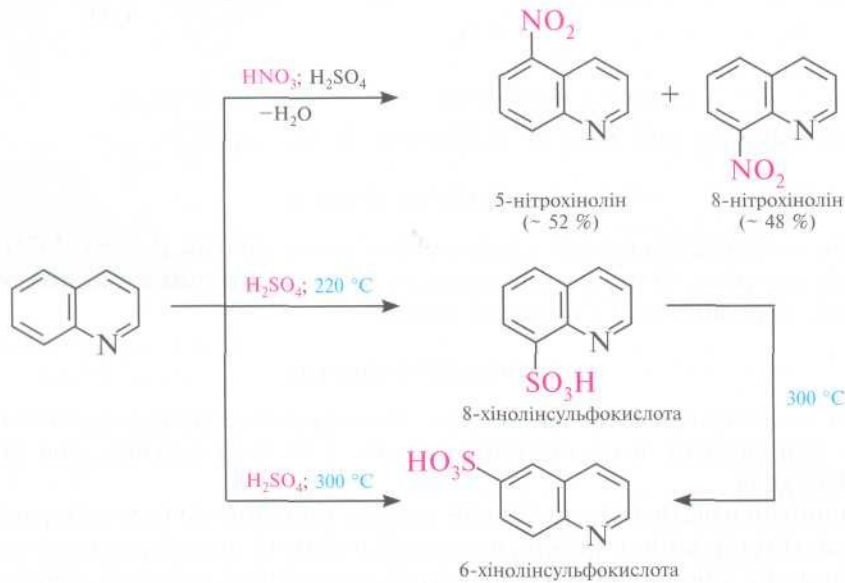
За участі гетероатома хінолін, аналогічно піридину, утворює солі із сильними кислотами, алкіл- та ацилгалогенідами:



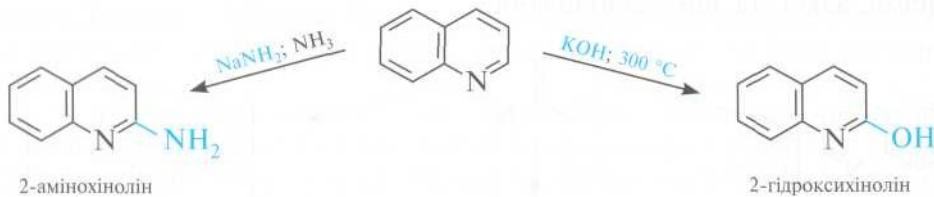
**Реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення ( $S_E$ ,  $S_N$ ).** Електронна густина в молекулі хіноліну порівняно з бензоаналогом нафталеном менша і нерівномірно розподілена через електроноакцепторний вплив гетероатома: у піридиновому кільці вона нижча, ніж у бензеновому. Тому *при дії електрофільними реагентами заміщення, як правило, відбувається по бензеновому кільцю, а нуклеофільними — по піридиновому*.

**Реакції електрофільного заміщення** в молекулі хіноліну проходять переважно в положеннях 5 і 8. Так, при нітруванні нітруючою сумішшю утворюється суміш 5- і 8-нітрохінолінів; сульфування концентрованою сульфатною кислотою при 220°C приводить до утворення 8-хінолінсульфокислоти, а при 300°C — термодинамічно

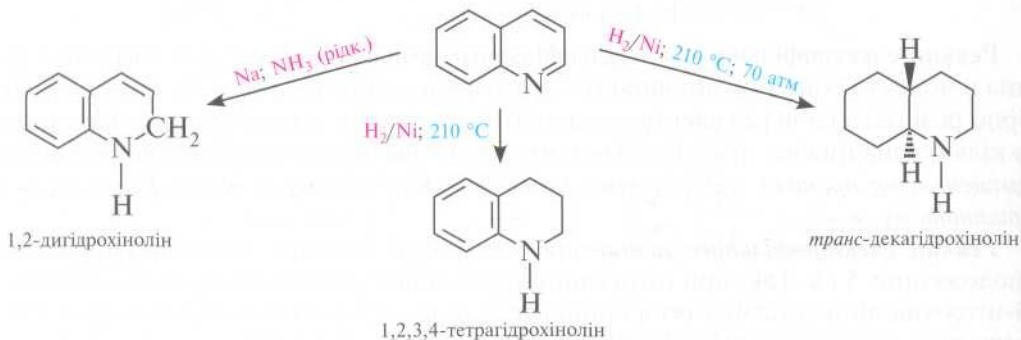
вигіднішої 6-хінолінсульфо кислоти (у цих умовах 5- і 8-ізомери перегруповуються в 6-ізомер).



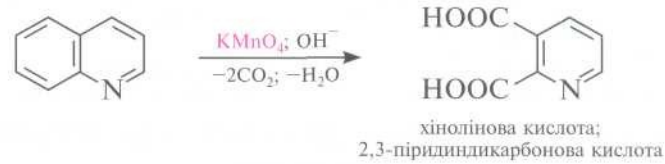
У реакції нуклеофільного заміщення хінолін вступає легше, ніж піридин. При цьому, як і в кільці піридину, нуклеофільній атаці піддається переважно положення 2. Так, при дії на хінолін натрій амідом у середовищі рідкого амоніаку утворюється 2-амінохінолін, калій гідроксидом при  $280\text{--}300^\circ\text{C}$  — 2-гідроксихінолін:



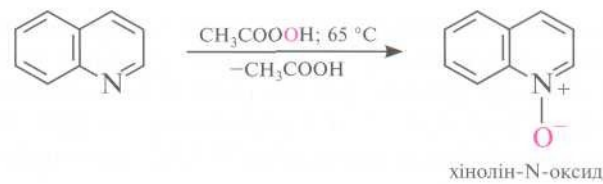
**Реакції відновлення та окиснення.** Відновлення хіноліну проходить в першу чергу в піридиновому ядрі. При дії більшістю відновників з високим виходом утворюється 1,2-дигідрохінолін, у присутності нікелю Ренея хінолін відновлюється воднем до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну. Каталітичного гідрування за жорстких умов зазнає також бензенове кільце:



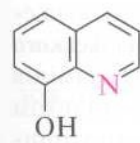
Окиснення хіноліну та його гомологів із замісниками в бензеновому ядрі дією калій перманганату в лужному середовищі супроводжується розщепленням бензенового кільця і приводить до утворення 2,3-піридиндикарбонової кислоти (хінолінова кислота).



Хінолін, аналогічно піридину, у присутності пероксикислот окиснюється по гетероатому з утворенням N-оксиду (N-окиснення).



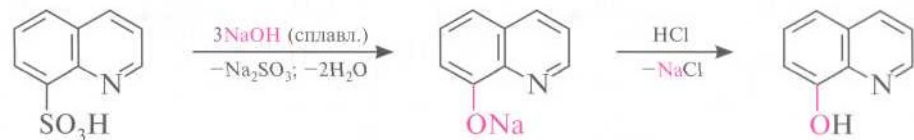
#### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ХІНОЛІНУ



Хінолінове ядро є структурним фрагментом деяких алкалоїдів (див. с. 615) і лікарських засобів.

**8-Гідроксихінолін.** Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 75—76°C), малорозчинна у воді, розчиняється в хлороформі, у діетиловому етері та бензені.

8-Гідроксихінолін добувають нагріванням *o*-амінофенолу з гліцерином і сульфатною кислотою в присутності *o*-нітрофенолу (синтез Скраупа) або сплавленням 8-хінолінсульфоїкислоти з лугами:



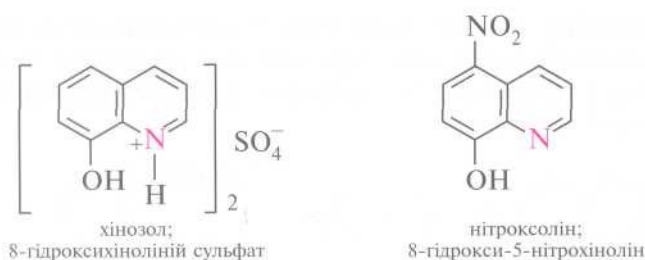
З іонами металів ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  тощо) 8-гідроксихінолін утворює малорозчинні у воді комплекси (хелати).

На цій властивості ґрунтується застосування 8-гідроксихіноліну як аналітичного реагенту.



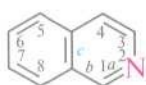
хелатний комплекс

Ряд похідних 8-гідроксихіноліну використовують у медичній практиці як протимікробні засоби (хінозол, нітроксолін (5-НОК) тощо).



Припускають, що їх бактерицидна дія базується на зв'язуванні іонів  $\text{Co}^{2+}$ , необхідних для життєдіяльності мікроорганізмів.

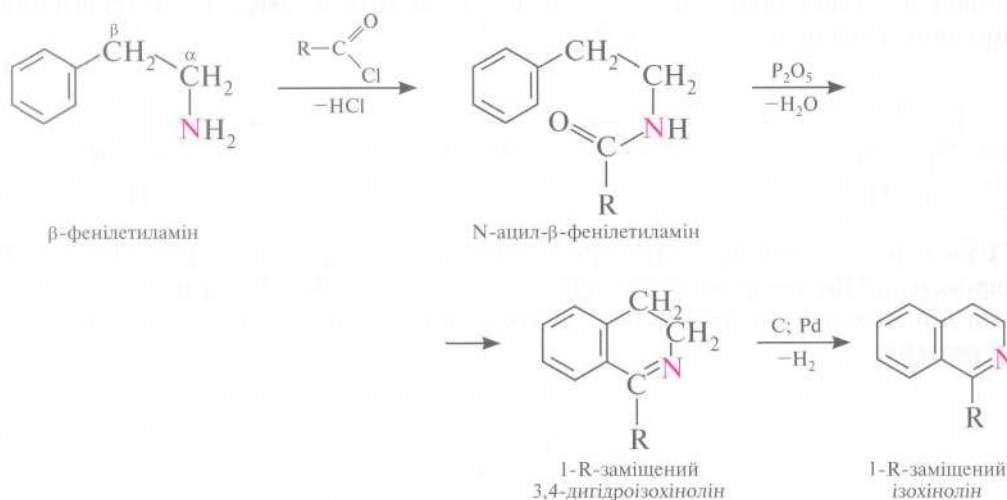
### 32.6.3. ІЗОХІНОЛІН



*Ізохінолін* (бензо[с]піридин) — це ізомер хіноліну. Молекула ізохіноліну, як і хіноліну, складається з конденсованих піридинового і бензенowego циклів, але, на відміну від хіноліну, цикли з'єднані вздовж зв'язку С-3—С-4 піридинового кільця. Нумерацію атомів ізохінолінового ядра проводять за правилами IUPAC зазначеним способом.

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Ізохінолін міститься в хіноліновій фракції кам'яновугільної смоли (близько 1%), з якої його здобувають у вигляді солі (гідросульфату). Одним з розповсюджених способів синтезу ізохіноліну та його похідних є **синтез Бішлера—Напиральського** (1893 р.), який ґрунтується на циклізації N-ацильних похідних  $\beta$ -фенілетиламінів у 3,4-дигідроізохіноліни і подальшому перетворенні останніх у ізохіноліни шляхом каталітичного дегідування. Циклізацію N-ацильних похідних здійснюють у присутності  $\text{P}_2\text{O}_5$  або  $\text{POCl}_3$  у ксилені.



#### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ізохінолін — безбарвна кристалічна речовина (т. пл.  $24,6^\circ\text{C}$ ), розчиняється у воді, в етанолі, у діетиловому етері, хлороформі та бензені.

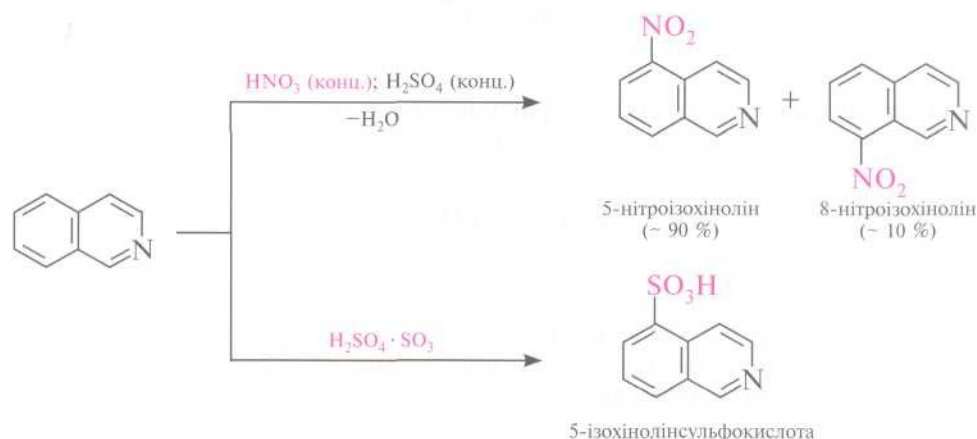


## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

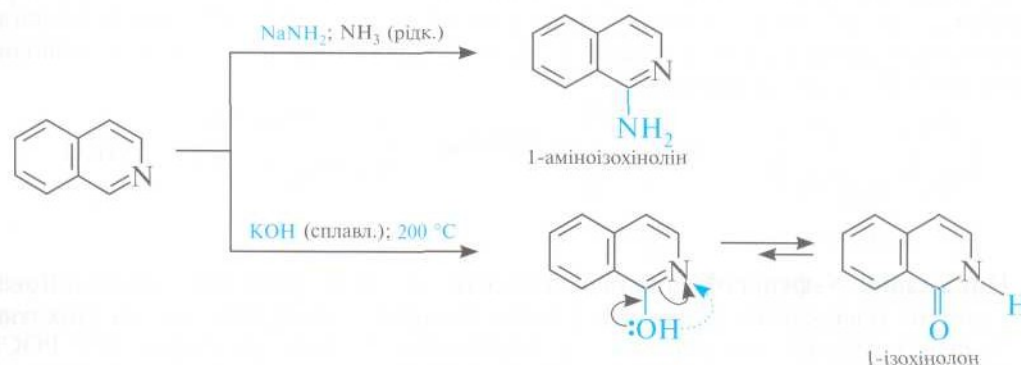
За хімічними властивостями ізохінолін мало відрізняється від хіноліну.

За рахунок гетероатома ізохінолін виявляє *основні та нуклеофільні властивості* і легко утворює солі з кислотами, алкіл- та ацилгалогенідами. Як основа ізохінолін дещо сильніший за хінолін ( $pK_{BH^+}$  ізохіноліну в  $H_2O$  — 5,14;  $pK_{BH^+}$  хіноліну — 4,94).

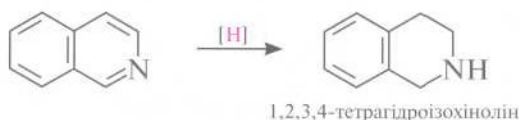
Реакції електрофільного заміщення в ізохіноліновому циклі подібні до хінолінового і проходять переважно в положеннях 5 і 8.



Нуклеофільне заміщення в молекулі ізохіноліну перебуває переважно в положенні 1.

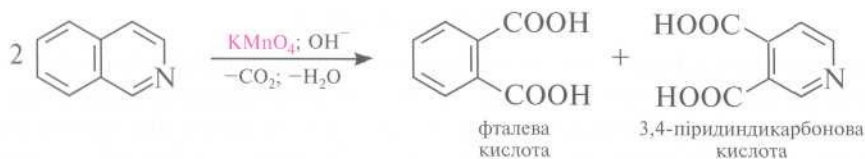


При відновленні ізохіноліну, як і в молекулі хіноліну, у першу чергу гідується піридинове ядро. Так, при дії натрієм в етанолі або воднем над нікелевим каталізатором ізохінолін відновлюється до 1,2,3,4-тетрагідроізохіноліну:

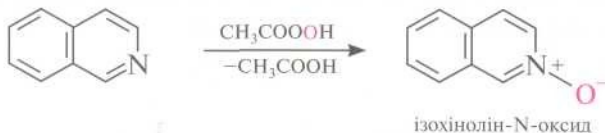


За більш жорстких умов гідуванню піддається і бензенове кільце.

При окисненні ізохіноліну лужним розчином  $KMnO_4$  утворюється суміш фталевої і 3,4-піридиндикарбонової кислот.



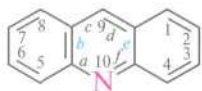
Під дією органічних пероксикислот ізохінолін окиснюється по гетероатому, утворюючи N-оксид.



Ядро ізохіноліну є структурним фрагментом молекул алкалоїдів ізохінолінового ряду — папаверину, морфіну, кодеїну і т. ін. (див. с. 616—618).

### 32.6.4. АКРИДИН

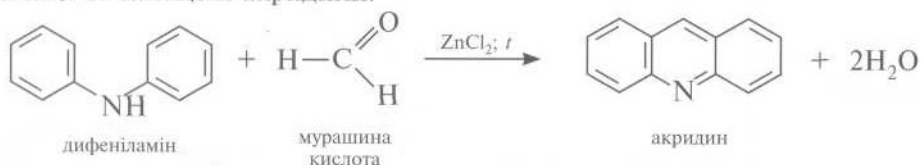
**Акридин** (добензо[*b,e*]піридин) — конденсована система, яка складається з двох бензених і одного піридинового кілець. Атоми акридинового ядра нумерують, як показано на структурній формулі. Акридин вперше добуто з кам'яновугільної смоли 1870 року німецькими хіміками-органіками Карлом Гребе і Генріхом Каро.



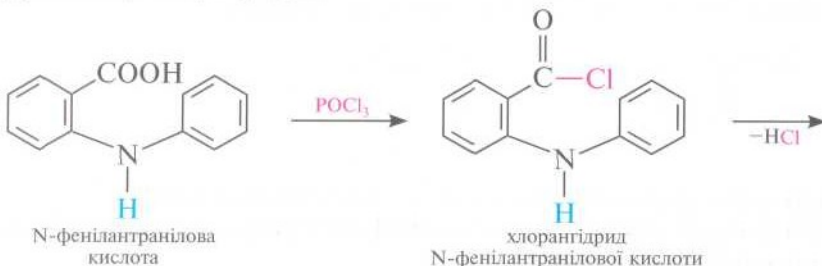
#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

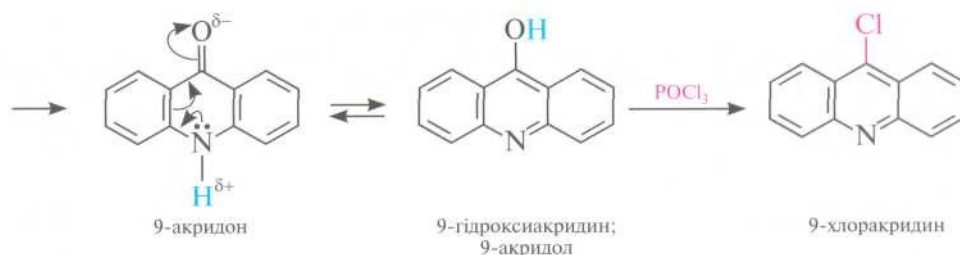
Відомо кілька синтетичних способів добування акридину та його похідних.

**Конденсація дифеніламіну з карбоновими кислотами** (Бернтсен, 1884 р.). При нагріванні дифеніламіну з мурашиною кислотою в присутності цинк хлориду утворюється акридин, конденсація з іншими карбоновими кислотами дозволяє одержати 9-R-заміщені акридини.

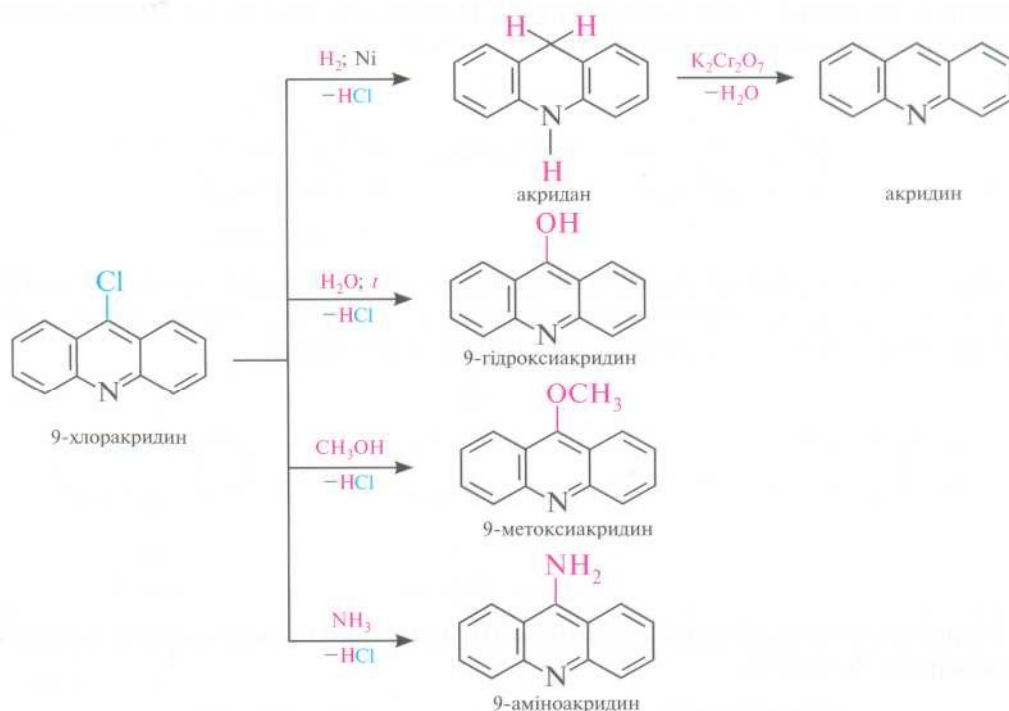


**Циклізація N-фенілантранілової кислоти.** У 1933 році був запропонований спосіб одержання акридина і його похідних, побудований на циклізації N-фенілантранілової кислоти за допомогою фосфор трихлориду  $\text{POCl}_3$  (А. М. Григоровський і О. Ю. Магідсон). Реакція проходить через стадію утворення хлорангідриду N-фенілантранілової кислоти і 9-гідроксиакридину. Кінцевим продуктом є 9-хлоракридин.





У молекулі 9-хлоракридину атом Хлору має значну рухливість і може бути легко заміщений на атом Гідрогену, гідрокси-, алкокси- або аміногрупу.



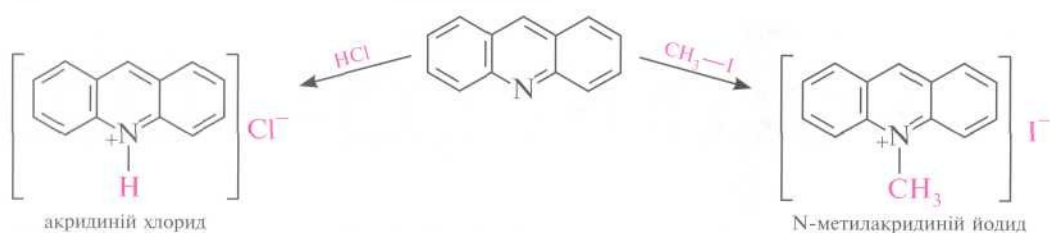
Для добування різних похідних акридину з замісниками в бензенових кільцях циклізації піддають відповідні заміщені N-фенілантранілові кислоти.

#### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Акридин — світло-жовта кристалічна речовина з характерним запахом (т. пл. 111°C), легко сублимується, викликає подразнення шкіри і дихальних шляхів, звідки і походить його назва (лат. *acris* — їдкий). Він добре розчиняється в етанолі, у діетиловому етері, бензені, малорозчинний у воді. Розведені розчини акридину мають синю флуоресценцію.

#### ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Акридин — гетероароматична сполука. За участі неподіленої пари електронів атома Нітрогену він виявляє слабкі основні і нуклеофільні властивості та утворює солі із сильними кислотами та алкілгалогенідами:



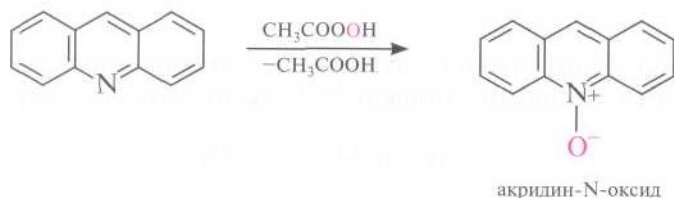
У реакції електрофільного заміщення акридин вступає дуже важко і неоднозначно. Так, при нітруванні утворюється суміш ізомерних нітроакридинів із вмістом переважно 2-нітроакридину. Реакції нуклеофільного заміщення для акридину проходять достатньо легко в положенні 9. Наприклад, при дії на акридин натрій амідом утворюється 9-аміноакридин.



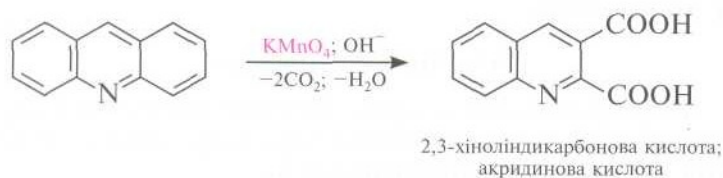
Акридинове ядро дуже стійке до окиснення. Під дією калій дихромату в оцтовокислому середовищі акридин окиснюється в 9-акридон, який є таутомерною речовиною та існує в двох формах — гідрокси- і оксоформі.



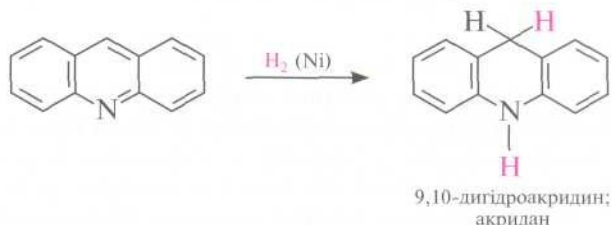
У присутності органічних пероксикислот акридин окиснюється по гетероатому з утворенням N-оксиду.



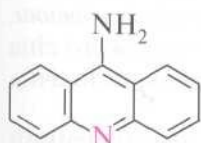
При окисненні в жорстких умовах відбувається часткове руйнування акридинового ядра, а продуктом окиснення є 2,3-хіноліндикарбонова (акридинова) кислота:



Відновлення акридину перебігає аналогічно антрацену, тобто за положеннями 9 і 10. Так, під дією натрію в спиртовому розчині або при каталітичному гідруванні акридин перетворюється в 9,10-дигідроакридин (акридан).

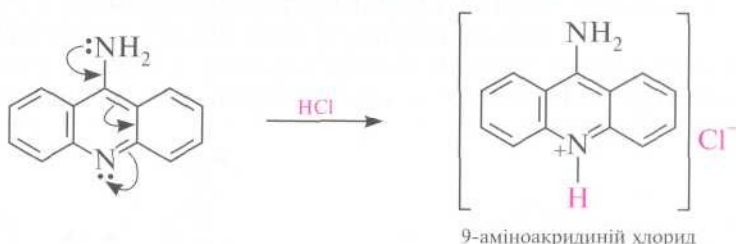


#### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ АКРИДИНУ

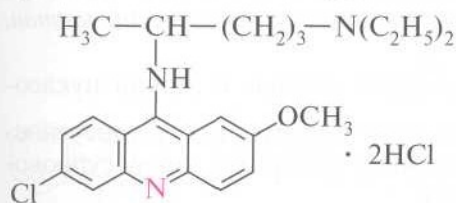


**9-Аміноакридин** — жовта кристалічна речовина (т. пл. 236—237°C), розчиняється в етанолі та ацетоні.

9-Аміноакридин — сильніша основа, ніж акридин. Він містить у своєму складі два основних центри — атом Нітрогену піридинового типу та атом Нітрогену аміногрупи. Однак унаслідок кон'югації аміногрупи з гетероатомом 9-аміноакридин, аналогічно  $\gamma$ -амінопіридину, утворює сіль лише по кільцевому Нітрогену.



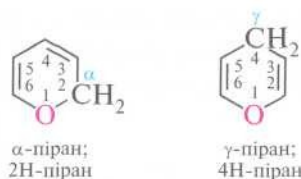
Деякі похідні 9-аміноакридину застосовуються як лікарські препарати (*акрихін*, *етакридин лактат* (*риванол*) тощо). Акрихін виявляє протималарійну, а етакридину лактат — антисептичну дію.



## 32.7. ШЕСТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛИ З АТОМОМ ОКСИГЕНУ

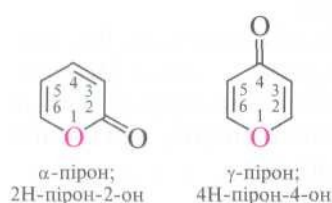
### 32.7.1. $\alpha$ -ПІРАН І $\gamma$ -ПІРАН

$\alpha$ -Піран (2Н-піран) і  $\gamma$ -піран (4Н-піран) — шестичленні гетероциклічні сполуки, що містять як гетероатом один атом Оксигену.



Ці гетероцикли — структурні ізомери і відрізняються один від одного розміщенням метиленової групи відносно гетероатома. У молекулі  $\alpha$ -пірану метиленова група знаходиться в  $\alpha$ -положенні, у  $\gamma$ -пірану — відповідно в  $\gamma$ -положенні.

В  $\alpha$ - і  $\gamma$ -піранів відсутня замкнена кон'югована система, через що ці речовини не мають ароматичності і характеризуються низькою стабільністю.  $\alpha$ -Піран у вільному стані не здобуто.  $\gamma$ -Піран виділено у вигляді індивідуальної речовини, але він, як дуже нестійка сполука, легко розкладається на повітрі. Проте оксопохідні піранів —  $\alpha$ -пірон (2Н-пірон) і  $\gamma$ -пірон (4Н-пірон) — достатньо стійкі речовини.



$\alpha$ -Пірон — безбарвна рідина з запахом свіжого сіна (т. кип. 206—209°C),  $\gamma$ -пірон — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 33°C).

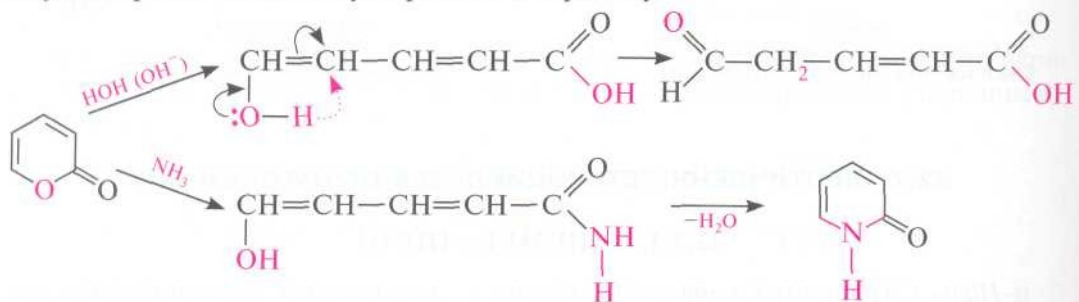
$\alpha$ - і  $\gamma$ -Пірони мають у своєму складі шестичленний гетероцикл, що містить атом Оксигену і 5 атомів Карбону, які перебувають в  $sp^2$ -гібридизації. Неподілена пара електронів гетероатома взаємодіє з  $\pi$ -електронами двох подвійних зв'язків циклу і карбонільною групою.

Делокалізацію електронної густини можна показати у вигляді двох граничних резонансних структур, одна з яких — кон'югований дієн, а інша — ароматична система, подібна до піридину.



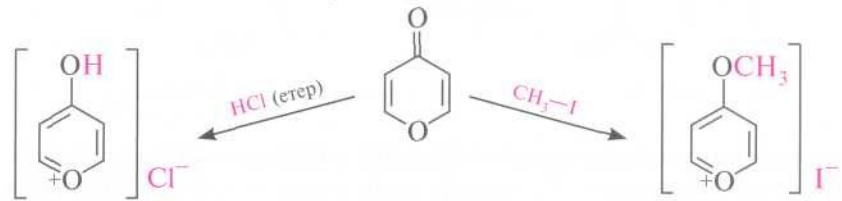
Тому  $\alpha$ - і  $\gamma$ -пірони здатні вступати як у реакції, характерні для кон'югованих дієнів, так і в реакції, властиві аренам.  $\alpha$ -Пірон вступає переважно в реакції першого типу, тобто цей гетероцикл слід розглядати скоріше як ненасичений лактон.

По лактонному угрупованню ( $\text{—O—C=O}$ )  $\alpha$ -пірон вступає в реакції нуклеофільного приєднання, що супроводжуються розкриттям циклу. Так, у присутності лугів  $\alpha$ -пірон легко гідролізується, під дією амоніаку розкриття циклу супроводжується рециклізацією з утворенням 2-піридону.



Ненасичений характер  $\alpha$ -піронового циклу підтверджується його здатністю до каталітичного гідрування і взаємодії з малеїновим ангідридом в умовах реакції Дільса — Альдера як 1,3-дієна.

$\gamma$ -Пірон у результаті кон'югації неподіленої пари електронів гетероатома з карбонільною групою не утворює характерних для кетонів похідних по карбонільній групі (оксимів, гідазонів, основ Шиффа) і важко вступає в реакції приєднання за місцем розриву подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків.  $\gamma$ -Пірон при взаємодії з мінеральними кислотами (HCl, HClO<sub>4</sub>) або алкілгалогенідами утворює солі пірилію.



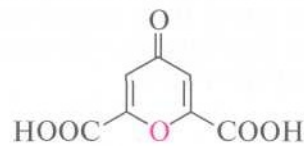
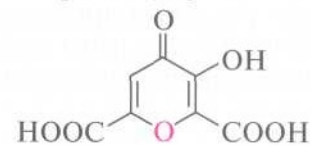
4-гідроксипірилій хлорид

4-метоксипірилій йодид

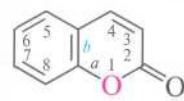
Пірилієвий катіон у солях пірилію містить замкнену шести- $\pi$ -електронну систему і, подібно до бензену або піридину, має *ароматичний характер*.

Реакції  $\gamma$ -пірону з нуклеофільними реагентами, аналогічно  $\alpha$ -пірону, переважно супроводжуються розкриттям циклу за місцем розриву зв'язку O—C. У присутності амоніаку  $\gamma$ -пірон перетворюється в  $\gamma$ -піридон.

Деякі похідні  $\gamma$ -пірону є природними речовинами. До них належать хелідонова і меконова кислоти. Хелідонова кислота міститься в траві чистотілу (*Chelidonium majus*), меконова кислота виділена з маку снотворного (*Papaver somniferum*).

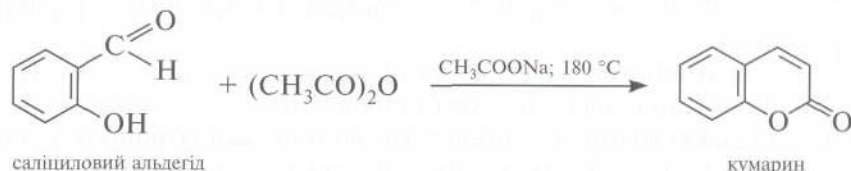
хелідонова кислота;  
 $\gamma$ -пірон-2,6-дикарбонова кислотамеконова кислота;  
3-гідрокси- $\gamma$ -пірон-2,6-дикарбонова кислота

### 32.7.2. КУМАРИН



*Кумарин* (бензо[*b*]піран-2-он, 2-хроменон) — конденсована гетероциклічна система, що складається з бензенового і  $\alpha$ -піронового циклів. За будовою кумарин — це лактон *цис-о*-гідроксикоричної кислоти (кумаринова кислота). Він зустрічається в багатьох рослинах. Маючи запах свіжоскошеного сіна, кумарин надає аромату буркунові, маренці та іншим рослинам.

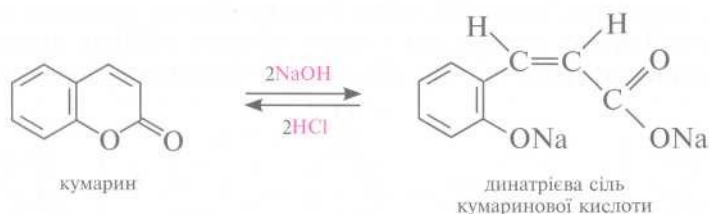
Синтетично кумарин добувають за реакцією Перкіна (див. с. 398) **конденсацією саліцилового альдегіду з оцтовим ангідридом** у присутності натрій ацетату.



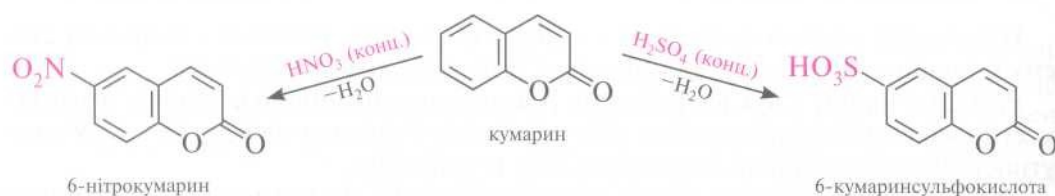
саліциловий альдегід

кумарин

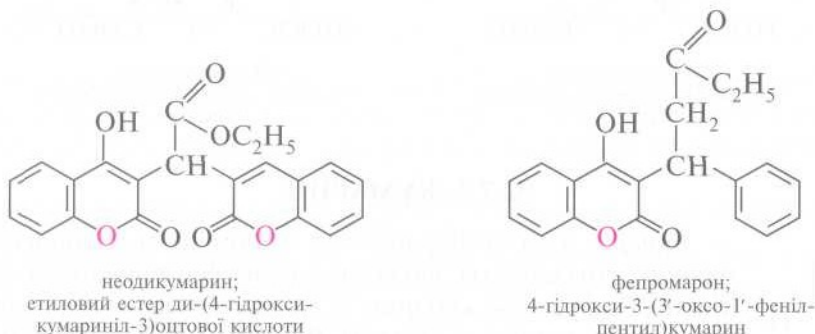
Хімічні властивості кумарину зумовлені наявністю в його структурі лактонного і бензенового кілець. Реакції з нуклеофільними реагентами проходять по лактонному кільцю і зазвичай супроводжуються розкриттям циклу. Так, при нагріванні кумарину з водним розчином лугу утворюється сіль *o*-гідроксикоричної кислоти. Після підкислення розчину відбувається швидка рециклізація в кумарин.



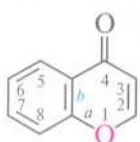
По бензеновому кільцю кумарин вступає в реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування). Електрофільній атаці в першу чергу піддається положення 6.



Похідні кумарину містяться в багатьох рослинах і мають фармакологічну активність. Деякі речовини з групи 4-гідроксикумаринів виявляють виражену антикоагулянтну дію, тобто знижують згортання крові. На їх основі створені антикоагулянтні лікарські препарати (*неодикумарин*, *фепромарон*, *синкумар* тощо), які використовуються для профілактики і лікування тромбозів.



### 32.7.3. ХРОМОН

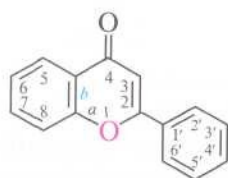


*Хромон* (бензо[*b*]піран-4-он, 4-хроменон) — конденсована гетероциклічна система, що складається з бензенового і  $\gamma$ -піронового циклів.

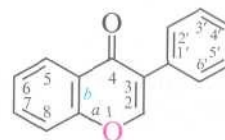
За хімічними властивостями хромон нагадує  $\gamma$ -пірон. Подібно до  $\gamma$ -пірону, при обробці сухим хлороводнем в етері хромон утворює сіль бензопірилію, під дією водних розчинів лугів відбувається розкриття  $\gamma$ -піронового кільця по зв'язку O—C-2. Хромон і його похідні широко розповсюджені в рос-



линному світі і містяться в багатьох вторинних метаболітах рослин. Найважливіші похідні хромону — *флавіон* (2-фенілхромон) та *ізофлавіон* (3-фенілхромон):



флавіон



ізофлавіон

Похідні флавіону та ізофлавіону належать до великої групи природних сполук — *флавоноїдів*. У рослинах дуже поширені гідроксипохідні флавіону — флавоноли. Природні флавоноли завжди містять гідроксигрупи в положеннях 5 і 7, іноді — у положенні 3 і, як правило, у положеннях 3' і 4'. Вони забарвлені в жовтий колір і є барвними пігментами жовтих квітів. Представники флавонів — лутеолін і кверцетин.



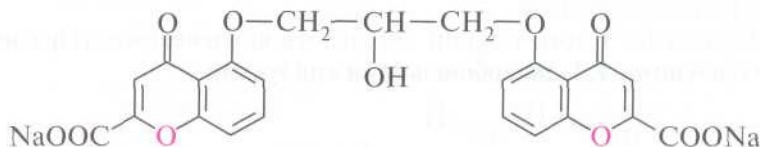
лутеолін



кверцетин

У рослинах вони знаходяться у вигляді глікозидів. Глікозид кверцетину з дисахаридом, побудованим з *D*-глюкози і *L*-рамнози, називають *рутином*. У медичній практиці рутин застосовують як засіб, що має Р-вітамінну активність.

Структуру хромону покладено в основу лікарського препарату «Інтал», який використовується для лікування бронхіальної астми.

інтал;  
хромолін-натрій

## 32.8. ШЕСТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛИ З ДВОМА ГЕТЕРОАТОМАМИ

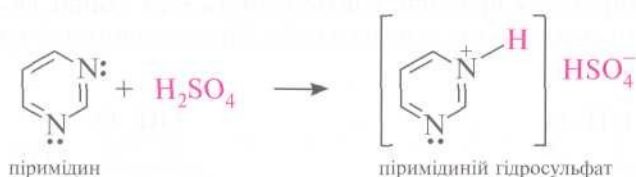
### 32.8.1. ДІАЗИНИ

*Діазинами* називають шестичленні гетероароматичні сполуки, які містять як гетероатоми два атоми Нітрогену піридинового типу, а також бі- і поліциклічні сполуки, що включають діазиновий цикл.

Існує три ізомерних діазини — *піридазин* (1,2-діазин), *піримідин* (1,3-діазин) і *піразин* (1,4-діазин).



За будовою і властивостями ці сполуки багато чим нагадують піридин. Подібно до піридину, молекули піридазину, піримідину і піразину мають у своєму складі замкнену кон'юговану систему із шести  $\pi$ -електронів і виявляють ароматичний характер. Неподілені пари електронів атомів Нітрогену не беруть участі в кон'югації і надають діазинам *основних властивостей*. Через взаємний дезактивуючий вплив атомів Нітрогену один на одного піридазин, піримідин і піразин — слабші основи, ніж піридин ( $pK_{\text{BH}^+}$  піридазину у воді — 2,33; піримідину — 1,3; піразину — 0,6; піридину — 5,25). Тому діазини, незважаючи на наявність двох основних центрів, утворюють солі *тільки з одним еквівалентом мінеральної кислоти*.



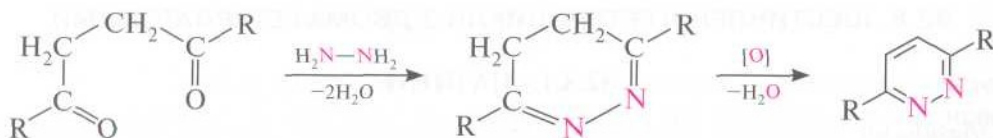
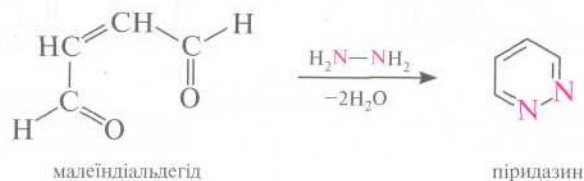
Наявність у структурі молекул піридазину, піримідину та піразину двох атомів Нітрогену піридинового типу приводить до значного зниження електронної густини на атомах Карбону діазинового циклу. Тому діазини характеризуються дуже низькою реакційною здатністю в реакціях  $S_E$ , навпаки, високою активністю в реакціях  $S_N$ . Реакції електрофільного заміщення можливі *тільки тоді, коли діазиновий цикл активований електронодонорними групами* ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  тощо).

#### ПІРИДАЗИН (1,2-ДІАЗИН)



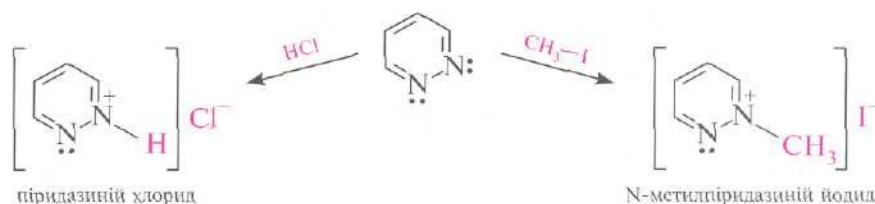
Піридазин — безбарвна рідина зі слабким запахом (т. кип.  $207^\circ\text{C}$ ), розчинна у воді, в етанолі, у бензені, діетиловому етері, не розчиняється в петролейному ефірі.

Піридазин і його похідні добувають **конденсацією гідразину з насиченими або ненасиченими 1,4-дикарбонільними сполуками**.



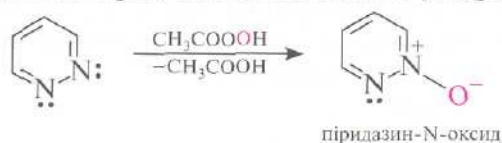
Перевага синтезів з ненасиченими 1,4-дикарбонільними сполуками полягає в тому, що продукт, який утворюється, не потребує подальшого окиснення.

Піридазин — слабка основа. З кислотами (хлоридною, пікриною) та алкілгалогенідами піридазин утворює солі лише за участі одного атома Нітрогену.

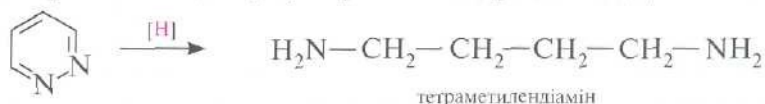


У реакції електрофільного заміщення піридазин вступає дуже важко. Здійснити реакції нітрування, сульфонування, галогенування практично не вдається.

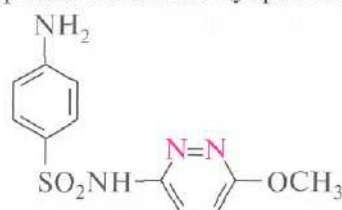
Під дією пероксикислот піридазин окиснюється, утворюючи N-оксид:



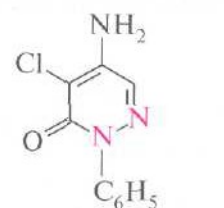
При відновленні піридазину натрієм у спиртовому розчині або каталітичному гідруванні розкривається цикл, і утворюється тетраметилендіамін.



Похідні піридазину використовують як лікарські препарати та гербіциди. Так, піридазиновий цикл міститься в структурах лікарського препарату антибактеріальної дії — *сульфатіридазину*, і гербіциду — *феназону*, який використовують для знищення бур'янів на полях цукрових буряків.



сульфатіридазин;  
3-(л-амінобензенсульфамідо)-  
6-метоксипіридазин

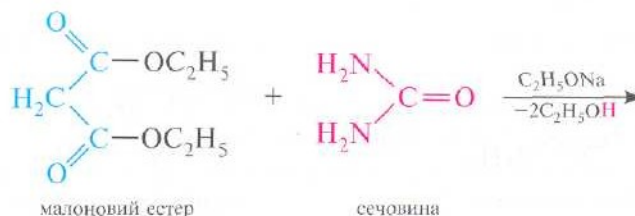


феназон;  
5-аміно-2-феніл-4-хлор-  
3-піридазинон

### ПРИМІДИН (1,3-ДІАЗИН)

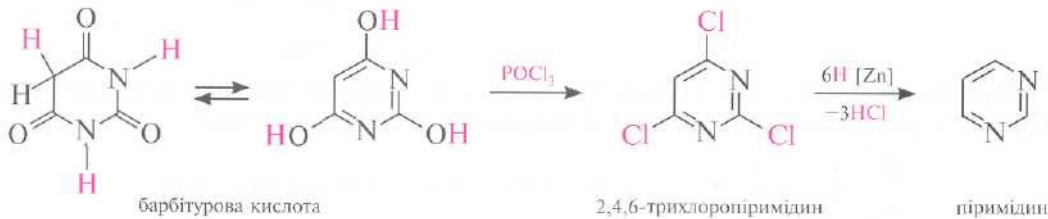


**Способи добування.** Примідин і його похідні найчастіше одержують *конденсацією сечовини або тіосечовини з 1,3-дикарбонільними сполуками*. Так, при взаємодії маленового естеру із сечовиною в присутності натрій етоксиду утворюється похідна піримідину — *барбітурова кислота*, що існує в оксо- та гідроксиформі.



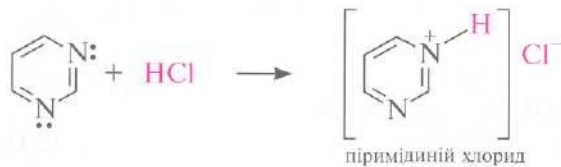


Для добування піримідину барбітурову кислоту дією фосфор трихлороксиду або пентаоксиду перетворюють на 2,4,6-трихлоропіримідин (у реакцію вступає гідроксиформа), який потім відновлюють.

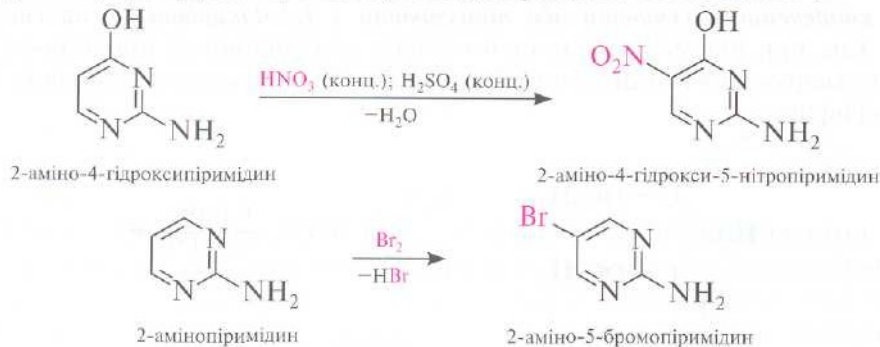


**Фізичні властивості.** Піримідин — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 22,5°C), легкорозчинна у воді, в етанолі, у діетиловому етері.

**Хімічні властивості.** За хімічними властивостями піримідин подібний до піридину, але, як і інші діазини, характеризується більш низькою реакційною здатністю. Незважаючи на наявність у молекулі піримідину двох основних центрів, у реакціях з мінеральними кислотами він утворює солі за участі лише одного атома Нітрогену:



Через електроноакцепторний вплив двох атомів Нітрогену піримідин практично не вступає в реакції електрофільного заміщення. Але якщо піримідиновий цикл активований одним або кількома електронодонорними замісниками ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  тощо), можливі реакції електрофільного заміщення (нітрування, галогенування, сульфонування, нітрузування) переважно в положенні 5:



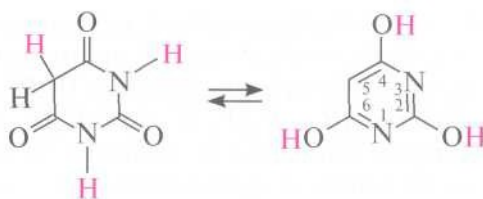
Нуклеофільні реагенти атакують у молекулах піримідину та його похідних електронodefіцитні положення 2, 4 та 6. Так, при взаємодії 4-метилпіримідину з натрій амідом у середовищі рідкого амоніаку утворюються моно- і діамінопохідні піримідину:



Нуклеофільне заміщення в ряду піримідинів часто супроводжується розкриттям циклу.

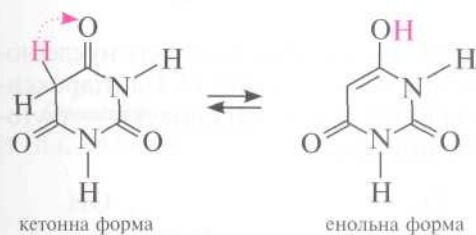
**Найважливіші похідні піримідину.** Серед похідних піримідину важливу біологічну роль виконують гідрокси- і амінопіримідини. Вони входять до складу нуклеїнових кислот, вітамінів, антибіотиків, лікарських препаратів і т. ін.

**Барбітурова кислота** (2,4,6-тригідроксипіримідин) — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 245°C), малорозчинна у воді та етанолі, добре розчиняється в діетиловому етері.

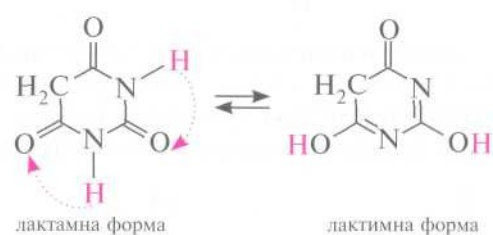


Барбітурову кислоту добувають конденсацією сечовини з малоновим естером (див. с. 495). Тому її можна розглядати як циклічний уреїд маленової кислоти (див. с. 595). Барбітурова кислота — таутомерна сполука, в якій одночасно виявляють два види таутомерії — *кето-енольну* і *лактам-лактимну*. Кето-енольна таутомерія зумовлена міграцією протона  $\text{H}^+$  метиленової групи, а лактам-лактимна — груп NH.

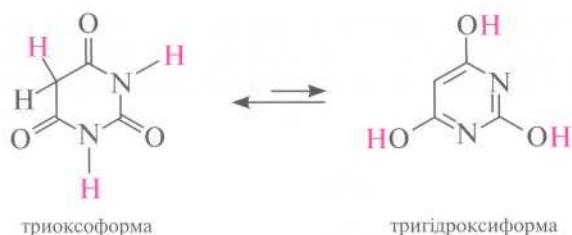
Кето-енольна таутомерія



Лактам-лактимна таутомерія



Унаслідок спільного виявлення кето-енольної і лактам-лактимної таутомерії барбітурова кислота існує в двох таутомерних формах — *триоксоформі* і *тригідроксиформі*. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що переважним таутомером є триоксоформа.

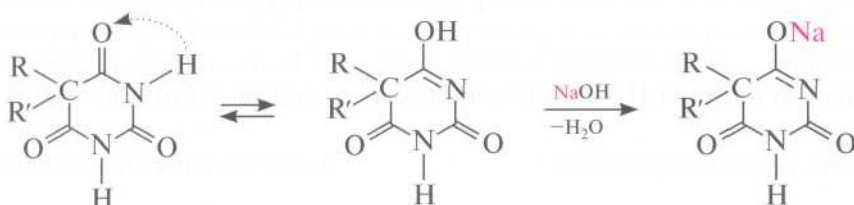


Барбітурова кислота є сильнішою кислотою, ніж оцтова. Її кислотні властивості зумовлені рухливістю атома Гідрогену, особливо — у гідроксилі енольного фрагмента молекули.

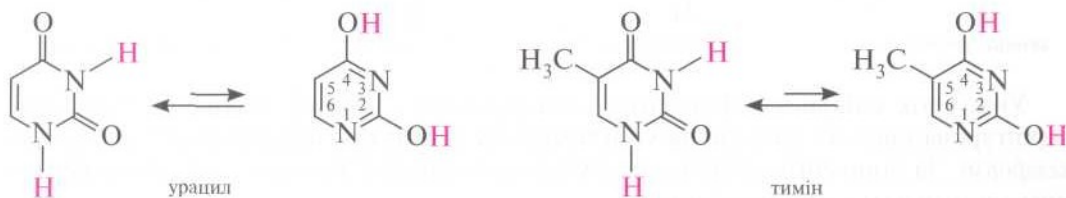


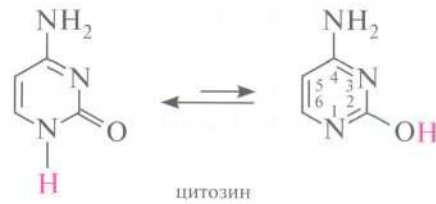
Деякі 5,5-дизаміщені похідні барбітурової кислоти використовують у медицині як лікарські препарати, що виявляють снотворну і протисудомну дію. Ці препарати відомі під загальною назвою «барбітурати»: *барбітал* ( $R, R' = C_2H_5$ ), *фенобарбітал* ( $R = C_2H_5$ ,  $R' = C_6H_5$ ), *барбаміл* ( $R = C_2H_5$ ,  $R' = iso-C_5H_{11}$ ) тощо.

Для барбітуратів характерна лише лактам-лактимна таутомерія, тому що атоми Гідрогену метиленової групи заміщені вуглеводневими радикалами. Проте барбітурати виявляють слабкі кислотні властивості та легко утворюють водорозчинні солі з одним еквівалентом натрій гідроксиду.



**Піримідинові основи.** До піримідинових основ, що входять до складу нуклеїнових кислот, належать: *урацил* (2,4-дигідроксипіримідин), *тимін* (2,4-дигідрокси-5-метилпіримідин) і *цитозин* (4-аміно-2-гідроксипіримідин). Ці сполуки — таутомерні речовини та існують у лактамній і лактимній формах.





Як правило, у рівновазі переважає лактамна форма. Урацил, тимін і цитозин — високоплавкі (т. пл. > 300°C) безбарвні кристалічні речовини; малорозчинні у воді, нерозчинні в етанолі і діетиловому етері. У клітинах організму піримідинові основи знаходяться у вигляді N-глікозидів рибози або дезоксирибози (див. розд. 36.1).

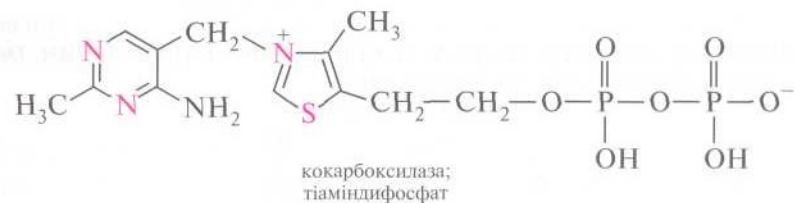
**Вітамін B<sub>1</sub>** (тіамін). Містить у своїй структурі два гетероциклічних кільця — піримідинове і тiazольне, зв'язані через метиленову групу.



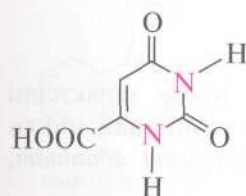
Добутий із природних джерел або синтетично, вітамін B<sub>1</sub> — це заміщена амонієва сіль. Вітамін B<sub>1</sub> міститься в дріжджах, пшеничному хлібі, квасолі, горосі, сої, менше — у картоплі, моркві, капусті. При нестачі вітаміну B<sub>1</sub> в організмі розвивається захворювання бері-бері, яке набуло поширення в країнах Азії і Індокитаю, де основний продукт харчування — очищений рис.

Вітамін B<sub>1</sub> — безбарвна кристалічна речовина, добре розчиняється у воді. Водні розчини тіаміну в кислому середовищі витримують нагрівання до високих температур без зниження біологічної активності. У нейтральному і лужному середовищах вітамін B<sub>1</sub> при нагріванні швидко руйнується.

У тканинах тварин вільний вітамін B<sub>1</sub> міститься в невеликих кількостях. Фізіологічно активною формою вітаміну B<sub>1</sub> у живих організмах є кофермент *кокарбоксілаза* (тіаміндифосфат), що входить до складу ферментів, які беруть участь у процесах вуглеводного обміну.



**Оротова** (6-урацилкарбонова) **кислота** — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 345—347°C), розчинна у воді і водних розчинах лугів.

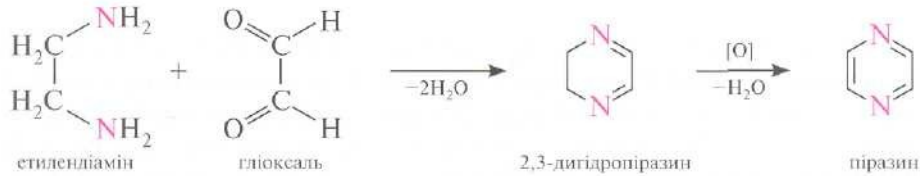


Оротова кислота міститься у тваринних тканинах і рослинах. Особливо багаті нею дріжджі, печінка і молоко. Оротова кислота є попередником у біосинтезі піримідинових основ — урацилу, цитозину і тиміну. У вигляді калієвої солі (калій оротату) оротова кислота використовується в медицині як стимулятор обмінних процесів при захворюваннях серця, печінки, жовчних шляхів тощо.

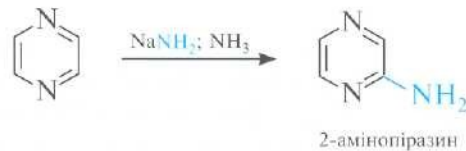
## ПІРАЗИН (1,4-ДІАЗИН)



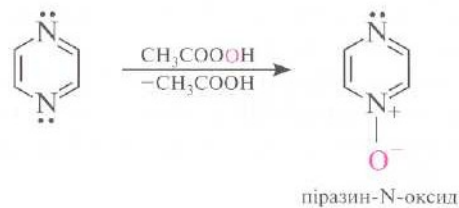
Піразин — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 57°C), зі слабким запахом, розчинна у воді, в етанолі, у діетиловому етері. Піразин і його похідні добувають **конденсацією 1,2-діамінів з 1,2-дикарбонільними сполуками**:



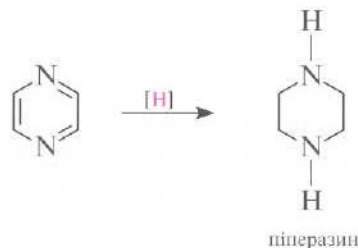
Аналогічно, як піридазин та піримідин, піразин — слабка основа й утворює солі за участі лише одного атома Нітрогену, у реакції електрофільного заміщення вступає дуже важко, реакції нуклеофільного заміщення проходять порівняно легко. При дії на піразин натрій амідом у середовищі рідкого амоніаку утворюється 2-амінопіразин.



Під дією пероксикислот піразин окиснюється з утворенням моно- і ди-N-оксидів.

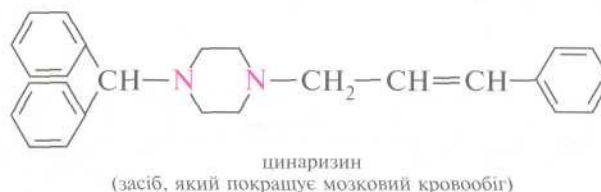
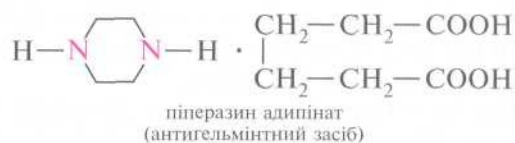


При відновленні піразину натрієм в етанолі або каталітичним гідруванням утворюється гексагідропіразин або піперазин:

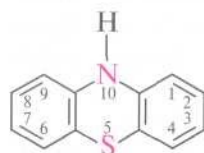


Піперазин, на відміну від піразину, сильна основа. Для нього характерні властивості вторинних аліфатичних амінів. Піразиновий і піперазинний цикли входять у структуру групи лікарських засобів (*піразинамід*, *піперазин адипінат*, *цинаризин*, *етаперазин* (див. с. 602), *трифтазин* (с. 602) тощо).





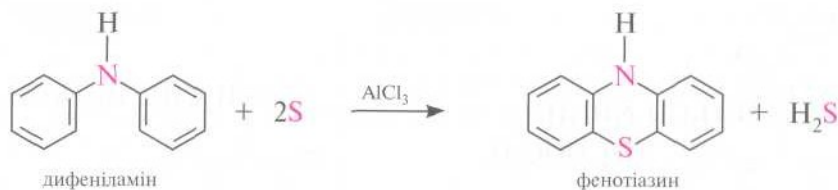
### 32.8.2. ФЕНОТІАЗИН



Фенотіазин (добензо-1,4-тіазин) — конденсована гетероциклічна система, що складається з 4Н-1,4-тіазинового і двох бензенових циклів. Нумерацію атомів проводять, як показано на структурній формулі.

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Фенотіазин одержують нагріванням дифеніламіну із сіркою в присутності каталізатора алюміній хлориду.

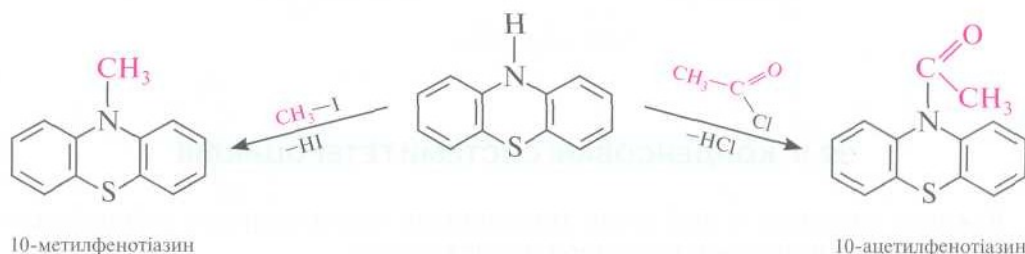


#### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Фенотіазин — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 182°C), нерозчинна у воді, діетиловому етері, добре розчиняється в гарячому етанолі.

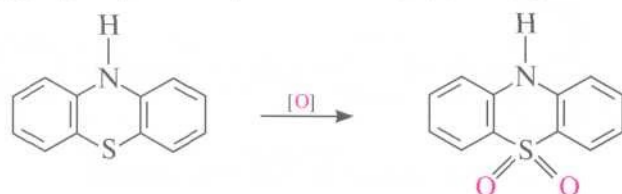
#### ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічними властивостями фенотіазин багато чим нагадує вторинні арил-аміни. Фенотіазин легко вступає в реакції алкілювання й ацилювання по атому Нітрогену.



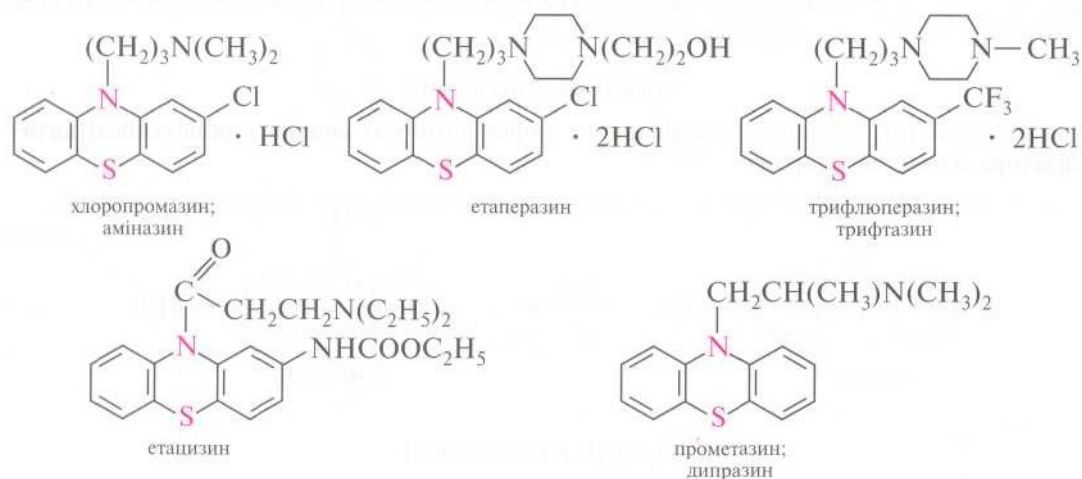
Реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфонування, галогенування) у фенотіазину перебігають переважно в положеннях 3 і 7, часто супроводжуючись окисненням атома Сульфуру.

Під дією гідроген пероксиду або калій перманганату фенотіазин окиснюється по атому Сульфуру з утворенням фенотіазин-5,5-діоксиду.

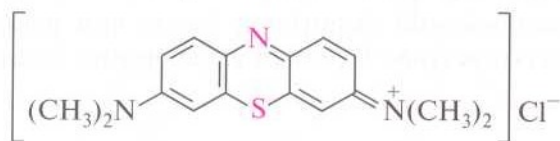


фенотіазин-5,5-діоксид

Фенотіазин застосовувався в медичній практиці як антигельмінтний препарат. Нині групу похідних фенотіазину використовують як лікарські засоби, що виявляють нейролептичну (хлоропромазин, етаперазин, трифлюоперазин тощо), антиаритмічну (етацізин), протиалергічну (прометазин) та інші види дії.



До похідних фенотіазину належить барвник *метиленовий синій*, який використовується для забарвлення препаратів у мікробіологічній практиці, а також як антисептичний лікарський засіб у вигляді 1–3%-вих спиртових розчинів.



метиленовий синій

### 32.9. КОНДЕНСОВАНІ СИСТЕМИ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Важливе значення з цієї групи гетероциклів мають широко розповсюджені в природі сполуки пуринового і птеридинового рядів.

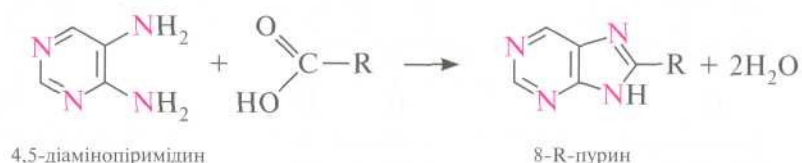
## 32.9.1. ПУРИН



Пури́н (імідазо[4,5-*d*]піримідин) — конденсована гетероциклічна система, яка складається з піримідинового та імідазольного кілець. Історично сформована нумерація атомів пуринового ядра не відповідає загальним правилам нумерації конденсованих систем, але є загальноприйнятою.

## СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Пури́н і його похідні одержують **конденсацією 4,5-діамінопіримідинів з карбоновими кислотами (метод Траубе)**:

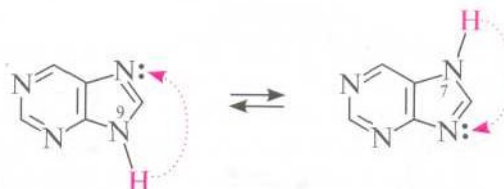


## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Пури́н — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 217°C), добре розчиняється у воді, погано — в ацетоні, у діетиловому етері, хлороформі.

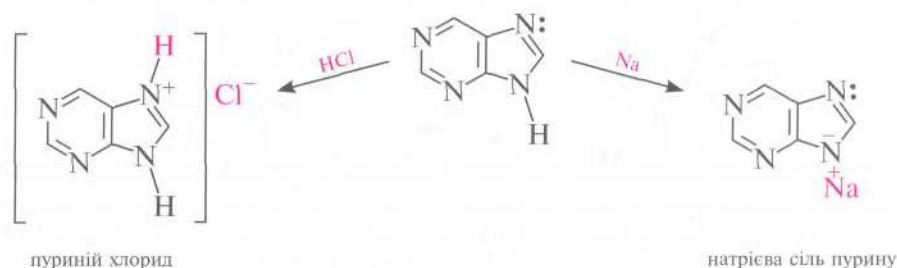
## БУДОВА ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Пури́н — *гетероароматична сполука*. Його молекула має плоску будову і містить замкнену кон'юговану систему, яка складається з 10  $\pi$ -електронів, включаючи неподілену пару електронів атома Нітрогену в положенні 9, що відповідає правилу Гюккеля ( $4n + 2$ ,  $n = 2$ ). Наявність у структурі пурина імідазольного циклу надає йому низку властивостей, характерних для імідазолу. Так, для пурина характерна *азольна таутомерія*:



У кристалічному стані більш імовірно перебування атома Гідрогену в положенні 7.

Аналогічно імідазолу, пури́н є *амфотерною сполукою* та утворює солі із сильними кислотами і основами:

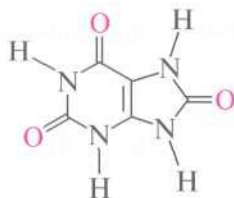


Атоми Нітрогену піримідинового циклу, унаслідок електроноакцепторного впливу один на одного та участі в делокалізації позитивного заряду пуриній-катиона, *не протонуються* сильними кислотами.

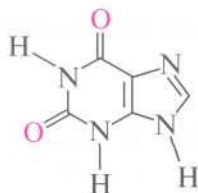
### НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ПУРИНУ

Найважливіші похідні пурину — оксо- та амінопурини.

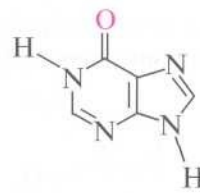
**Оксопурини.** Представниками оксопуринів є *сечова кислота*, *ксантин* і *гіпоксантин*.



сечова кислота

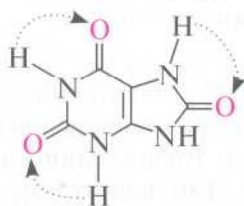


ксантин

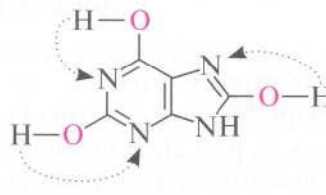


гіпоксантин

Ці сполуки утворюються в організмі в процесі перетворення нуклеїнових кислот. Сечова кислота, ксантин і гіпоксантин — таутомерні речовини. У результаті *лактам-лактимної таутомерії* вони існують у двох таутомерних формах — оксоформі (лактамна форма) і гідроксиформі (лактимна форма). Тому в навчальній і науковій хімічній літературі оксопурини часто називають *гідроксипуринами*.

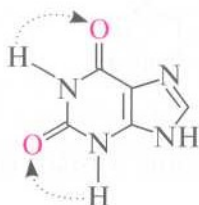


триоксоформа

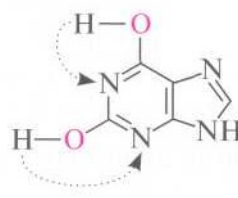


тригідроксиформа

сечова кислота;  
2,6,8-тригідроксипурин

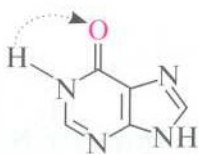


оксоформа

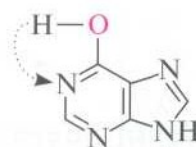


гідроксиформа

ксантин;  
2,6-дигідроксипурин



оксоформа

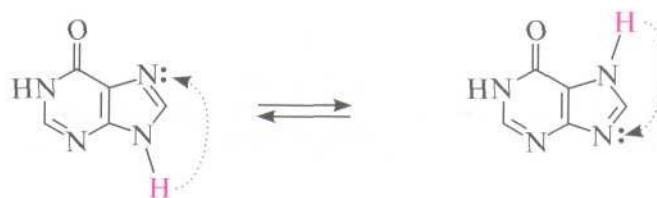


гідроксиформа

гіпоксантин;  
6-гідроксипурин

У кристалічному стані сечова кислота, ксантин і гіпоксантин перебувають у оксоформі. У розчинах вони існують у вигляді рівноважної суміші таутомерних оксо- та гідроксиформ, в якій переважає оксоформа.

Поряд з лактам-лактимною таутомерією в оксопуринів можлива *азольна таутомерія*, пов'язана з міграцією протона  $H^+$  між атомами Нітрогену в імідазольному циклі:



азольна таутомерія гіпоксантину

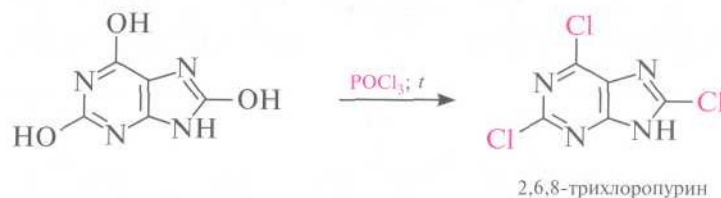
**Сечова кислота.** Безбарвна кристалічна речовина (т. пл.  $400^\circ C$ ), погано розчиняється у воді, в етанолі, у діетиловому етері, розчиняється в розведених розчинах лугів і гліцерині. Сечова кислота — кінцевий продукт обміну пуринових сполук в організмі, виділяється із сечею людини до 0,5–1 г на добу.

Сечова кислота — двоосновна кислота ( $pK_{a1} = 5,75$ ;  $pK_{a2} = 10,3$ ). З водними розчинами лугів утворює кислі й середні солі.

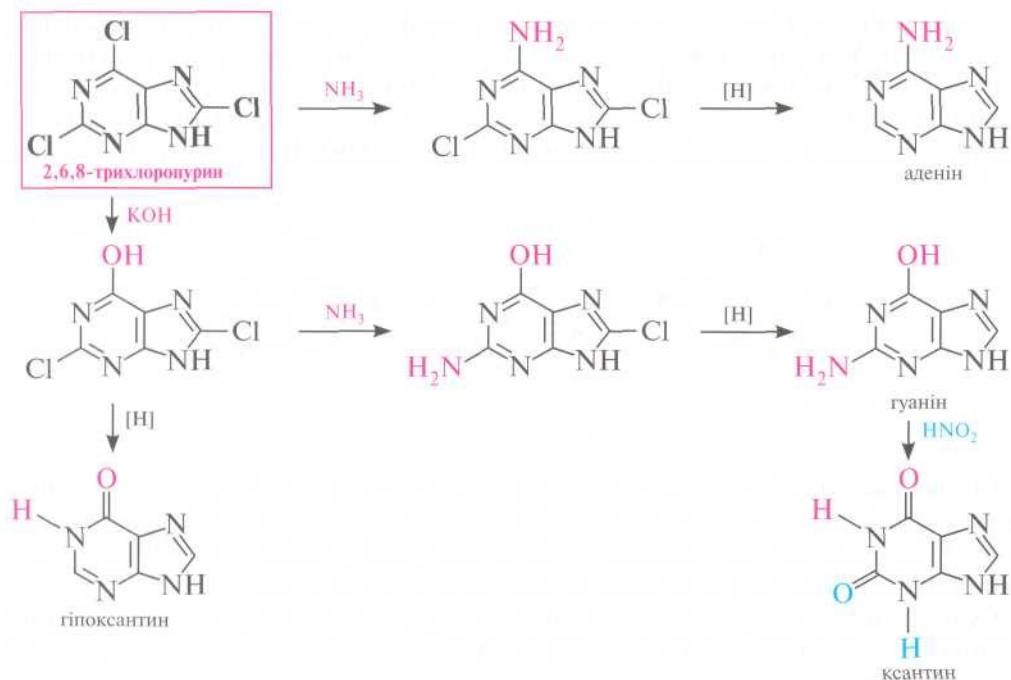


Солі сечової кислоти називають *уратами*. Кислі урати, за винятком солей Літїю, є малорозчинними у воді сполуками. При деяких захворюваннях, зокрема подагрі, вони відкладаються в суглобах, при нирковокам'яній хворобі — накопичуються в нирках у вигляді ниркових каменів. Основною складовою частиною ниркових каменів є мононатрієва сіль сечової кислоти.

У гідроксиформі сечова кислота вступає в реакції нуклеофільного заміщення, зокрема з  $POCl_3$  утворює 2,6,8-трихлоропурин:

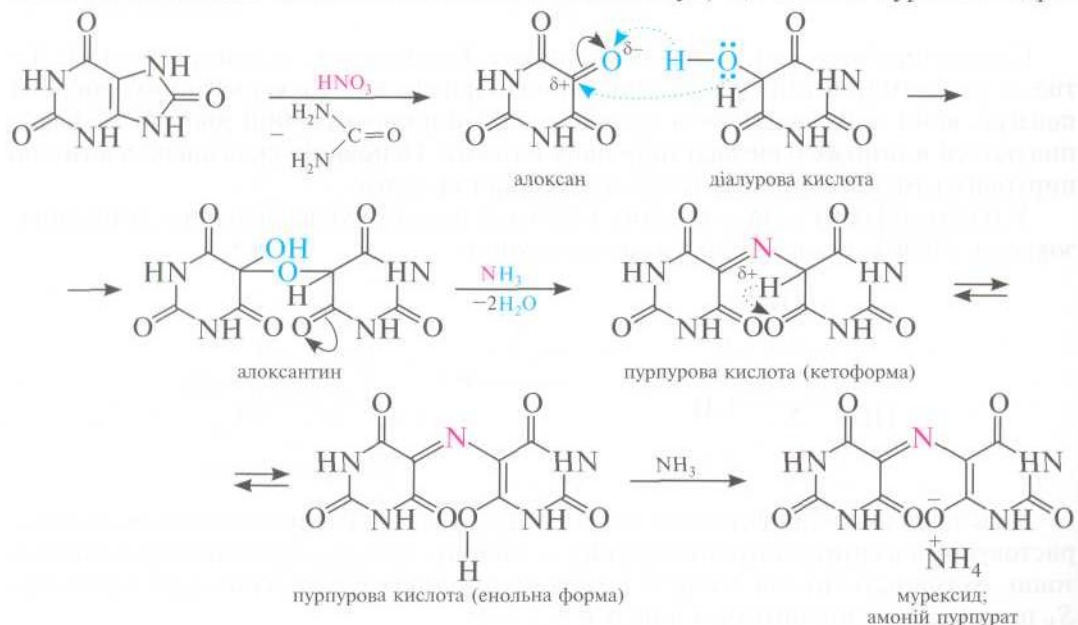


Унаслідок високої рухливості атомів Хлору 2,6,8-трихлоропурин широко використовується в синтезі похідних пурину — аденіну, гуаніну, гіпоксантину, ксантину тощо. Активність атомів Хлору в різних положеннях пуринового ядра в реакціях  $S_N$  неоднакова і зменшується в ряду  $6 > 2 > 8$ .

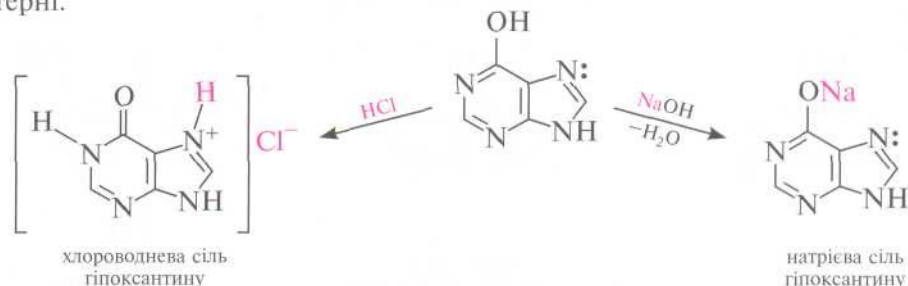


При нагріванні сечової кислоти з нітратною кислотою з наступним додаванням до реакційної суміші амоніаку з'являється пурпурно-фіолетове забарвлення, пов'язане з утворенням амонійної солі пурпурної кислоти, названої *мурексидом*. Реакція проходить у кілька стадій. Під дією нітратної кислоти сечова кислота окиснюється з утворенням суміші алоксану та діалурової кислоти, які, реагуючи між собою, дають алоксантин, що перетворюється в надлишку амоніаку в мурексид.

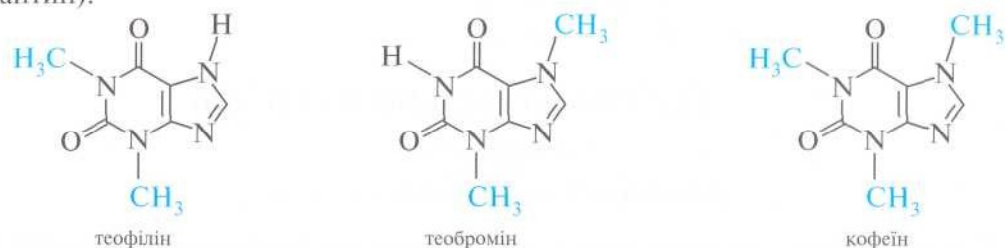
Ця реакція, що отримала назву «*мурексидна реакція*», використовується для якісного виявлення сечової кислоти та інших сполук, що містять пуринове ядро.



**Гіпоксантин** (6-гідроксипурин) і **ксантин** (2,6-дигідроксипурин) за хімічними властивостями аналогічні сечовій кислоті. Вони існують у двох таутомерних формах — лактамній і лактимній. Подібно до сечової кислоти, ці сполуки утворюють солі з лугами. Гіпоксантин і ксантин мають також слабо виражені основні властивості та утворюють солі із сильними мінеральними кислотами, тобто вони амфотерні.



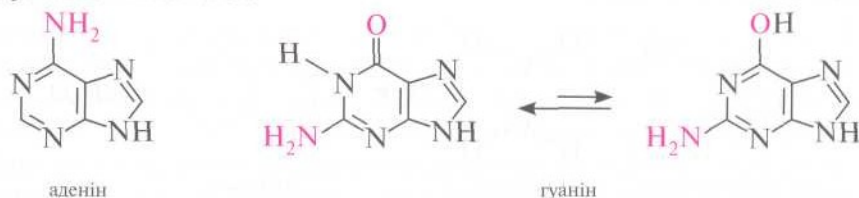
Гіпоксантин і ксантин широко розповсюджені в рослинному та тваринному світі. Важливе значення у фармації мають N-метильні похідні ксантину — **теофілін** (1,3-диметилксантин), **теобромін** (3,7-диметилксантин) і **кофеїн** (1,3,7-триметилксантин).



Ці природні речовини є алкалоїдами. Теофілін міститься в листках чаю, теобромін — у бобах какао, кофеїн — у листках чаю та зернах кави.

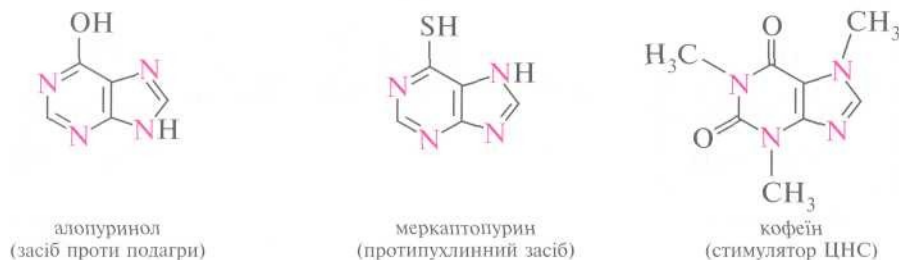
Теофілін, теобромін і кофеїн добувають із природної сировини або синтетично — шляхом метилювання ксантину. За фізичними властивостями вони — безбарвні кристалічні речовини, легкорозчинні в гарячій воді, погано — у холодній. Теофілін і теобромін є *амфотерними* сполуками. Їх кислотні властивості зумовлені рухливістю атома Гідрогену в NH-фрагменті молекул, основні — наявністю піридинового атома Нітрогену N-9. Кофеїн виявляє тільки слабкі основні властивості, зумовлені наявністю атома Нітрогену в положенні 9. Теофілін і теобромін мають сечогінну дію, кофеїн впливає на центральну нервову систему.

**Амінопурины.** Найважливіші амінопохідні пурину — **аденін** (6-амінопурин) і **гуанін** (2-аміно-6-гідроксипурин), що входять до складу нуклеїнових кислот як *пуринові основи*. Гуанін існує в двох таутомерних формах — лактамній і лактимній. Більш стійка лактамна форма, у вигляді якої гуаніновий фрагмент входить до складу нуклеїнових кислот.



Аденін і гуанін — безбарвні кристалічні речовини, важкорозчинні у воді, добре розчиняються в лугах. Вони утворюються внаслідок гідролізу нуклеїнових кислот. В організмі аденін і гуанін піддаються дезамінуванню з утворенням гіпоксантину і ксантину, які згодом окиснюються в сечову кислоту.

У медичній практиці широко використовують лікарські препарати — похідні пурину.



Ряд ефективних противірусних і протиракових препаратів утворений на основі нуклеозидів пурину (див. с. 687).

### 32.9.2. ПТЕРИДИН

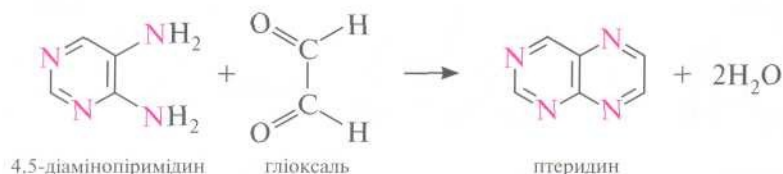


Молекула *птеридину* (піразино[2,3-*d*]піримідин) — конденсована гетероциклічна система, яка складається з піримідинового і піразинового циклів. Нумерацію атомів здійснюють, як показано на структурній формулі.

#### СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Похідні птеридину досить широко розповсюджені в природі. Уперше птеридини виділені 1895 року з пилку крил метеликів, що знайшло відображення в назві (грец. *птеро* — крило).

Синтетично птеридини частіше добувають **конденсацією 4,5-діамінопіримідинів з 1,2-дикарбонільними сполуками.**





## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Птеридин — кристалічна речовина (т. пл. 137—138 °С) світло-жовтого кольору, добре розчиняється у воді, в етанолі, малорозчинна в діетиловому етері та бензені.

## ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Птеридин — гетероароматична сполука.* Ядро птеридину стійке до дії окисників, виявляє основні властивості. Унаслідок електронаакцепторного впливу чотирьох атомів Нітрогену піридинового типу електронна густина на атомах Карбону значно зменшується і знижується ароматичний характер птеридинової системи.

Так, птеридин нестійкий до дії кислот і лугів, які залежно від умов викликають розкриття піримідинового або піразинового циклів, але легше розщеплюється піримідинове кільце. Він не вступає в реакції електрофільного заміщення. Уведення електронодонорних замісників ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  тощо) у молекулу птеридину збільшує електронну густина в ядрі і підвищує його стабільність. Як слабка основа ( $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 4,12$ ) птеридин протонується по атому Нітрогену в положенні 1.



Для птеридинової системи характерні реакції алкілювання по атомах Нітрогену.

## НАЙВАЖЛИВІШІ ПОХІДНІ ПТЕРИДИНУ

**Фолієва кислота** (вітамін  $\text{B}_9$ ). Молекула фолієвої кислоти включає три структурні фрагменти — птеридинове ядро, залишки *n*-амінобензойної і *L*-глутамінової кислот.

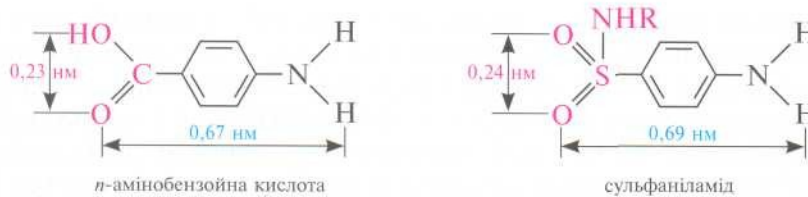


Фолієва кислота вперше виділена 1938 року з екстракту печінки. У великій кількості міститься в листках шпинату, моркви та інших овочів. Назва кислоти пов'язана з виділенням її з листків шпинату (від лат. *folium* — лист). У людському організмі фолієва кислота не синтезується. Потреба організму в цьому вітаміні задовольняється за рахунок надходження з продуктами харчування і синтезу мікроорганізмами кишечника. Біологічна роль фолієвої кислоти пов'язана не з вільною

формою, а з частково відновленою птеридиновою похідною — 5,6,7,8-тетрагідро-фолієвою кислотою.

Фолієва кислота стимулює кровотворення, біосинтез нуклеїнових кислот, білковий і вуглеводний обмін. Використовується в медичній практиці для лікування деяких форм анемії.

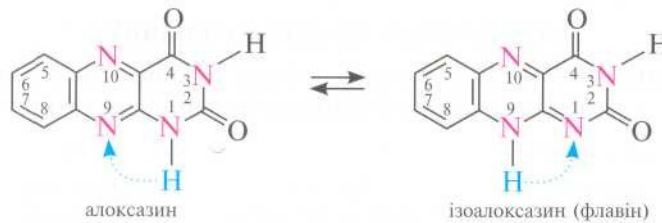
Фолієва кислота — це стимулятор росту мікроорганізмів. Бактеріостатична дія сульфаніламідних препаратів ґрунтується на порушенні біосинтезу фолієвої кислоти. Маючи структурну подібність до *n*-амінобензойної кислоти, сульфаніаміди зв'язуються з птеридиновим фрагментом замість *n*-амінобензойної кислоти. У результаті блокується наступна конденсація з глутаміною кислотою і тим самим припиняється біосинтез фолієвої кислоти, що веде до загибелі мікроорганізмів.



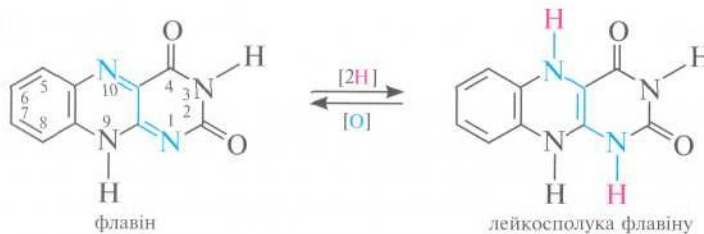
### 32.9.3. АЛОКСАЗИН ТА ІЗОАЛОКСАЗИН (ФЛАВІН)

**Алоксазин** — конденсована гетероциклічна система, що складається з трьох циклів — бензенового, піразинового і гідрованого піримідинового, в якому два атоми Карбону знаходяться в складі карбонільних груп.

**Ізоалоксазин** — таутомерна форма алоксазину, що утворюється внаслідок азольної таутомерії:

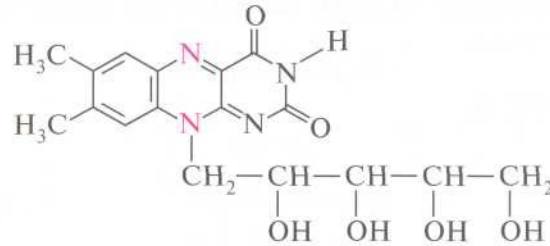


Ізоалоксазин має жовте забарвлення і тому називається *флавіном* (від лат. *flavus* — жовтий). Важлива властивість флавіну — його здатність до відновлення з утворенням безбарвної сполуки (лейкосполуки), яка при окисненні перетворюється знову у вихідний флавін. У процесі відновлення Гідроген приєднується до кон'югованої системи, яка включає атоми Нітрогену в положеннях 1 і 10.



Ядро флавіну входить у структуру *рибофлавіну* (вітамін  $B_2$ ).

Назва «рибофлавін» відбиває наявність у молекулі залишків п'ятиатомного спирту рибіту і флавіну. Рибофлавін широко розповсюджений у природі, особливо багаті ним дріжджі, бобові, м'ясо, яєчний жовток і т. ін. Вітамін В<sub>2</sub> входить у структуру окисних ферментів — флавопротеїдів.



рибофлавін

Дія цих ферментів як переносників Гідрогену при окисно-відновних процесах у живих організмах зумовлена здатністю флавіну перетворюватися в лейкосполуку і навпаки. Відсутність або нестача вітаміну В<sub>2</sub> в їжі викликає затримку росту, запалення слизових оболонок ротової порожнини та очей, порушення процесів нервової діяльності тощо.

### 32.10. СЕМИЧЛЕННІ НІТРОГЕНОВМІСНІ ГЕТЕРОЦИКЛИ

*Семичленні гетероциклічні сполуки з одним атомом Нітрогену, які містять максимальну кількість подвійних зв'язків у циклі, називають азепінами, аналогічні гетероцикли з двома атомами Нітрогену — діазепінами.*



1H-азепін



3H-азепін



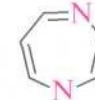
4H-азепін



1H-1,2-діазепін



1H-1,3-діазепін



1H-1,4-діазепін

Жоден із наведених гетероциклів дотепер не відкрито у вільному стані, але відомі численні їх похідні.

Азепіни і діазепіни мають неплоску будову, виявляють властивості полієнів. Унаслідок деформації валентних кутів семичленні цикли порівняно із шестичленними менш стійкі. Стабільність їх зменшується в ряду:



Семичленні азагетероцикли рідко зустрічаються в природі. Значна увага до синтезу цих гетероциклічних систем викликана виявленням у деяких з них транкви-

лізуючої (зняття Perezбудження ЦНС, страху, занепокоєння, напруження), анти-депресивної, аналептичної (підвищуючої тонус ЦНС) і протисудомної дій. У медичній практиці широко застосовуються для лікування захворювань центральної нервової системи похідні бензодіазепіну (конденсована система 1,4-діазепіну з бенzenом). Найефективніші лікарські засоби бензодіазепінового ряду — еленіум, нітразепам, діазепам тощо.



еленіум

нітразепам;  
ралелормдіазепам;  
седуксен

## Глава 33

# АЛКАЛОЇДИ

*Алкалоїдами називають групу нітрогеновмісних органічних сполук, переважно рослинного походження, які виявляють основні властивості і високу біологічну активність.*

Назва «алкалоїди» походить від араб. *алкалі* — «луг».

За хімічною будовою більшість алкалоїдів належить до гетероциклічних сполук.

Алкалоїди широко розповсюджені в рослинному світі. Особливо багаті алкалоїдами рослини родини макових (*Papaveraceae*), жовтцевих (*Ranunculaceae*), бобових (*Fabaceae*) тощо. Завичай в рослинах міститься суміш кількох алкалоїдів, що мають подібну структуру. Так, з опію виділено 22 алкалоїди, з кори хінного дерева — 24, з листків тютюну — 10. Багато алкалоїдів виявляють сильну біологічну дію; у великих дозах вони часто отруйні, а в малих — використовуються як лікарські засоби. У рослинах алкалоїди знаходяться переважно у вигляді солей органічних кислот — шавлевої, яблучної, винної, лимонної тощо.

Алкалоїди — в основному безбарвні кристалічні речовини гіркокого смаку, практично нерозчинні у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках — хлороформі, діетиловому етері, бензені тощо. Солі алкалоїдів, навпаки, добре розчиняються у воді і нерозчинні в органічних розчинниках.

Нині виділено понад 5000 алкалоїдів. Вагомий внесок в їх вивчення зробили відомі хіміки Олександр Павлович Орехов, Володимир Михайлович Родіонов, Микола Олексійович Преображенський, Олександр Абрамович Вознесенський та ін.

### 33.1. МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ АЛКАЛОЇДІВ З РОСЛИН

Виділення алкалоїдів з рослин ґрунтується на здатності їх солей добре розчинятися у воді, а алкалоїдів-основ — в органічних розчинниках (хлороформі, діетиловому етері, бензені).

Існує два основних методи виділення алкалоїдів: екстракція у вигляді солей і екстракція у вигляді основ. При **екстракції у вигляді солей** рослинну сировину, яка містить алкалоїди, обробляють водою або етиловим спиртом, підкисленими частіше винною кислотою. Усі алкалоїди при цьому переходять у розчин у вигляді солей винної кислоти. Для очищення від супутніх речовин витяжку підлугуюють і основи алкалоїдів, що утворилися, екстрагують органічними розчинниками. Операцію очищення (обробка кислотою, а потім лугом) повторюють кілька разів. Після цього розчинник видаляють, а залишок, що містить суму алкалоїдів, розділяють на індивідуальні речовини.

При **екстракції у вигляді основ** рослинний матеріал обробляють розчином лугу. Частіше для цього використовують розчин амоніаку, натрій гідрокарбонату або

карбонату. Основи алкалоїдів, які утворюються, екстрагують органічними речовинами. Далі проводять очищення переведенням алкалоїдів у солі, а потім у основи, повторюючи процес багаторазово.

### 33.2. МЕТОДИ ВИЯВЛЕННЯ АЛКАЛОЇДІВ

Для виявлення алкалоїдів у тому чи іншому об'єкті застосовують загальні, так звані групові реакції, властиві групі алкалоїдів, і специфічні реакції, характерні для індивідуальних алкалоїдів.

**Групові (загальні) реакції** ґрунтуються на здатності алкалоїдів як основ утворювати з деякими реагентами важкорозчинні у воді осадки простих або комплексних солей. Найчастіше для осадження алкалоїдів використовують розчин йоду в калій йодиді (*реактив Вагнера*), розчин меркурій(II) йодиду в калій йодиді (*реактив Мейера*), розчин бісмуту йодиду в калій йодиді (*реактив Драгендорфа*), розчин таніну, пікринової кислоти тощо.

**Специфічні реакції.** Крім реакцій осадження, для виявлення алкалоїдів часом використовують *реакції забарвлення*. Так, під дією концентрованих сульфатної та нітратної кислот, а також суміші сульфатної і нітратної кислот (*реактив Ерדмана*), суміші сульфатної кислоти і формальдегіду (*реактив Маркі*) та інших, багато алкалоїдів утворюють забарвлені розчини. Реакції забарвлення базуються на перебігу процесів дегідратації, окиснення, конденсації тощо. В основу цих реакцій покладені особливості хімічної структури алкалоїдів, тому вони можуть використовуватися як специфічні для визначених груп алкалоїдів. Ідентифікацію конкретних алкалоїдів здійснюють за допомогою специфічних реакцій на окремі функціональні групи, які входять до складу молекули алкалоїду, а також застосуванням фізико-хімічних методів (ІЧ-, УФ- і ПМР-спектроскопій, мас-спектрометрії і хроматографії).

### 33.3. КЛАСИФІКАЦІЯ АЛКАЛОЇДІВ

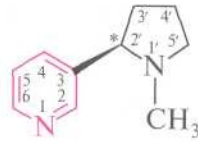
Алкалоїди для зручності вивчення поділяють на групи. Спочатку, коли хімічна структура багатьох алкалоїдів не була встановлена, їх класифікували за ботанічною ознакою, відповідно до якої в одну групу поєднувалися алкалоїди, виділені з рослин певного роду, наприклад алкалоїди макових, маренових, пасльонових і т.д.

Нині загальноприйнята *хімічна класифікація*, в основу якої покладена природа гетероциклу, що входить у структуру алкалоїду. За цією класифікацією алкалоїди поділяють на такі основні групи — похідні піридину та піперидину, хіноліну, ізохіноліну, індолу, тропану, пурина тощо.

### 33.4. АЛКАЛОЇДИ ГРУПИ ПІРИДИНУ І ПІПЕРИДИНУ

#### 33.4.1. НІКОТИН

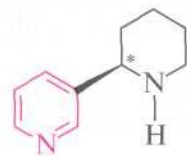
Алкалоїд *нікотин* {3-[2'-(N-метилпіролідил)]піридин} міститься в листках тютюну (*Nicotiana tabacum*) у вигляді солей лимонної та яблучної кислот. Його молекула складається з піридинового і N-метилпіролідинового циклів, зв'язаних між собою простим зв'язком.



Нікотин — безбарвна масляниста рідина, що змішується з водою. На повітрі швидко буріє внаслідок утворення продуктів окиснення. Нікотин має у своєму складі асиметричний атом Карбону  $C^{2'}$ , тому має оптичну активність. Водні розчини нікотину обертають площину поляризації вліво.

Нікотин дуже токсичний, смертельна доза для людини становить близько 40 мг. У невеликих кількостях виявляє збудливу дію на вегетативну нервову систему, звужує кровоносні судини. Організм поступово звикає до цієї отрути. Нікотин використовують як інсектицид для боротьби зі шкідниками сільського господарства.

### 33.4.2. АНАБАЗИН

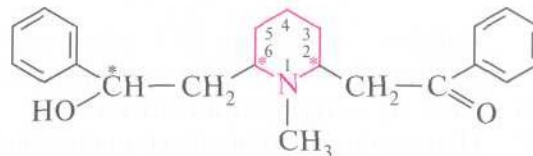


Алкалоїд *анабазин* [ $\beta$ -( $\alpha'$ -піперидил)піридин] міститься в їжнику безлистому (*Anabasis aphylla*), який росте в Середній Азії. Молекула анабазину складається зі зв'язаних простим зв'язком піридинового і піперидинового циклів.

Подібно до нікотину, анабазин дуже отруйний, виявляє високу інсектицидну дію. У вигляді хлороводневої солі його використовують у медицині як засіб проти куріння. Вважають, що ефект ґрунтується на конкурентній взаємодії з нікотинном у ділянці специфічних рецепторів.

### 33.4.3. ЛОБЕЛІН

Алкалоїд *лобелін* [*L*-(-)-2-бензоїлметил-6-(2'-гідрокси-2'-фенілетил)-1-метилпіперидин] виявлений у рослині лобелії (*Lobelia inflata*), яка росте в Північній Америці. За хімічною структурою він є похідною піперидину. Уперше синтез лобеліну здійснений 1929 року. Природний лобелін оптично активний (обертає площину поляризації вліво). Синтетичний лобелін — рацемат і тому оптичної активності не виявляє.



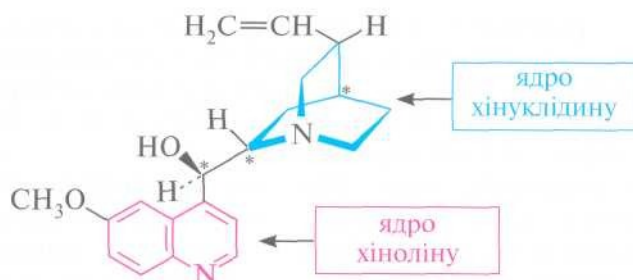
У вигляді хлороводневої солі лобелін використовують у медицині як стимулятор дихання при пригніченні дихального центру. Синтетичний лобелін удвічі менш активний, ніж природний лівообертаючий ізомер.

## 33.5. АЛКАЛОЇДИ ГРУПИ ХІНОЛІНУ

До алкалоїдів хінолінового ряду належить група алкалоїдів, виділених з кори хінного дерева. Найважливіший серед них хінін.

### 33.5.1. ХІНІН

В основі структури молекули хініну лежить ядро хіноліну, зв'язане через вторинну спиртову групу з хінуклідиновим ядром.



Хінін — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 177°C), гірка на смак, малорозчинна у воді, оптично активна (обертає площину поляризації вліво).

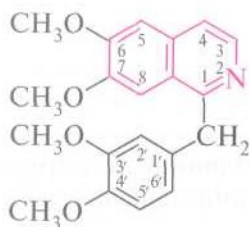
Будучи двотретинною двокислотною основою, хінін утворює з мінеральними кислотами два ряди солей. Хінін з одним еквівалентом мінеральної кислоти утворює сіль по атому Нітрогену хінуклідинового ядра, із двома еквівалентами — по обох атомах Нітрогену.

Хінін — специфічний засіб для лікування малярії. В акушерській практиці його використовують для посилення пологової діяльності. Фармакопейними препаратами є *хінін гідрохлорид*, *хінін дигідрохлорид* і *хінін сульфат*.

### 33.6. АЛКАЛОЇДИ ГРУПИ ІЗОХІНОЛІНУ І ФЕНАНТРЕНІЗОХІНОЛІНУ

Важливе значення з цієї групи сполук мають алкалоїди папаверин, морфін і кодеїн, які широко використовують як лікарські засоби. Основне джерело добування зазначених алкалоїдів — опій, який має вигляд загустілого молочного соку незрілих головок маку (*Papaver somniferum*).

#### 33.6.1. ПАПАВЕРИН



Алкалоїд *папаверин* [6,7-диметокси-1-(3',4'-диметоксибензил)ізохінолін] уперше був виділений 1884 року з опію, а в 1910-му — одержаний синтетично.

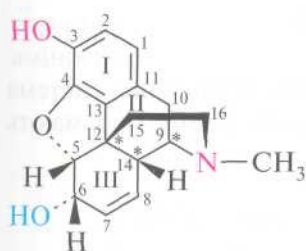
Папаверин — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 147°C), нерозчинна у воді, розчиняється в гарячому етанолі і хлороформі.

У вигляді хлороводневої солі папаверин використовується в медицині як спазмолітичний і судинорозширювальний засіб.

#### 33.6.2. МОРФІН

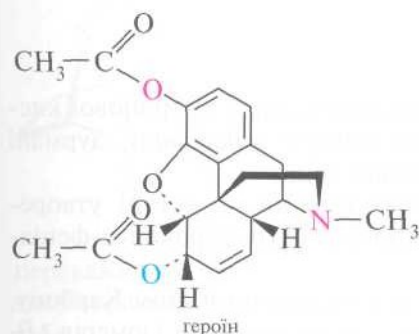
Алкалоїд *морфін* уперше виділений з опію 1804 року французьким фармацевтом Сегеном. Серед алкалоїдів він був відкритий першим. Молекула морфіну має складну будову. Над установленням структури морфіну працювали багато хіміків протягом більше ста років. Тільки 1925 року англійським хіміком-органіком Робертом Робінсоном будову його молекули було встановлено.





Молекула морфіну містить дві гідроксильні групи, які виявляють різні властивості. Гідроксильна група в положенні 3 є *фенольною*, тому що знаходиться в бензеновому ядрі, а гідроксильна група в положенні 6 зв'язана з частково гідрованим кільцем і тому є *вторинною спиртовою*. При атомі Нітрогену міститься метильна група.

На відміну від більшості алкалоїдів, морфін виявляє не тільки основні, але і слабкі кислотні властивості. З мінеральними кислотами він утворює солі по атому



Нітрогену, за участі фенольного гідроксилу — розчиняється в лугах. Аналогічно фенолу морфін із ферум(III) хлоридом утворює хелатний комплекс синього кольору.

У вигляді хлоридної солі морфін використовують як знеболювальний засіб. При тривалому застосуванні швидко розвивається хвороблива пристрасть до нього — наркоманія. Ця властивість морфіну здебільшого обмежує його використання.

Діацетильна похідна морфіну — *героїн* — найбільш розповсюджений наркотик.

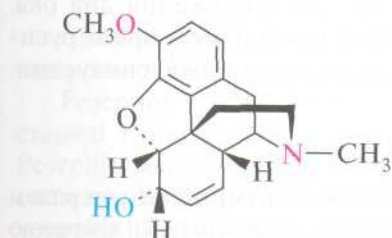
### 33.6.3. КОДЕЇН

За хімічною будовою *кодеїн* — це метиловий естер морфіну, утворений за участі фенольного гідроксилу.

Вміст кодеїну в опії невеликий (0,5—1%), тому значну частину його виробництва здійснюють напівсинтетично — шляхом метилювання морфіну.

Кодеїн — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 154—157°C), гірка на смак, погано розчиняється у воді, добре — в етанолі, у діетиловому етері, оптично активна (обертає площину поляризації вліво).

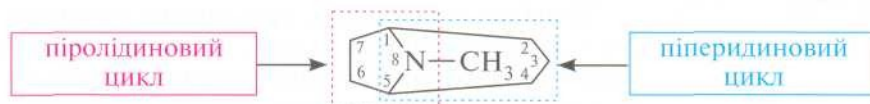
На відміну від морфіну, кодеїн нерозчинний у лугах і не дає забарвлення з ферум(III) хлоридом. Незначна зміна структури



молекули кодеїну порівняно з морфіном приводить до зміни фармакологічної активності. Болезаспокійлива дія кодеїну в 6—7 разів слабша, ніж морфіну. Кодеїн, на відміну від морфіну, зменшує збудливість кашльового центру, що дозволяє використовувати його в основному як протикашльовий засіб. При тривалому вживанні кодеїн викликає звикання.

### 33.7. АЛКАЛОЇДИ ГРУПИ ТРОПАНУ

Основу хімічної будови алкалоїдів цієї групи становить біциклічна система тропану, яка складається з піролідинового і піперидинового кілець, що мають спільний атом Нітрогену.

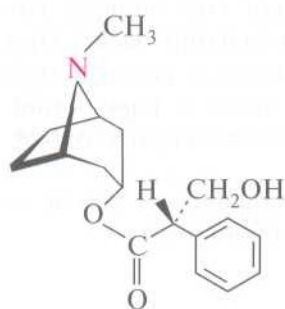


Алкалоїди групи тропану — це похідні аміноспиртів — *тропіну* і *скопіну*, а також гідроксикислоти — *екгоніну*.



Головні представники тропанових алкалоїдів — атропін, скополамін і кокаїн.

#### 33.7.1. АТРОПІН



Алкалоїд *атропін* [тропіновий естер ( $\pm$ )-тропової кислоти] міститься в беладоні (*Atropa belladonna*), дурмані звичайному (*Datura stramonium*) тощо.

За хімічною структурою атропін — естер, утворений спиртом тропіном і троповою ( $\beta$ -гідрокси- $\alpha$ -фенілпропіоною) кислотою.

*Тропова кислота* містить асиметричний атом Карбону, тому існує у вигляді двох оптично активних ізомерів (*D*- і *L*-) та оптично неактивної рацемічної форми. Атропін оптично неактивний, тому що в його молекулі спирт тропін естерифікований рацемічною троповою кислотою.

У рослинах містяться лише сліди атропіну. Основною ж формою, в якій знаходиться алкалоїд у рослинах, є *гіосціамін* — естер тропіну і лівообертаючого ізомеру тропової кислоти. При добуванні з рослин гіосціамін піддають рацемізації нагріванням до 114—116°C. У цих умовах лівообертаючий гіосціамін перетворюється в рацемат, тобто атропін. Атропін — одна з найсильніших отрут. У дуже малих дозах у вигляді сірчаної солі він використовується в медицині як

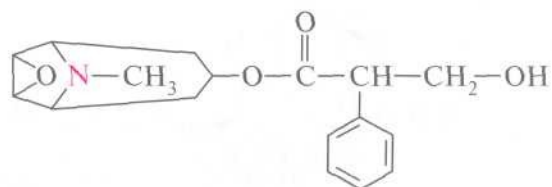


холінолітичний і спазмолітичний засоби. Крім того, атропін виявляє мдріатичний ефект, тобто здатність розширювати зіниці, що широко використовується в практиці лікарів-окулістів для обстеження дна ока. Атропін також уживається як протиотрута при отруєннях ацетилхоліном і фосфорорганічними сполуками.

#### 33.7.2. СКОПОЛАМІН

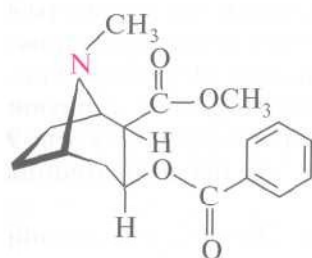
Алкалоїд *скополамін* [скопіновий естер ( $-$ )-тропової кислоти] міститься разом з атропіном і гіосціаміном у рослинах (беладоні, блекоті, дурмані). За хімічною

структурою він подібний до атропіну. Молекула являє собою естер, утворений аміноспиртом скопіном і троповою кислотою.



Скополамін нагадує атропін і за фармакологічною дією. Він теж належить до холінолітичних засобів, так само, як і атропін, здатний розширювати зіниці, але мідріатичний ефект скополаміну нетривалий. У медицині скополамін застосовується у вигляді бромоводневої солі.

### 33.7.3. КОКАЇН



Алкалоїд *кокаїн* (метилловий естер бензоїлекгоніну) міститься в листі чагарнику кока (*Erythroxylon coca*), який росте в Південній Америці. За хімічною структурою кокаїн — естер, утворений гідроксикислотою екгоніном, метиловим спиртом та бензойною кислотою.

Кокаїн виявляє сильну місцевоанестезуючу дію. Однак через високу токсичність і здатність викликати кокаїнізм (наркоманію) його застосування обмежене. У вигляді хлороводневої солі кокаїн використовують переважно як місцевоанестезуючий засіб в очній практиці, а також для місцевого знеболювання слизових оболонок порожнини рота, носа, горла, анестезії пульпи зуба.

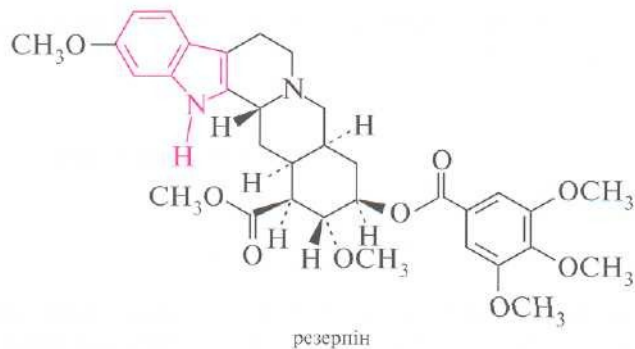
## 33.8. АЛКАЛОЇДИ ГРУПИ ІНДОЛУ

Конденсована система індолу входить до складу багатьох алкалоїдів. Більшість алкалоїдів групи індолу містить два атоми Нітрогену, один із яких входить в індольне ядро, а другий — знаходиться на відстані двох вуглець-вуглецевих зв'язків від  $\alpha$ -положення індольного циклу. Найбільшу практичну цінність з цієї групи мають алкалоїди резерпін і стрихнін.

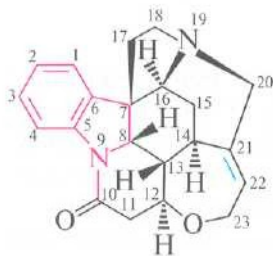
### 33.8.1. РЕЗЕРПІН

Алкалоїд *резерпін* міститься в коренях раувольфії зміїної (*Rauwolfia serpentina*), яка росте в Індії.

Резерпін — жовтуватий дрібнокристалічний порошок, малорозчинний у воді, етанолі і діетиловому етері, легкокорозинний у хлороформі та оцтовій кислоті. Резерпін має гіпотензивну дію і виявляє заспокійливу дію на центральну нервову систему. Використовується в медицині переважно для лікування гіпертонічної хвороби і психічних розладів.



### 33.8.2. СТРИХНІН



Алкалоїд *стрихнін* міститься в насінні тропічної рослини блювотного горіха (*Strychnos nux vomica*). Він є складною конденсованою багатоядерною сполукою, що складається із семи кілець. З двох атомів Нітрогену в молекулі стрихніну основні властивості має тільки атом Нітрогену в положенні 19. За участю цього атома Нітрогену стрихнін утворює солі з кислотами. Атом Нітрогену в положенні 9 входить до складу лактамного кільця, яке під дією розчинів лугів розмикається.

Через наявність у структурі стрихніну подвійного зв'язку  $\text{>C}^{\text{21}}=\text{C}^{\text{22}}\text{<}$  він здатний гідруватися, знебарвлювати бромну воду і калій перманганат. Стрихнін — дуже отруйна речовина. У малих дозах він діє збудливо на центральну нервову систему, тонізує скелетну мускулатуру, м'яз серця, у великих дозах викликає судоми. У вигляді солі з нітратною кислотою використовується як тонізувальний засіб.

## ВУГЛЕВОДИ

Термін «вуглеводи» запропонував 1844 року російський хімік Карл Генріхович Шмідт на підставі даних елементного складу перших представників цього класу сполук, тому що було встановлено, що їх молекули складаються з атомів Карбону, Гідрогену та Оксигену, причому співвідношення атомів Гідрогену та Оксигену таке ж, як і в молекулі води  $[C_x(H_2O)_y]$ .

Подальше вивчення будови цих сполук і відкриття речовин зі складом, який не відповідає зазначеній емпіричній формулі (метилпентоза, дезоксицукри), показали, що їх приналежність до «гідратів вуглецю» лише формальне, але умовна назва «вуглеводи» збереглася.

*Вуглеводи (цукри, карбогідрати) — велика група природних і синтетичних сполук, що є за хімічною будовою полігідроксильними речовинами, які містять альдегідну чи кетонну групу або утворюють їх унаслідок гідролізу.*

Вуглеводи (цукри) складають основну масу органічних речовин нашої планети. У рослинному та тваринному світі вони поширені переважно у вигляді різних похідних і значно рідше — у вільному стані. Вуглеводи, виконуючи різні життєво важливі функції, є вихідним матеріалом для біосинтезу багатьох органічних сполук живих організмів.

У природі вуглеводи утворюються в результаті фотосинтезу, здійснюваного рослинами за участі карбон(IV) оксиду, води і пігментів (хлорофіл тощо), які поглинають сонячні промені.

Для рослин одні види вуглеводів — це будівельний матеріал, який виконує опорну функцію (целюлоза), інші — джерело резервної енергії (крохмаль, інουλін). Для людини і тварин вуглеводи є продуктами харчування з високою енергетичною цінністю. В організмі крохмаль, дисахариди, а в деяких випадках і целюлоза під впливом ферментів розкладаються з утворенням переважно глюкози, яка окиснюється в тканинах до карбон(IV) оксиду і води з виділенням енергії. Надлишок глюкози перетворюється в глікоген, який запасється в печінці і м'язах. Глікоген забезпечує організм глюкозою при виконанні фізичних навантажень, а також при нестачі або відсутності їжі. Вуглеводи входять до складу гліколіпідів, глікопротеїдів, нуклеотидів, нуклеозидів і нуклеїнових кислот, що становлять, як відомо, основу живої матерії.

Вуглеводи необхідні як сировинна база для текстильної, целюлозно-паперової, харчової, деревообробної та інших галузей промисловості.

Вуглеводи поділяють на прості і складні залежно від кількості моносахаридних одиниць, зв'язаних у молекулу.

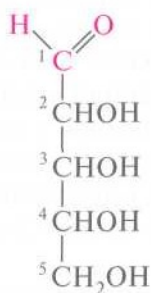
*Прості вуглеводи, або моносахариди (монози), не здатні гідролізуватися. Складні вуглеводи при гідролізі утворюють моносахариди. Складні вуглеводи, у свою чергу, хоча й умовно, поділяють на олігосахариди, що утворюють при гідролізі від двох до*



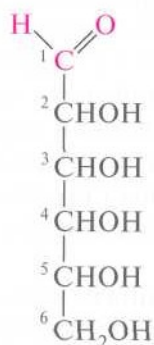
Карл Генріхович (Карл Ернст Генріх) ШМІДТ  
(1822—1894)

Російський хімік. Освіту отримав у Берлінському, Гісенському і Геттінгенському університетах. Доктор філософії (1844). Основні наукові дослідження проводив у галузі аналітичної, органічної хімії і фізіології. Запропонував (1844) термін «вуглеводи». Відкрив у шлунковому соку «вільну» хлоридну кислоту, у крові — сечовину і виноградний цукор.

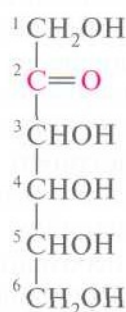
поділяють на **альдози** і **кетози**. За кількістю атомів Карбону в молекулі моносахариди класифікують на **триози** ( $C_3$ ), **тетрози** ( $C_4$ ), **пентози** ( $C_5$ ), **гексози** ( $C_6$ ) і т. д. **Моносахариди, до складу яких входить більше шести атомів Карбону, називають вищими цукрами.** Більшість природних моносахаридів є пентозами і гексозами. Зазвичай при класифікації зважають одночасно на обидві класифікаційні ознаки (**альдопентоза, альдогексоза, кетопентоза, кетогексоза**).



альдопентоза



альдогексоза



кетогексоза

десяти молекул моносахаридів, і **полісахариди** (поліози), які гідролізуються з утворенням більше десяти молекул моносахаридів.

### 34.1. МОНОСАХАРИДИ

**Моносахариди (монози)** — полігідроксильні сполуки, які містять альдегідну або кетонну групи.

Моносахариди, за винятком глюкози і фруктози, рідко зустрічаються в природі у вільному стані. В основному вони входять до складу оліго- і полісахаридів, глікозидів, гліколіпідів, нуклеозидів та інших високомолекулярних сполук.

#### 34.1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

Моносахариди класифікують, зважаючи на дві ознаки — **характер оксогрупи (альдегідна або кетонна)** і **довжини вуглецевого ланцюга.**

Залежно від наявності в структурі моносахаридів альдегідної або кетонної групи їх

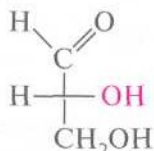
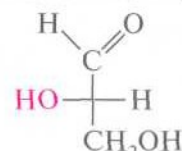
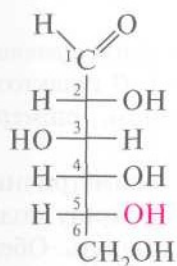
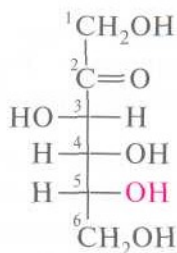
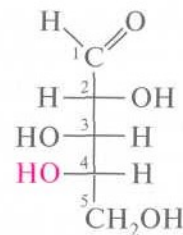
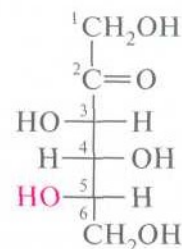
У назвах моносахаридів, як правило, використовують **тривіальну номенклатуру.** Усі тривіальні назви мають суфікс **-оза** — глюкоза, фруктоза, галактоза, рибоза тощо. **Номенклатуру IUPAC** у назві вуглеводів практично не застосовують.

## 34.1.2. СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ

Молекули моносахаридів містять кілька асиметричних атомів Карбону і тому існують у вигляді різних просторових ізомерів. Альдопентоза має три асиметричних атоми Карбону, а отже, одній і тій ж структурній формулі відповідає вісім стереоізомерів ( $2^3$ ), альдогексоза містить чотири асиметричних атоми Карбону і може існувати у вигляді 16 стереоізомерів ( $2^4$ ) ( $N = 2^n$ , де  $n$  — кількість асиметричних атомів Карбону).

Для зображення стереоізомерів на площині використовують проекційні формули Фішера (див. с. 71).

Ізомери моносахаридів підрозділяють на *D*- і *L*-стереохімічні ряди, приналежність до яких визначається за конфігурацією асиметричного атома Карбону, максимально віддаленого від карбонільної групи (для пентоз — С-4, для гексоз — С-5). Якщо конфігурація цього хірального атома Карбону співпадає з конфігурацією *D*-гліцеринового альдегіду, то моносахарид відносять до *D*-ряду, якщо ж з конфігурацією *L*-гліцеринового альдегіду — то до *L*-ряду:

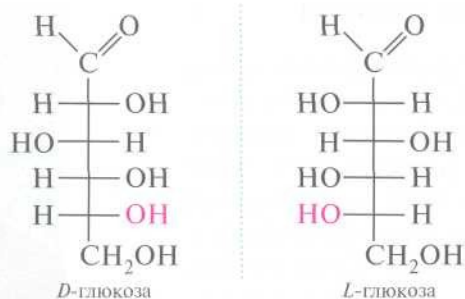
*D*-гліцериновий альдегід*L*-гліцериновий альдегід*D*-глюкоза*D*-фруктоза*L*-арабіноза*L*-сорбоза

Так, з 16 стереоізомерів альдогексози вісім належать до *D*-ряду, а вісім — до *L*-ряду. Представники *D*-ряду є оптичними антиподами *L*-ряду, тобто альдогексоза існує у вигляді восьми пар енантіомерів. *D*-Глюкоза і *L*-глюкоза — енантіомери.

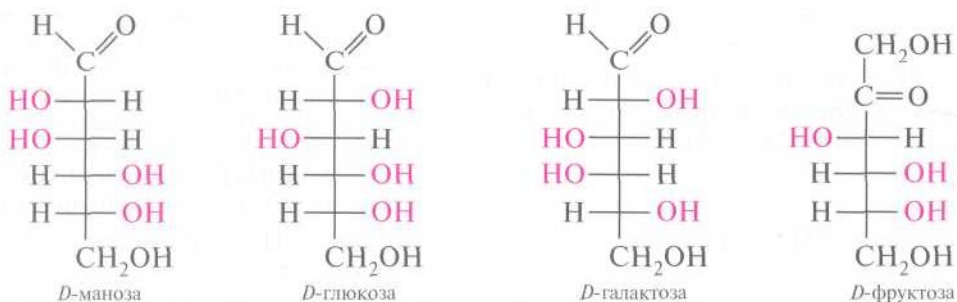
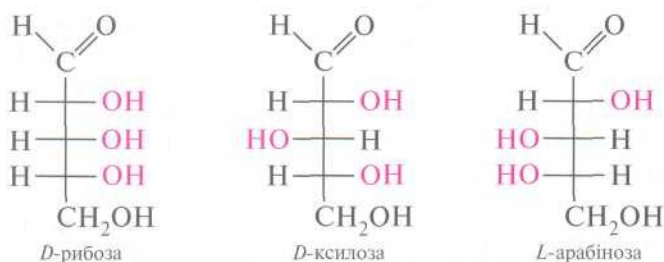
Еміль Герман ФІШЕР  
(1852—1919)

Німецький хімік-органік. Наукові праці присвячені хімії вуглеводів, білків, пуринових сполук. Відкрив реакцію утворення озонів (1884). Запропонував (1890) класифікацію і номенклатуру вуглеводів. Синтезував (1890) манозу, глюкозу і фруктозу. Уперше синтезував (1893)  $\alpha$ - і  $\beta$ -глюкозиди, а також застосував ферменти в органічному синтезі. Поклав початок (1902) синтезам поліпептидів і одержав перший чистий дипептид.

Лауреат Нобелівської премії (1902). Німецьке хімічне товариство заснувало (1912) медаль Еміля Фішера за видатні досягнення в галузі органічної хімії.



Більшість природних моносахаридів належать до *D*-ряду.  
 Найважливіші представники природних моносахаридів:



*Просторові ізомери моносахаридів, які відрізняються конфігурацією одного або кількох атомів Карбону і не є дзеркальними ізомерами (енантіомерами), називаються діастереомерами.* Так, *D*-глюкоза і *D*-галактоза, *D*-манноза і *D*-глюкоза, *D*-манноза і *D*-галактоза складають пари діастереомерів.

*Діастереомери, що розрізняються конфігурацією тільки одного асиметричного атома Карбону, називаються епімерами.* Наприклад, *D*-глюкоза і *D*-галактоза, а також *D*-глюкоза і *D*-манноза складають пари епімерів. Таким чином, епімерія є окремим випадком діастереомерії.

Найважливішою властивістю речовин, молекули яких мають асиметричний атом Карбону або асиметричні в цілому, є їх здатність обертати площину поляризованого променя світла. Моносахариди виявляють оптичну активність. Обертання площини поляризованого світла вправо позначають знаком (+), а вліво — знаком (–). *Однак слід пам'ятати, що напрям обертання визначається експериментально і зовсім не пов'язаний з конфігурацією, тобто належністю до *D*- або *L*-ряду.* Так, форма *D*-глюкози, яка зустрічається в природі, правообертаюча, а природна форма *D*-фруктози — лівообертаюча.



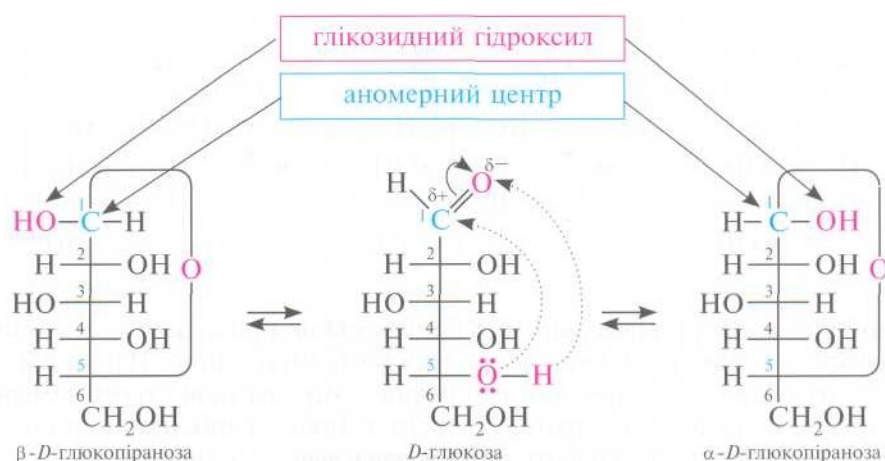
## 34.1.3. БУДОВА МОНОСАХАРИДІВ

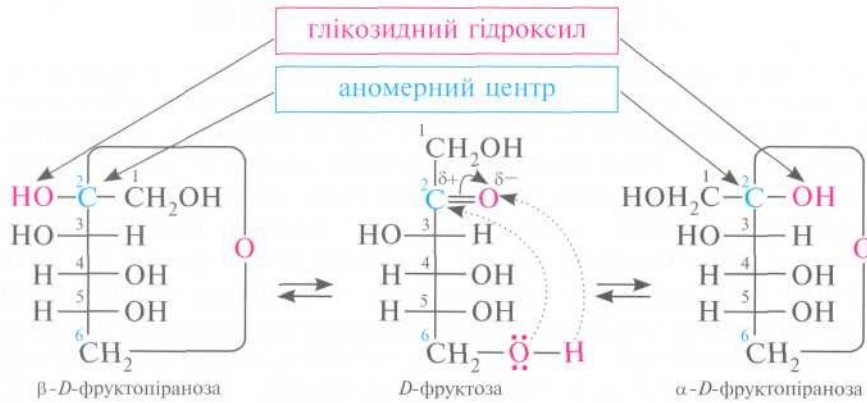
Тривалий час у науці панувала думка, що моносахариди — це сполуки з відкритим вуглецевим ланцюгом і містять у своєму складі альдегідну або кетонну групу та кілька спиртових гідроксилів. Однак при більш глибокому вивченні їх будови було встановлено, що деякі властивості моносахаридів не узгоджуються з цими твердженнями. Так, виявилось, що *моносахариди, будучи альдегідами, не дають деяких характерних реакцій на альдегідну групу*. Зокрема, вони не утворюють за звичайних умов гідросульфитні похідні, не дають забарвлення з фуксинсульфітною кислотою. При нагріванні моносахаридів зі спиртами в присутності сухого хлороводню в реакцію вступає лише одна гідроксильна група вуглеводу, хоча, виходячи з лінійної структури, за цих умов має утворитися сполука типу етеру по всіх гідроксильних групах. Не мало пояснення характерне для моносахаридів **явище мутаротації** (від лат. *muto* — змінюю, *rotatio* — обертання) — *зміна величини оптичного обертання свіжоприготованих розчинів*. На пояснення цих фактів російський хімік Олександр Андрійович Коллі (1870), а пізніше — німецький хімік Бернгард Христіан Толленс (1883) *висловили припущення про циклічну будову моносахаридів*.

Як відомо, альдегіди реагують зі спиртами з утворенням напівацеталей (див. с. 380).

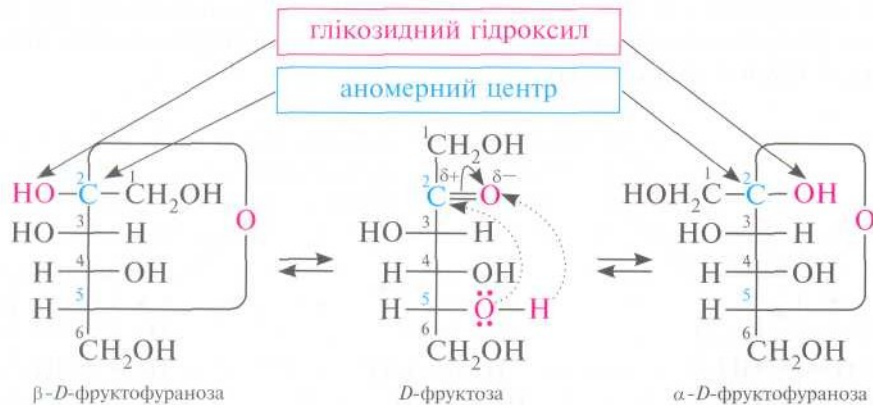
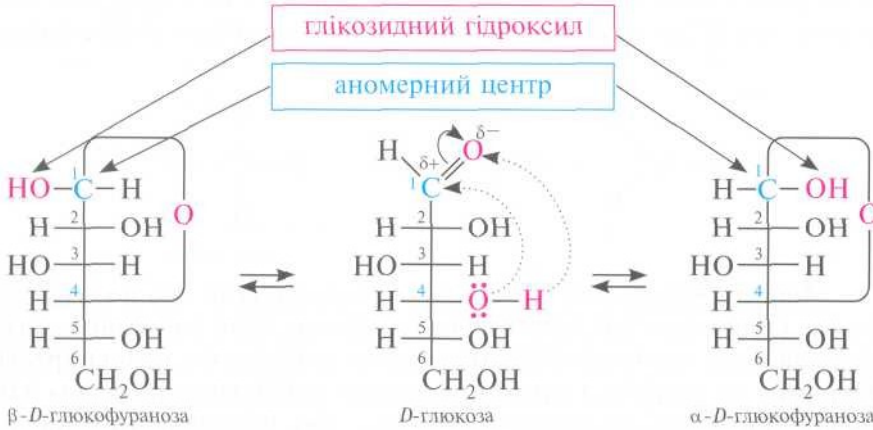


Моносахариди, будучи полігідроксиальдегідами або полігідроксикетонами, утворюють циклічні напівацетали внаслідок внутрішньомолекулярної взаємодії карбонільної і просторово зближеної з нею спиртової груп. Причому, за теорією напруження циклів, найбільш сприятлива взаємодія, якщо приводить до утворення п'яти- або шестичленних циклів. При взаємодії оксогрупи з гідроксильною групою при С-5 альдогексоз або при С-6 кетогексоз утворюється **піранозний** шестичленний цикл (від назви шестичленного гетероциклу **піран** + суфікс **-оза**).





При взаємодії оксогрупи з гідроксильною групою при С-4 альдогексоз або С-5 кетогексоз утворюється **фуранозний** п'ятичленний цикл (від назви п'ятичленного гетероциклу **фуран** + суфікс **-оза**).

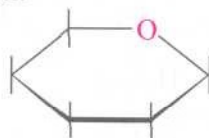


Внутрішньомолекулярне утворення напівацеталю приводить до того, що атом Карбону карбонільної групи перетворюється на асиметричний. Цей новий хіральний центр називають **аномерним**, а відповідні йому два нові стереоізомери — α- і β-**аномерами**. Гідроксильну групу, утворену в процесі циклізації моносахариду при аномерному центрі, називають **напівацетальною**, або **глікозидною**.

**Аномери — діастереомери, які відрізняються конфігурацією аномерного атома Карбону.**

В  $\alpha$ -аномері розташування напівцетального гідроксиду таке ж саме, як і гідроксиду «кінцевого» хірального центру (асиметричного атома Карбону, що визначає належність до  $D$ - або  $L$ -ряду). Тому в проєкційних формулах моносахаридів  $D$ -ряду глікозидний гідроксил у  $\alpha$ -аномеру розташований справа від вертикальної лінії вуглецевого ланцюга, а в  $\beta$ -аномері — зліва.

Наведені вище зображення циклічних форм моносахаридів називаються *формулами Коллі—Толленса*. Проте вони громіздкі і незручні. Циклічну будову моносахаридів зручніше зображувати за допомогою *перспективних формул Хеурса* (1929 р.). Було запропоновано зображувати циклічні форми моносахаридів у вигляді плоских багатокутників, розташованих перпендикулярно до площини рисунка. Хімічні зв'язки циклу, що знаходяться над площиною, зображують жирними лініями, а зв'язки, розташовані за площиною, — звичайними лініями. Атом Оксигену в циклі розташовується за площиною рисунка, причому в піранозному циклі — у правому верхньому куті, у фуранозному — угорі. Символи атомів Карбону в циклі зазвичай опускаються.



піранозний цикл

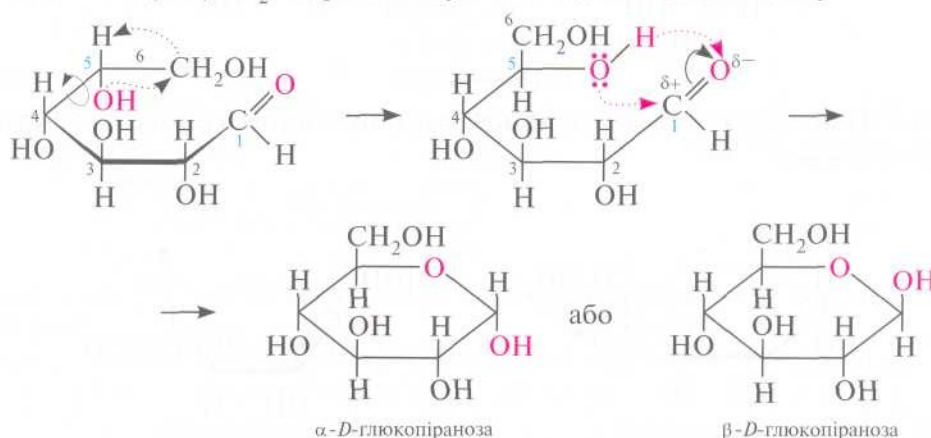


фуранозний цикл

Для переходу від проєкцій Фішера, а також формул Коллі—Толленса до перспективних формул Хеурса враховують таке:

1. Замісники, розміщені ліворуч від вуглецевого ланцюга, зображуються у формулі Хеурса над площиною циклу, а замісники, розташовані праворуч, — під площиною. У  $\alpha$ -аномері моносахаридів  $D$ -ряду напівцетальний гідроксил перебуває під площиною циклу (у *транс*-положенні відносно групи  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), а в  $\beta$ -аномері — над площиною.

2. В альдогексоз  $D$ -ряду в піранозній формі група  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , а у фуранозній — фрагмент  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  розташовуються над площиною циклу.

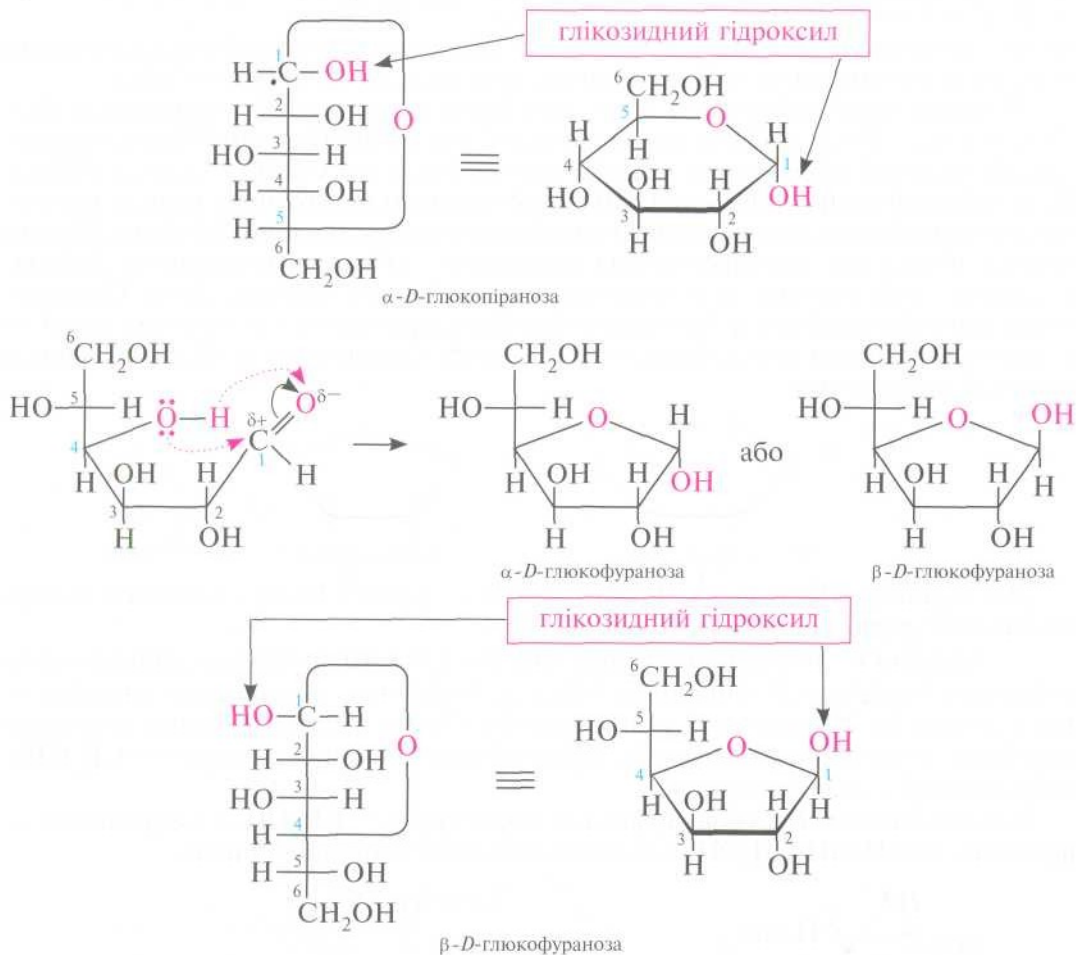


**Олександр Андрійович КОЛЛІ  
(1840—1916)**

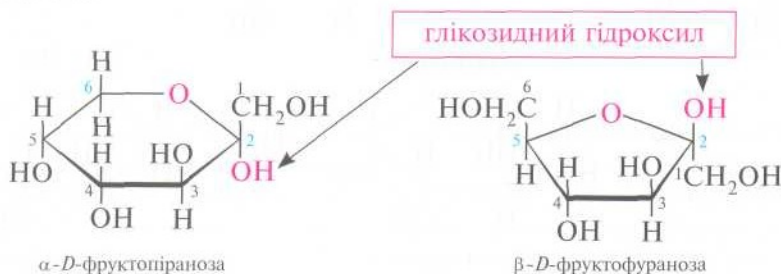
Російський хімік-органік. Закінчив Московський університет. Уперше встановив (1869—1870) будову глюкози і здійснив синтез дисахаридів з моносахаридів. Вивчав процеси бродіння сахаридів.

Російський хімік-органік. Закінчив Московський університет. Уперше встановив (1869—1870) будову глюкози і здійснив синтез дисахаридів з моносахаридів. Вивчав процеси бродіння сахаридів.

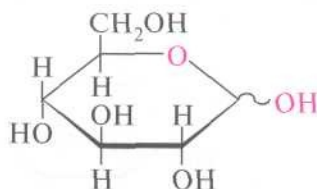
Слід звернути увагу на той факт, що в наведених перспективних формулах атом Гідрогену при п'ятому атомі Карбону піранозного циклу розташований під площиною, хоча в проекційній формулі Фішера знаходиться ліворуч від вуглецевого скелета. Це пояснюється тим, що для утворення кисневого містка необхідний поворот фрагмента молекули навколо валентної осі зв'язку C-4—C-5. Унаслідок такого повороту гідроксильна група при C-5 наближається до групи —СНО, і відбувається замикання циклу.



Аналогічно зображуються за допомогою формул Хеурса піранозні і фуранозні форми кетогексоз.

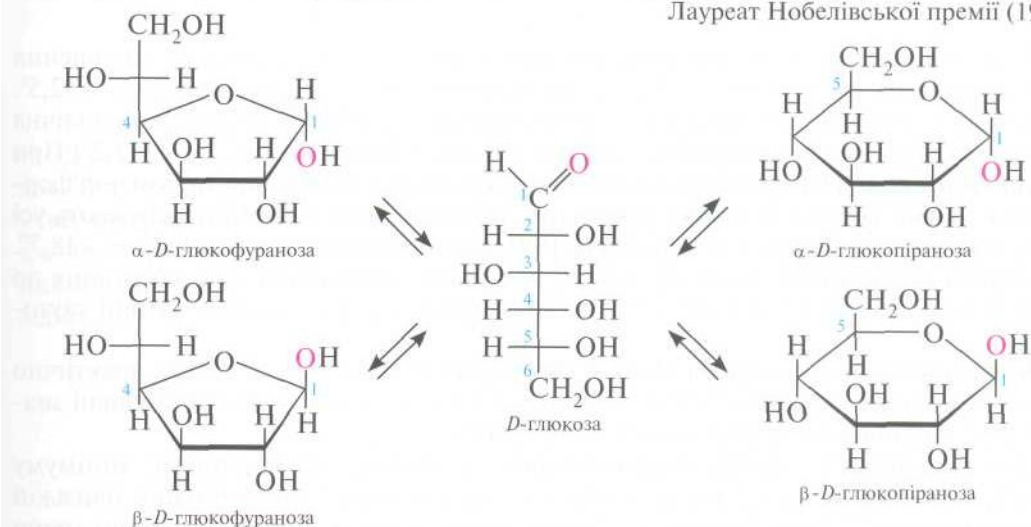


При зображенні рацемічної форми  $\alpha$ - і  $\beta$ -аномерів у формулі Хеуорса символ атома Гідрогену при аномерному атомі Карбону опускають, а розташування гідроксильної групи позначають хвилястою лінією.



*D*-глюкопіраноза

**Таутомерія.** *Моносахариди — таутомерні речовини.* У кристалічному стані вони мають циклічну будову. Так, *D*-глюкоза, здобута дробною кристалізацією з етилового спирту або води, перебуває у формі  $\alpha$ -*D*-глюкопіранози. У водному розчині циклічна форма під дією розчинника перетворюється через відкриту оксоформу на інші циклічні форми — піранозні та фуранозні з  $\alpha$ - і  $\beta$ -конфігурацією аномерного центру. Таким чином, у водному розчині моносахариди існують у вигляді п'яти таутомерних форм — відкритої,  $\alpha$ - та  $\beta$ -піранозних і  $\alpha$ - та  $\beta$ -фуранозних.



Такий вид таутомерії називається *кільчато-ланцюговою*, або *цикло-оксо-таутомерією*.

Перехід однієї форми в іншу відбувається безперервно. Через певний час у розчині встановлюється рухома (динамічна) рівновага, за якої кількість усіх форм залишається сталою. У рівноважній суміші таутомерів альдогексоз переважають



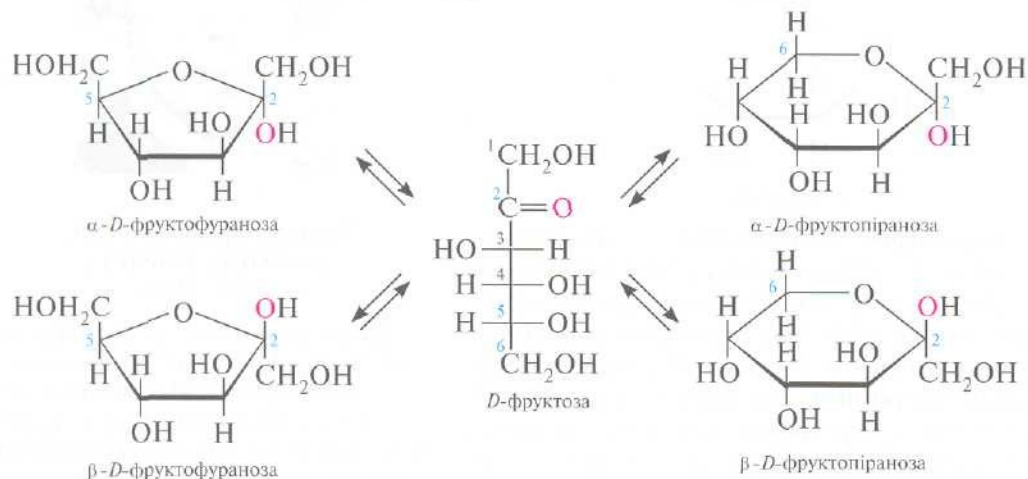
Уолтер Норман ХЕУОРС  
(ГЕВОРТ, ХЕВОРТ)  
(1883—1950)

Англійський хімік-органік. Основні дослідження присвячені хімії вуглеводів. Запропонував (1915) новий спосіб одержання метилових етерів цукрів. Довів переважне існування піранозних форм моносахаридів. Удосконаливав номенклатуру цукрів. Запропонував перспективні формули вуглеводів (формули Хеуорса). Вивчав будову вітаміну С і здійснив його перший хімічний синтез (1933).

Лауреат Нобелівської премії (1937).

піранозні форми. Рівноважна система *D*-глюкози складається з  $\beta$ -*D*-глюкопіранози (~ 64%) і  $\alpha$ -*D*-глюкопіранози (~ 36%). Відкрита форма присутня в малих кількостях (~ 0,024%), однак цього достатньо для перебігу хімічних реакцій за участі карбонільної групи.

Аналогічні таутомерні перетворення відбуваються у водних розчинах кетоз.  
Схема *цикло-оксо-таутомерії D*-фруктози:



У рівноважній системі таутомерів *D*-фруктози переважають фуранозні форми. Здатність моносахаридів до *цикло-оксо-таутомерії* пояснює виявлене задовго до встановлення їх будови явище мутаротації.

**Мутаротація** — спонтанна зміна величини оптичного обертання свіжоприготованих розчинів оптично активних сполук.

У свіжоприготованому водному розчині глюкози спостерігається зменшення кута оптичного обертання з  $+112,2^\circ$  до встановлення сталою значення  $+52,5^\circ$ . Хімічною основою цього процесу є *цикло-оксо-таутомерія*. Як відомо, кристалічна глюкоза — це  $\alpha$ -*D*-глюкопіраноза, що має питоме обертання  $[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$ . При розчиненні у воді ця форма через альдегідну перетворюється в інші таутомерні форми, між якими досягається стан рівноваги. У рівноважній системі перебувають усі п'ять таутомерних форм, але переважає  $\beta$ -*D*-глюкопіраноза, що має  $[\alpha]_D^{20} = +18,7^\circ$ . Зовнішнім виявленням цього процесу є поступове зменшення кута обертання до встановлення сталої величини  $+52,5^\circ$ , характерної для рівноважної суміші таутомерів.

**Конформації моносахаридів.** Фуранозні форми моносахаридів мають практично плоску просторову будову, а отже, замісники в п'ятичленному циклі змушені знаходитися в нестабільній заслоненій конформації.

Для піранозних циклів найвигіднішою формою, що відповідає мінімуму енергії, є форма «крісло», в якій замісники знаходяться в конформації, близькій до загальмованої. Тому фуранозні форми моносахаридів термодинамічно менш вигідні, ніж піранозні.

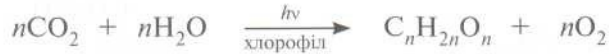
Слід зазначити, що з двох можливих типів конформації «крісло» піранозних форм  ${}^1C_4$  і  ${}^4C_1$  більш стійкою є та, в якій максимальна кількість об'ємних за-

<sup>1</sup> Цифри в верхніх і нижніх індексах указують на номери атомів Карбону, які знаходяться в верхніх і нижніх положеннях конформації «крісло».



## 34.1.4. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

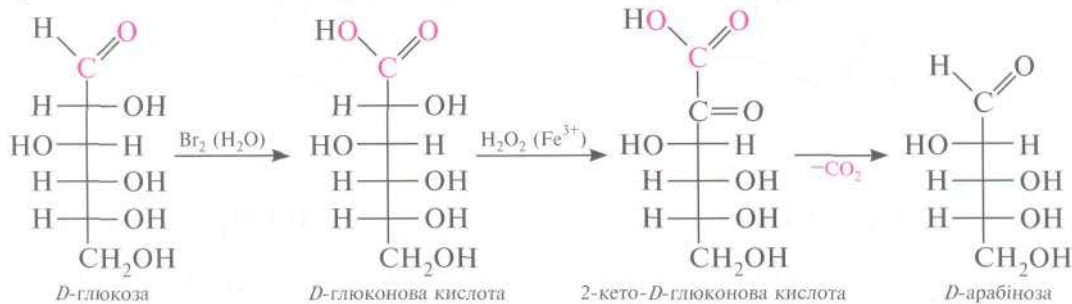
Вуглеводи дуже поширені в природі. Вони утворюються в зелених частинах рослин з карбон(IV) оксиду і води в процесі фотосинтезу.



Найважливішим способом добування моносахаридів є **кислотний гідроліз природних ди- і полісахаридів**. *D*-Глюкозу добувають гідролізом крохмалю, суміш *D*-глюкози з *D*-фруктозою — гідролізом сахарози і т. д.

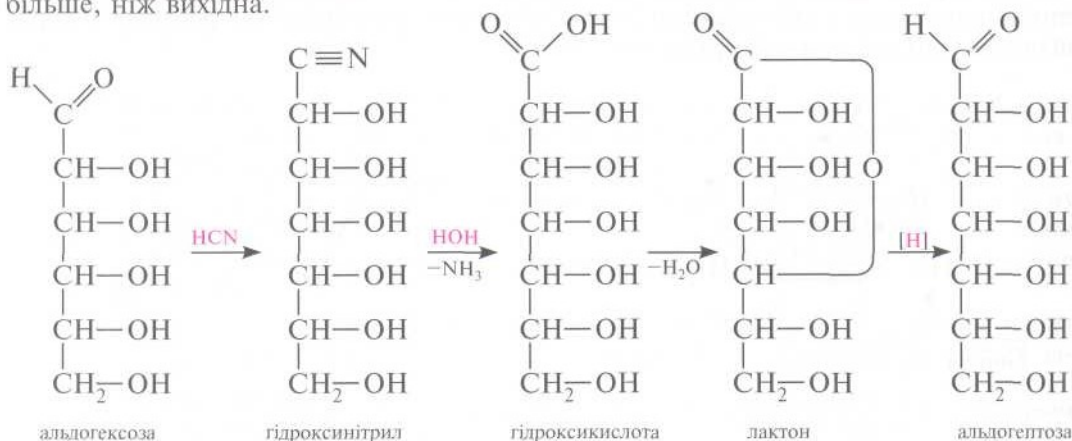
Синтетичні методи застосовують переважно для добування малодоступних моносахаридів. У більшості випадків ці методи ґрунтуються на перетворенні моносахаридів, які легко виділяються з природних джерел (*D*-глюкоза, *D*-галактоза, *D*-маноза тощо) в інші моносахариди шляхом скорочення або подовження вуглецевого ланцюга.

**Деградація (розщеплення) за Рурффом.** Це один із класичних методів скорочення вуглецевого ланцюга, побудований на окисненні моносахаридів:



Спочатку моносахарид окиснюють у м'яких умовах до альдонової кислоти. Далі продукт окиснюють гідроген пероксидом у присутності солей Феруму(III) до 2-кетоальдонової кислоти, яка внаслідок декарбоксілювання перетворюється на моносахарид, що містить на один атом Карбону менше, ніж вихідний.

**Ціангідринний синтез.** Суть методу полягає в приєднанні ціановодню по подвійному зв'язку карбонільної групи альдози з подальшим гідролізом гідроксинітрилу, що утворився, до гідроксикислоти. Через стадію лактонізації і відновлення гідроксикислота перетворюється в альдозу, що містить на один атом Карбону більше, ніж вихідна.





Ціангідриновий синтез дозволяє нарощувати вуглецевий ланцюг і застосовується для добування вищих альдоз із нижчих.

### 34.1.5. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Моносахариди — тверді гігроскопічні речовини, легкорозчинні у воді, важкорозчинні в етанолі і практично нерозчинні в діетиловому етері, у бензені, діоксані. Значна частина моносахаридів — це кристалічні речовини. Водні розчини моносахаридів переважно солодкі на смак і мають нейтральну реакцію. У розчинах молекули моносахаридів сильно сольватовані, що приводить до утворення в'язких «сиропів», з яких процес кристалізації значною мірою уповільнюється.

Це пояснюється, з одного боку, повільним утворенням центрів кристалізації через утруднення орієнтації молекул моносахаридів у в'язких розчинах, а з іншого боку, установленням таутомерної рівноваги з низькою концентрацією таутомера, найбільш схильного до кристалізації.

Кристали багатьох моносахаридів складаються з молекул у піранозній формі. Розчини моносахаридів оптично активні.

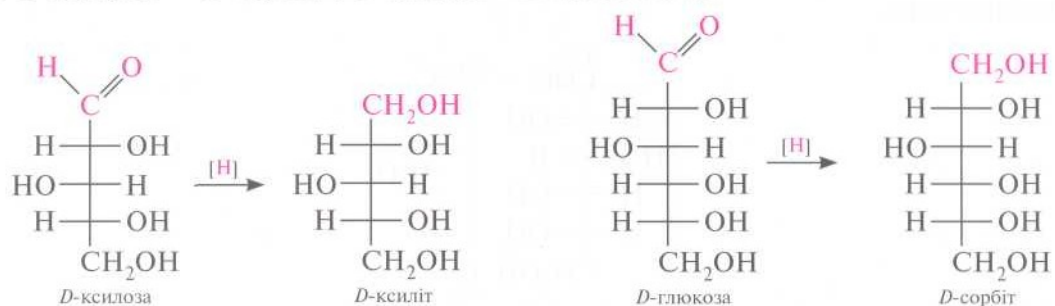
### 34.1.6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Будучи полігідроксикарбонільними сполуками, моносахариди виявляють хімічні властивості карбонільних сполук, багатоатомних спиртів, а також циклічних напівацеталів.

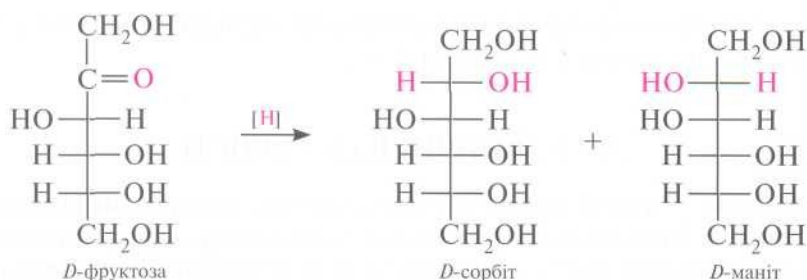
Хімічні перетворення в ряду моносахаридів можна умовно поділити на дві групи: реакції за участі відкритих форм моносахаридів і реакції за участі циклічних форм.

#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ ВІДКРИТИХ ФОРМ

**Відновлення.** При відновленні моносахаридів воднем у присутності каталізатора (Ni, Pd), натрій борогідридом або натрій амальгамою в розведеній сульфатній кислоті утворюються багатоатомні спирти. З *D*-ксилози добувають спирт *D*-ксиліт, з *D*-глюкози — *D*-сорбіт, з *D*-манози — *D*-маніт і т. д.

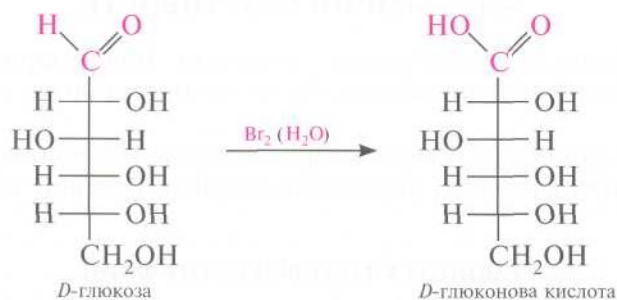


*D*-Ксиліт і *D*-сорбіт — кристалічні речовини, солодкі на смак, використовуються при цукровому діабеті як замітники цукру. *D*-Сорбіт — проміжний продукт у промисловому синтезі аскорбінової кислоти з *D*-глюкози. При відновленні *D*-фруктози утворюється еквімолекулярна суміш *D*-сорбіту та *D*-маніту, що пов'язано з перетворенням карбонільної групи при С-2 в асиметричний центр.

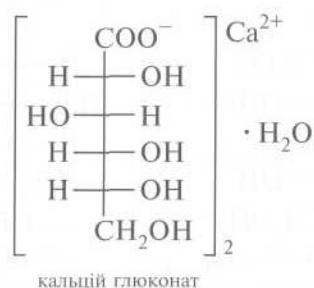


**Окиснення.** Моносахариди легко окиснюються, але залежно від природи окисника та умов окиснення утворюються різні продукти. У кислому та нейтральному середовищах окиснення проходить без руйнування вуглецевого ланцюга молекули, у лужному середовищі переважно супроводжується розщепленням вуглецевого скелета.

**Окиснення в кислому та нейтральному середовищах.** При використанні слабких окисників (бромної води або розведеної нітратної кислоти) альдози окиснюються з утворенням одноосновних поліоксикислот, які отримали загальну назву «альдонові кислоти». *D*-Глюкоза за цих умов дає *D*-глюконову кислоту, *D*-галактоза — *D*-галактонову кислоту і т. д.



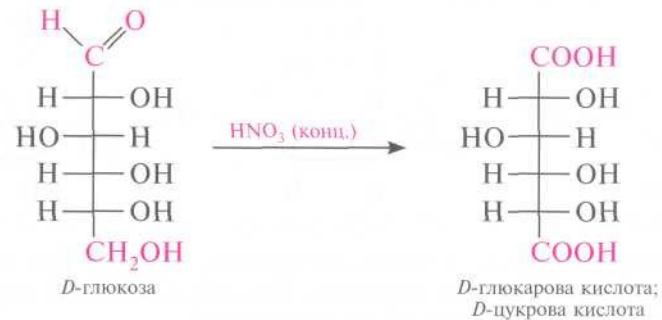
Кальцієва сіль *D*-глюконової кислоти — кальцій глюконат — використовується в медицині при алергійних захворюваннях, шлункових, кишкових, легневих, маткових і носових кровотечах, різних захворюваннях шкіри, токсичних ураженнях печінки тощо.



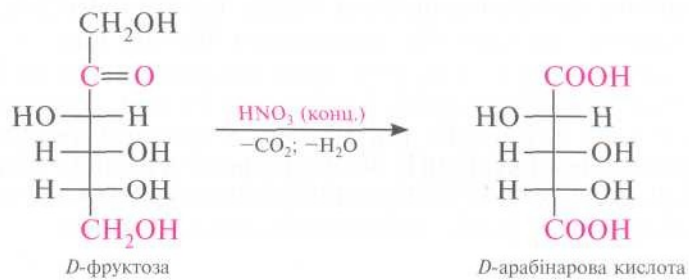
Кетози бромною водою не окиснюються.

Сильні окисники (концентрована  $\text{HNO}_3$ ) окиснюють у молекулі альдоз альдегідну і первинну спиртову групи з утворенням дикарбонових оксикислот, які отримали загальну назву «альдарові», або «цукрові кислоти». Так, *D*-глюкоза окис-

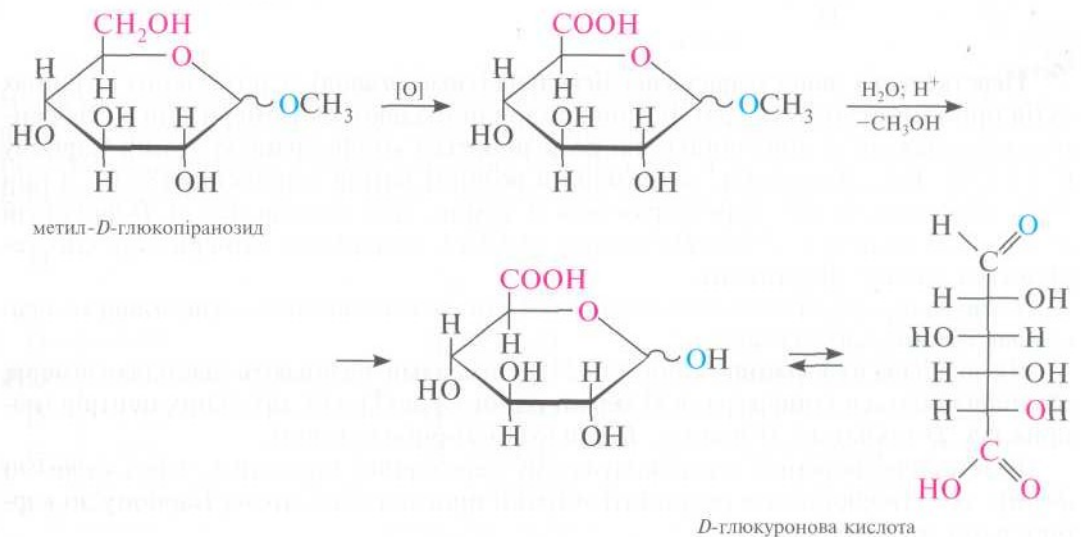
нюються до *D*-глюкозної кислоти, *D*-маноза — до *D*-манарової, *D*-галактоза — до *D*-галактарової (слизової) кислоти:



При окисненні кетоз за аналогічних умов відбувається розрив вуглецевого ланцюга за місцем карбонільної групи з утворенням дикарбонної кислоти.



При селективному окисненні в молекулі альдози первинної спиртової групи без участі дуже схильної до окиснення альдегідної групи утворюються *уронової кислоти*. Окисненню в таких випадках піддають моносахариди з захищеною альдегідною групою, наприклад глікозиди:



Уронові кислоти дуже поширені в природі. Вони входять до складу багатьох полісахаридів. Поряд з *D*-глюкуроною кислотою широко представлені *D*-галактуронова, *D*-мануронова і *L*-ідуронова кислоти.



*D*-Галактуронова кислота — компонент пектину фруктів, *D*-мануронова кислота міститься в різних морських водоростях, *D*-глюкуронова і *L*-ідуронова кислоти входять до складу гепарину та інших полісахаридів.

Уронові кислоти беруть участь у процесі виведення з організму токсичних речовин.

**Окиснення в лужному середовищі.** Подібно до альдегідів, моносахариди окиснюються амоніачним розчином аргентум оксиду (реактив Толленса) і купрум(II) гідроксидом у лужному розчині або з реактивом Фелінга (див. с. 388). У реакції вступають як альдози, так і кетози, тому що в лужному середовищі кетози ізомеруються в альдози (див. *епімеризація*). З реактивом Толленса здійснюється реакція «срібного дзеркала». З купрум(II) гідроксидом у лужному розчині і реактивом Фелінга утворюються осад купрум(I) оксид цегляно-червоного кольору. Моносахариди при окисненні в лужному середовищі розщеплюються до утворення суміші продуктів окиснення. Ці реакції є якісними на альдози і кетози.

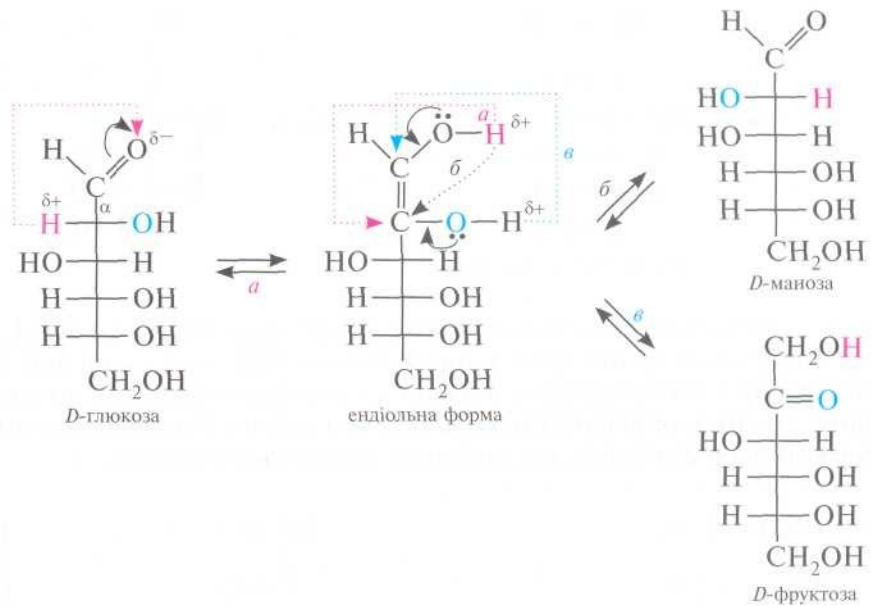


**Перетворення моносахаридів під дією лугів (*епімеризація*).** У розведених розчинах лугів при кімнатній температурі моносахариди піддаються ізомеризації з утворенням рівноважної суміші моноз, які розрізняються конфігурацією атомів Карбону C-1 і C-2. Так, *D*-глюкоза, витримана в розчині натрій гідроксиду ( $8 \cdot 10^{-3}$ ) при 35°C упродовж 4 діб, перетворюється в суміш, яка складається з *D*-фруктози (~ 28%), *D*-манози (~ 3%) і *D*-глюкози (~ 69%). Аналогічна ізомеризація спостерігається в кетоз (фруктози).

*Ізомерні перетворення моносахаридів під дією лугів називають епімеризацією і приводять до утворення епімерів.*

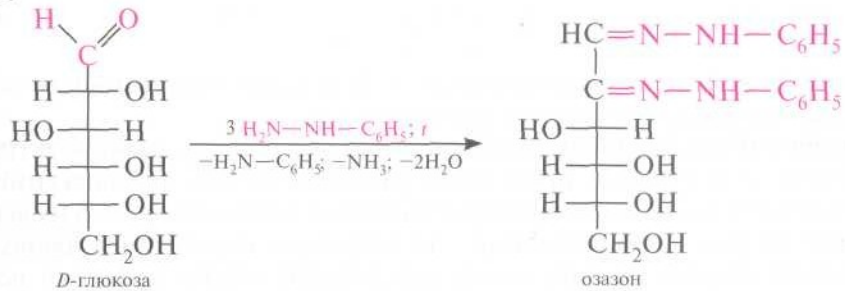
Як відзначалося раніше (див. с. 624), епімерами називають діастереоізомери, що відрізняються конфігурацією тільки одного з декількох хіральних центрів (наприклад, *D*-глюкоза і *D*-маноза, *D*-ксилоза і *D*-рибоза тощо).

Взаємоперетворення в слабколужному середовищі проходить через *ендіольну форму*, яка утворюється в результаті міграції протона від  $\alpha$ -атома Карбону до карбонільної групи.

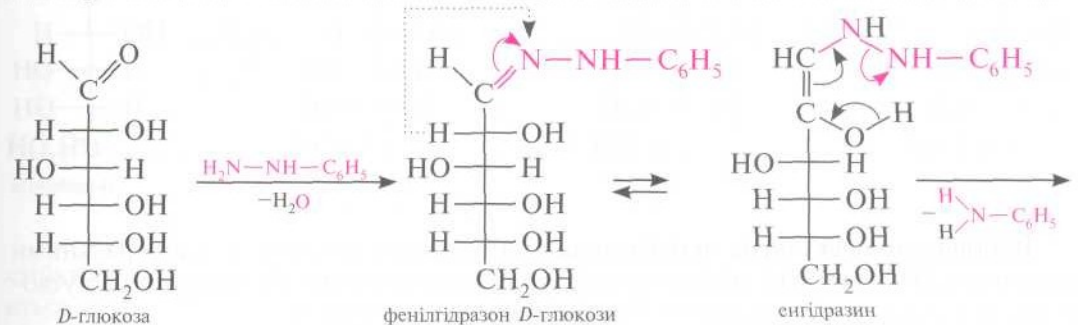


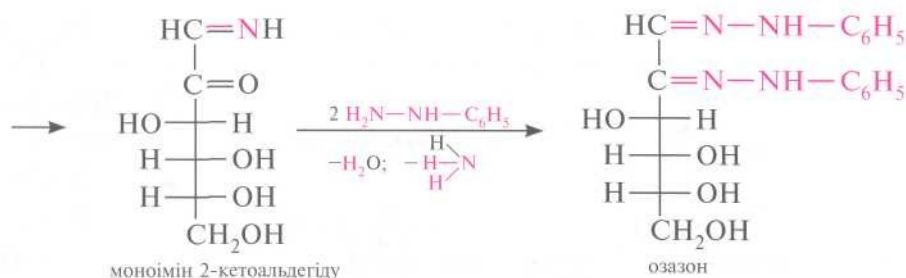
При зворотному перетворенні ендіольної форми в карбонільну утворюється суміш трьох моносахаридів.

**Утворення озонів.** При нагріванні моносахаридів з фенолгідазином у мольному співвідношенні 1:3 утворюються *біс*-фенолгідазони, які отримали назву «озони».

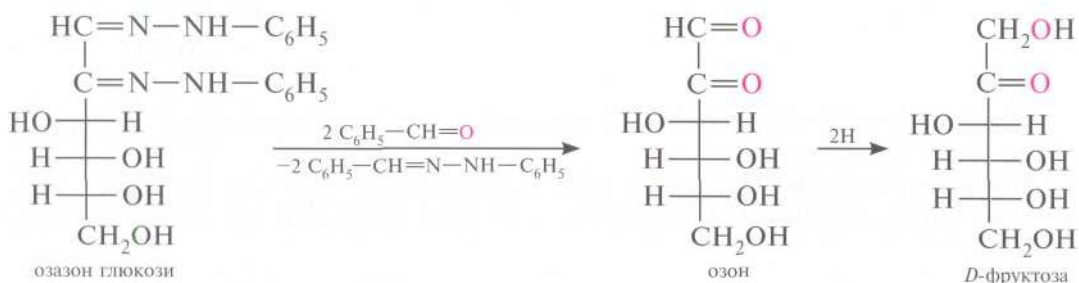


**Механізм реакції.** Утворення озонів проходить у кілька стадій. Спочатку молекула моносахариду реагує з однією молекулою фенолгідазину, утворюючи фенолгідазон, який унаслідок внутрішньомолекулярної окисно-відновної реакції піддається перегрупуванню в моноімін 1,2-дикарбонільної сполуки. Потім моноімін при взаємодії з двома молекулами фенолгідазину перетворюється в озон.



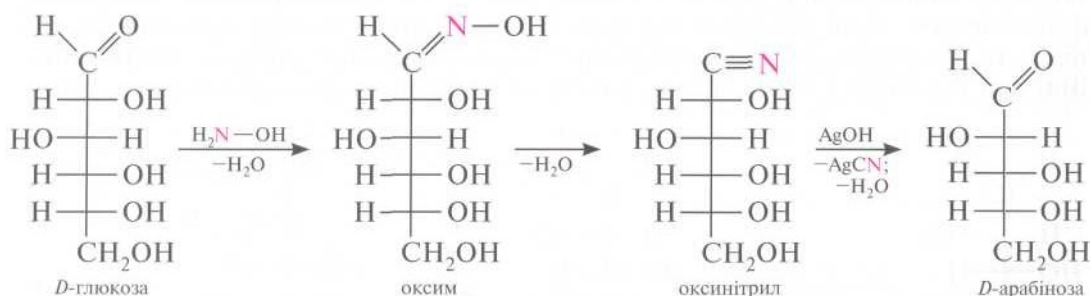


Оزازони — кристалічні речовини жовтого кольору, нерозчинні у воді. *D*-Глюкоза, *D*-маноза і *D*-фруктоза дають один і той ж оزازон. Під дією хлоридної кислоти або при нагріванні з бензальдегідом оزازони легко відщеплюють дві молекули фенілгідазину, утворюючи відповідні *озони* (кетואльдегіди). При відновленні озонів натрій амальгамою в слабкокислих розчинах утворюються кетози.

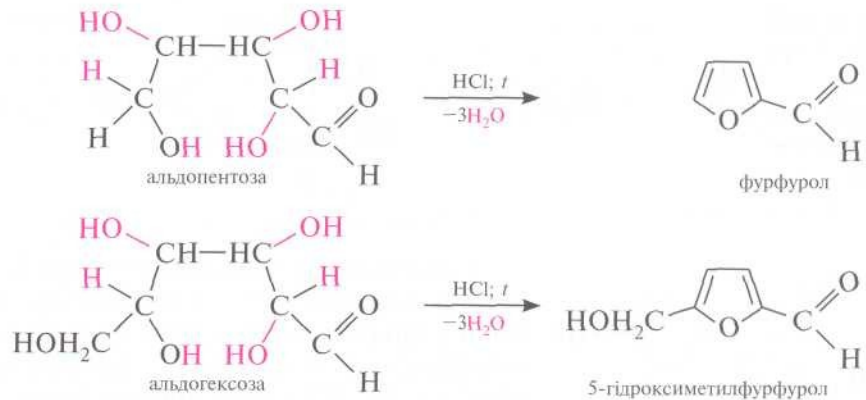


Таким чином, реакція моносахаридів з фенілгідазином дозволяє здійснити перехід від альдоз через оزازони та озони до кетоз.

**Взаємодія з гідроксиламіном.** Альдози легко вступають у реакцію з гідроксиламіном, утворюючи *оксими*. У присутності водовіднімаючих засобів оксими можуть бути перетворені у відповідні оксинітрили, що під дією іонів Аргентуму відщеплюють HCN і утворюють оксиальдегіди, які містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідній альдозі. За допомогою цих реакцій можна здійснити *перехід від вищих альдоз до нижчих*.



**Внутрішньомолекулярна дегідратація.** Пентози при нагріванні з мінеральними кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) піддаються внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням фурфуролу, а гексози — 5-гідроксиметилфурфуролу:



Реакція дозволяє відрізнити гексози від пентоз. Фурфурол дає червоне забарвлення з аніліном у присутності хлоридної кислоти (якісна реакція на пентози).

5-Гідроксиметилфурфурол утворює червоне забарвлення з резорцином (реакція Селіванова на фруктозу).

#### РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ ЦИКЛІЧНИХ ФОРМ

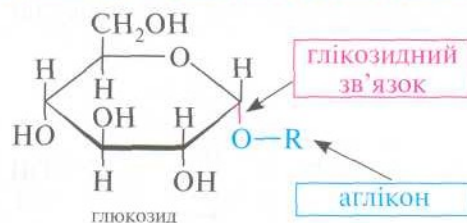
**Утворення глікозидів.** Моносахариди, будучи циклічними напівцетальними, реагують у присутності кислотного каталізатора зі спиртами та фенолами. Реакція перебігає за участі напівцетальної гідроксильної групи і приводить до утворення циклічних ацеталів, які отримали назву «глікозиди». Незалежно від вихідної форми моносахариду в процесі реакції утворюється суміш  $\alpha$ - і  $\beta$ -глікозидів.



Назви глікозидів утворюють від назв моносахаридів, замінюючи суфікс *-оза* на *-озид* (фруктозид, галактозид, рибозид, глюкозид тощо). Залежно від розміру циклу (піранозний, фуранозний) глікозиди поділяють на *піранозиди* та *фуранозиди*.  $\alpha$ - і  $\beta$ -Аномерам моносахаридів відповідають  $\alpha$ - та  $\beta$ -глікозиди.

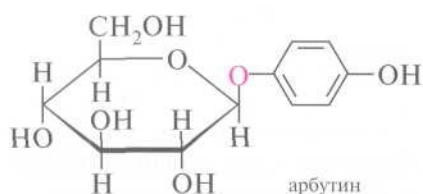
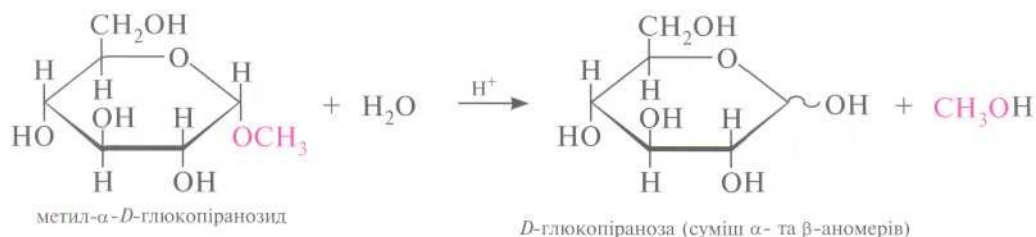
Невуглеводну частину молекули глікозиду називають **агліконом**.

Хімічний зв'язок між аномерним атомом Карбону моносахариду та агліконом у глікозиді називається **глікозидним зв'язком**.



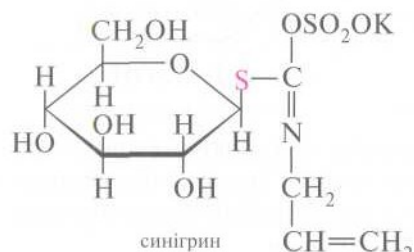
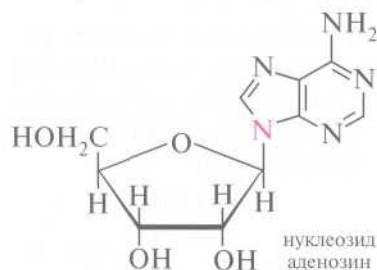
У зв'язку з тим що в молекулах глікозидів відсутній вільний напівцетальний гідроксил, вони, на відміну від моносахаридів, не здатні до таутомерії у водних розчинах, не мутарують і не виявляють відновних властивостей.

Глікозиди як ацетали легко гідролізуються в кислому середовищі, але виявляють стійкість до гідролізу в слабколужному середовищі. У процесі гідролізу утворюється суміш  $\alpha$ - і  $\beta$ -аномерів відповідного моносахариду.



тому такі глікозиди називають **O-глікозидами**. Приклад O-глікозидів — глікозид арбутин, який міститься в листках мучниці.

Крім O-глікозидів відомі, **N-глікозиди** та **S-глікозиди**.



Глікозиди дуже поширені в природі. У переважній більшості вони є  $\beta$ -глікозидами. Як аглікони у природних глікозидах часто виступають гідроксилвмісні сполуки — феноли, стероїди (див. гл. 22, 37) і самі моносахариди. Зв'язок аглікону з аномерним атомом Карбону в цих сполуках здійснюється через атом Оксигену,

У N-глікозидах аглікони — це залишки аліфатичних, ароматичних, гетероциклічних амінів та інші NH-вмісні органічні сполуки. Зв'язок аглікону з моносахаридом у N-глікозидах здійснюється через атом Нітрогену. До N-глікозидів належать продукти розщеплення нуклеїнових кислот і нуклеопротеїдів (нуклеотиди, нуклеозиди), які відіграють важливу роль в обміні речовин, АТФ (див. гл. 36), а також деякі антибіотики тощо.

Приклад S-глікозидів — глікозид синігрин, що міститься в насінні сарептської гірчиці.

У S-глікозидах аглікони — це тіоли, а зв'язок аглікону з моносахаридом здійснюється через атом Сульфуру.

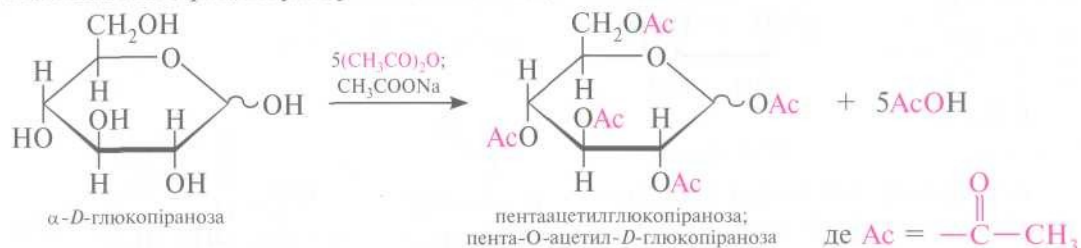
**Алкілювання.** При взаємодії моносахаридів з галогеналканами або диметилсульфатом  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  у реакцію вступають усі гідроксильні

групи, включаючи напівацетальний гідроксил. У результаті реакції утворюються глікозиди, алкільовані по всіх гідроксильних групах. Такі сполуки в кислому середовищі гідролізуються тільки по глікозидному зв'язку. Етери, що утворилися по решті гідроксильних груп, гідролізу не піддаються.



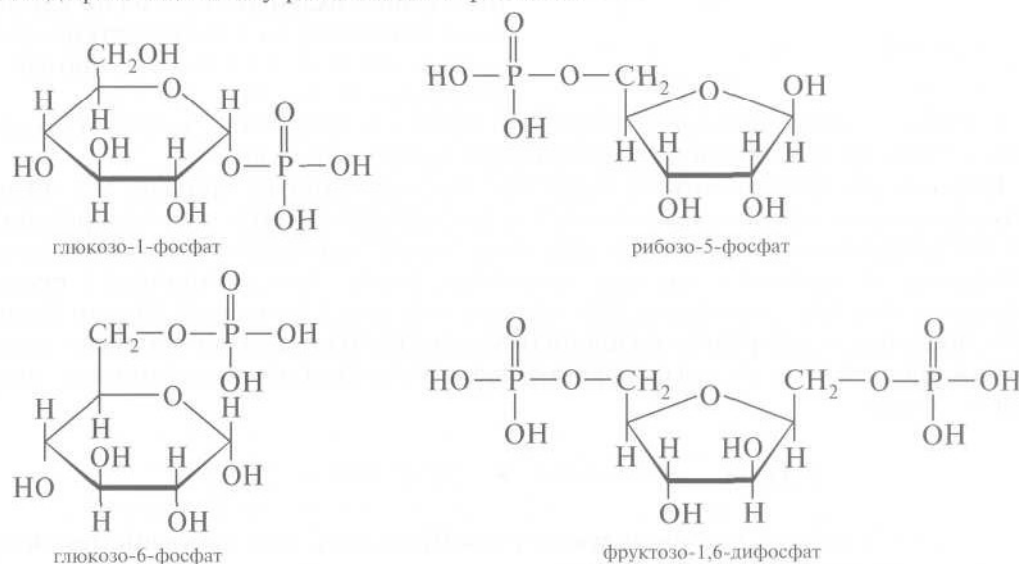


**Ацилювання.** При взаємодії моносахаридів з ангідридами карбонових кислот легко утворюються естери за участі всіх гідроксильних груп. При дії на глюкозу оцтовим ангідридом утворюється пентаацетилглюкоза.

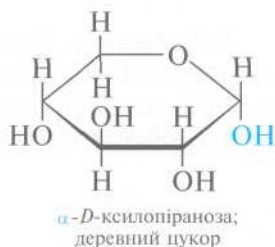
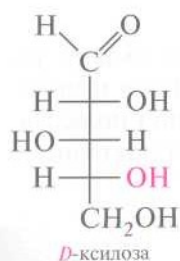


У кислому і лужному середовищах естери моносахаридів гідролізуються.

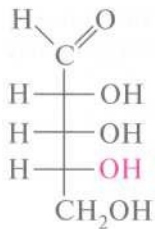
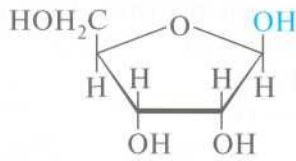
Серед естерів моносахаридів важливе значення мають естери фосфатної кислоти. Вони містяться в усіх рослинних і тваринних організмах і відіграють велику роль в обміні речовин. Фосфати рибози і дезоксирибози входять до складу нуклеїнових кислот (див. гл. 36), фосфати *D*-глюкози і *D*-фруктози беруть участь в обміні вуглеводів, фосфатні естери моносахаридів — у синтезі пуринових і піримідинових нуклеотидів. Фотосинтез, бродіння та інші біологічні процеси також здійснюються за участі фосфатів моносахаридів. Нижче наведені деякі фосфати моносахаридів, які відіграють важливу роль в обміні речовин.



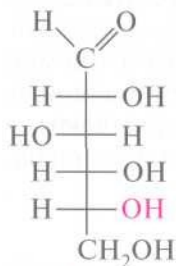
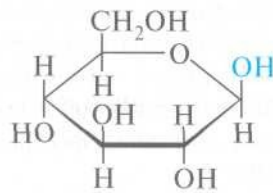
### 34.1.7. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ МОНОСАХАРИДІВ. ВИКОРИСТАННЯ



***D*-Ксилоза.** Є структурним фрагментом полісахариду ксилану, що міститься в деревині, соломі, соняшниковій луззі. До складу ксилану входить у вигляді  $\alpha$ -*D*-ксилопіранози; використовується для синтезу ксиліту.

*D*-рибоза $\beta$ -*D*-рибофураноза

***L*-Арабіноза.** Міститься у вільному стані в деревині хвойних порід дерев. Входить до складу рослинних глікозидів, полісахаридів рослин — арабанів.

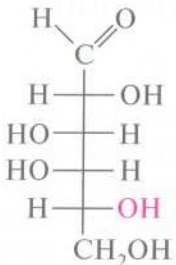
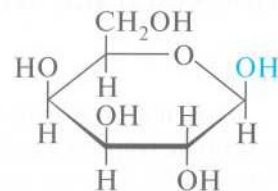
*D*-глюкоза $\beta$ -*D*-глюкопіраноза

Глюкоза — головне джерело енергії для більшості організмів. Добувають гідролізом крохмалю або целюлози в присутності мінеральних кислот.

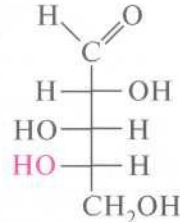
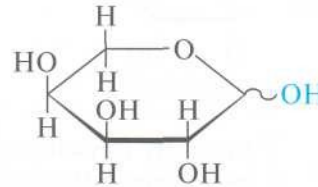
Глюкозу використовують як сировину для виробництва вітаміну С і лікарського препарату «Кальцій глюконат»; у медицині застосовують у вигляді розчинів для внутрішньовенного введення при гіпоглікемії, інфекційних захворюваннях, захворюваннях печінки і так далі; компонент різних кровозамінників і протишокових рідин. Під дією ферментів глюкоза піддається бродінню. Відомо багато видів бродіння — спиртове, молочнокисле, маслянокисле, лимоннокисле тощо. Найважливіше з них спиртове бродіння, яке відбувається під дією ферменту дріжджів — зимази.



Цей вид бродіння використовують у промисловості для добування етанолу, а також у виноробстві та пивоварінні.

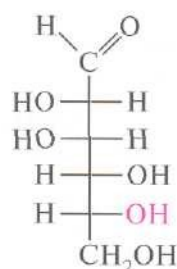
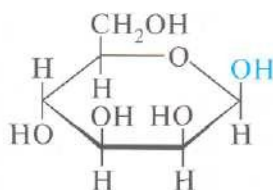
*D*-галактоза $\beta$ -*D*-галактопіраноза

***D*-Рибоза.** У  $\beta$ -фуранозній формі *D*-рибоза входить до складу РНК, деяких коферментів, глікозидів і антибіотиків.

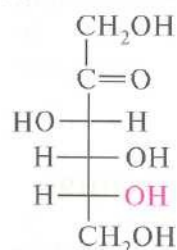
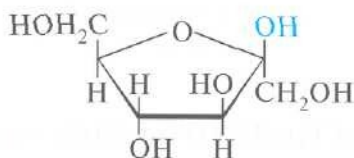
*L*-арабіноза*L*-арабінопіраноза

***D*-Глюкоза** (виноградний цукор, декстроза). Широко розповсюджена в природі: у вільному стані міститься в рослинах, меді, крові; входить до складу багатьох дисахаридів (лактоза, сахароза тощо); полісахаридів (крохмаль, клітковина, глікоген і т. ін.).  $\alpha$ -Аномер кристалізується з води (т. пл. 146 °С);  $\beta$ -аномер — з піридину (т. пл. 148—150 °С).

***D*-Галактоза.** Уходить до складу дисахариду лактози, що міститься в молоці, а також деяких глікозидів і полісахаридів. Добувають гідролізом лактози.

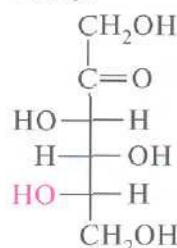
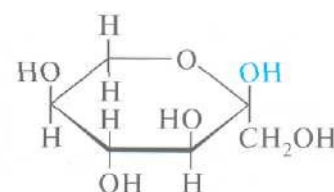
*D*-маноза $\beta$ -*D*-манопіраноза

***L*-Сорбоза.** Добувають при мікробіологічному окисненні *D*-сорбіту. Цей процес — важлива проміжна стадія в синтезі вітаміну С.

*D*-фруктоза $\beta$ -*D*-фруктофураноза

Фосфати *D*-фруктози — проміжні продукти енергетичного обміну вуглеводів у живих організмах. Фруктоза солодша від глюкози і сахарози. Кристалічна фруктоза — це фруктопіраноза (т. пл.  $\beta$ -аномеру  $104^\circ\text{C}$ ). До складу оліго- та полісахаридів зазвичай входить у фуранозній формі.

Добувають фруктозу гідролізом інуліну, що міститься в бульбах жоржини, коренях цикорію.

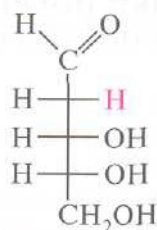
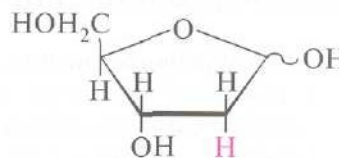
*L*-сорбоза $\alpha$ -*L*-сорбопіраноза

***D*-Фруктоза** (плодовий або фруктозний цукор, левулоза). У вільному стані міститься у фруктах, меду; входить до складу ряду олігосахаридів (сахароза, рафіноза) і полісахаридів (інулін).

#### 34.1.8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ ДЕЗОКСИ- І АМІНОЦУКРІВ. ВИКОРИСТАННЯ

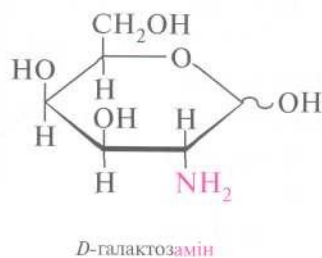
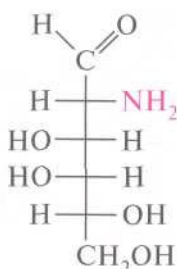
**Дезоксицукрами** називають моносахариди, в молекулах яких одна або кілька гідроксильних груп заміщені на атом Гідрогену.

**2-Дезокси-*D*-рибоза.** Структурний фрагмент дезоксирибонуклеїнових кислот (ДНК). Добувають гідролізом ДНК або синтетично з *D*-глюкози.

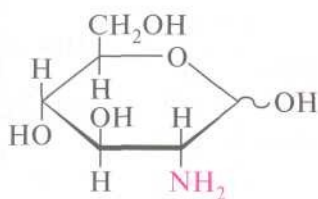
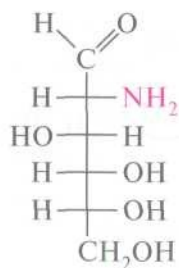
2-дезоксид-*D*-рибоза2-дезоксид-*D*-рибофураноза

**Аміноцукри** — моносахариди, у молекулах яких одна або кілька гідроксильних груп заміщені аміногрупою.

**D-Галактозамін** (2-аміно-2-дезокси-D-галактоза, хондрозамін). Структурний фрагмент хондроїтинсульфатів і полісахаридів деяких бактерій.



D-галактозамін

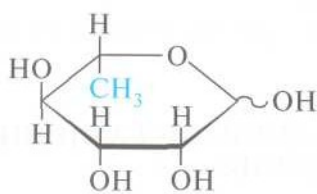
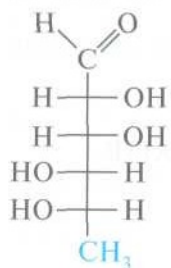


D-глюкозамін

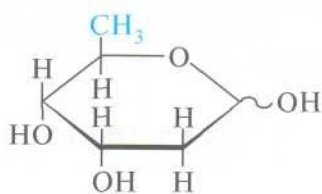
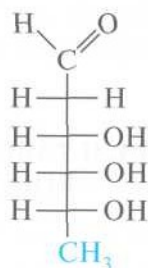
**D-Глюкозамін** (2-аміно-2-дезокси-D-глюкоза, хітозамін). Структурний компонент глікопротеїдів і полісахаридів. Його N-метилпохідна — структурна частина антибіотика стрептоміцину (див. с. 497), а N-ацетилпохідна — хітину. Добувають D-глюкозамін гідролізом хітину.

### 34.1.9. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ МЕТИЛПЕНТОЗ. ВИКОРИСТАННЯ

У молекулах природних серцевих глікозидів, багато з яких використовуються в медицині для лікування серцевої недостатності, містяться *залишки пентоз, в яких атом Гідрогену при С-5 заміщений метильною групою*. Такі моносахариди називають *метилпентозами*. До них належать *L-рамноза* (6-дезокси-L-маноза), *D-дигітоксоза* (2,6-дидезокси-D-альтроза) тощо.

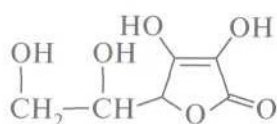


L-рамноза



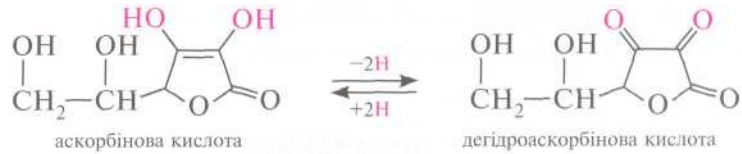
D-дигітоксоза

### 34.1.10. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ ПОХІДНИХ МОНОСАХАРИДІВ. ВИКОРИСТАННЯ



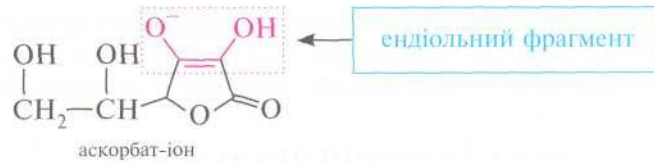
**Аскорбінова кислота** (вітамін С,  $\gamma$ -лактон 2,3-дегідрол-гулонової кислоти). Водорозчинний вітамін, який міститься в багатьох овочах і фруктах. Нестача вітаміну С в їжі викликає захворювання на цингу, а також знижує опірність організму до інфекційних захворювань.

Аскорбінова кислота — сильний відновлюючий агент; при окисненні перетворюється в дегідроаскорбінову кислоту, яка, у свою чергу, здатна досить легко відновлюватися до аскорбінової кислоти.

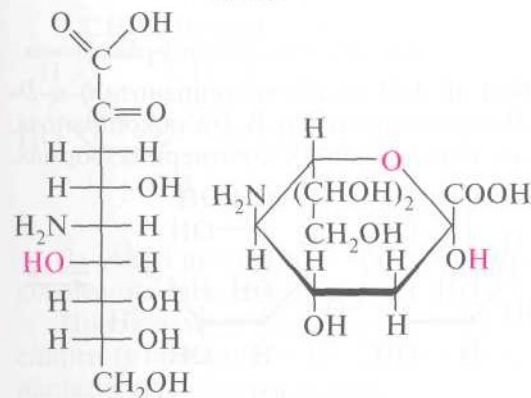
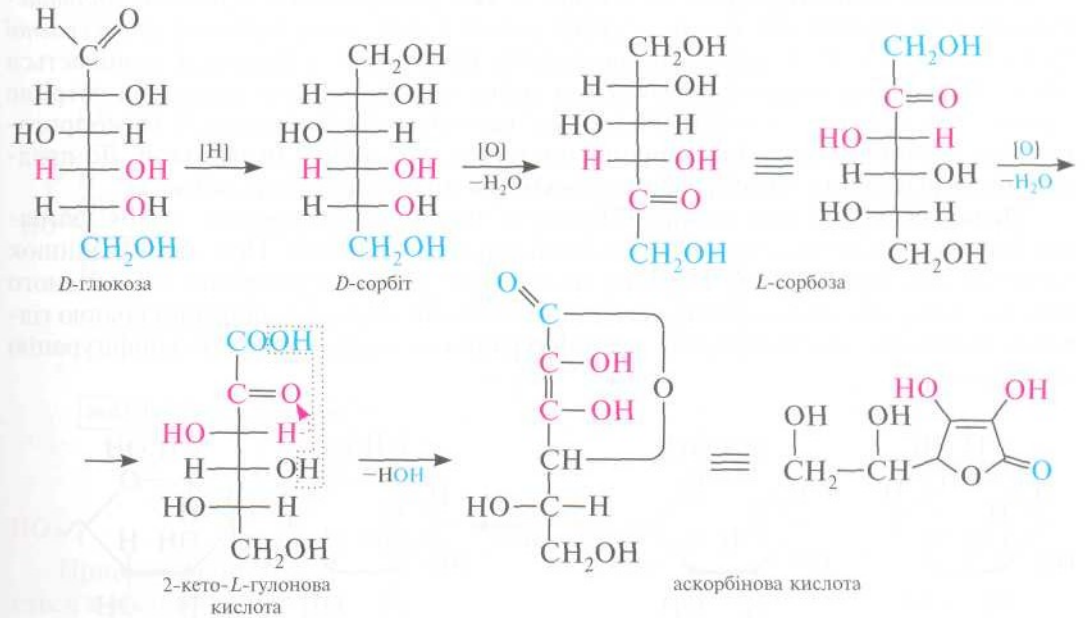


Роль вітаміну С в організмі пов'язана з його участю в окисно-відновних процесах, вуглеводному обміні, у регенерації тканин, синтезі стероїдів тощо.

Аскорбінова кислота має сильні кислотні властивості ( $pK_a = 4,2$ ), що пов'язано з дисоціацією однієї з гідроксильних груп ендіольного фрагмента:



У промисловості аскорбінову кислоту добувають з *D*-глюкози:



Потреба у вітаміні С для людини 50–70 мг на добу.

**Нейрамінова кислота** (3,5-дідезоксигулононова кислота). Похідна моносахариду кетонози — нонулози. У природі нейрамінова кислота найчастіше зустрічається у вигляді *N*- і *O*-ацильованих похідних, об'єднаних загальною назвою «сіалові кислоти» (ацильним фрагментом зазвичай є залишки оцтової або гліколевої кислот).

Сіалові кислоти — структурні компоненти глікопротеїдів (див. с. 704), специфічних речовин крові і тканин, гангліозидів мозку.

## 34.2. ДИСАХАРИДИ

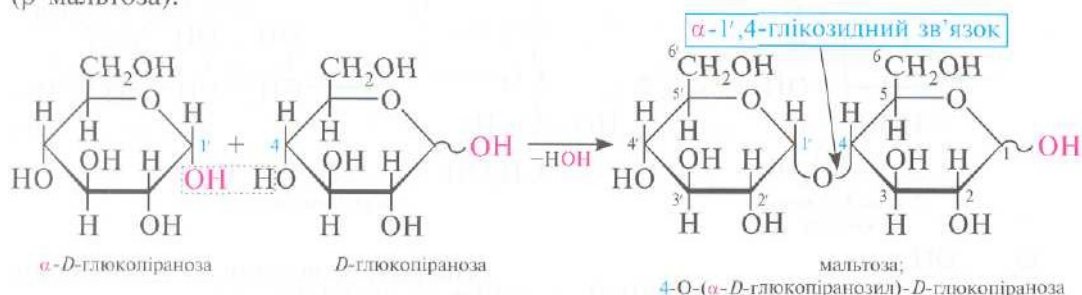
*Дисахаридами називають вуглеводи, молекули яких складаються з двох залишків моносахаридів однакової або різної природи, сполучених між собою глікозидним зв'язком.*

Будучи О-глікозидами, дисахариди легко гідролізуються в кислому середовищі з утворенням двох молекул моносахаридів. Залежно від способу утворення глікозидного зв'язку, дисахариди розділяють на дві групи — відновні і невідновні.

### 34.2.1. ВІДНОВНІ ДИСАХАРИДИ

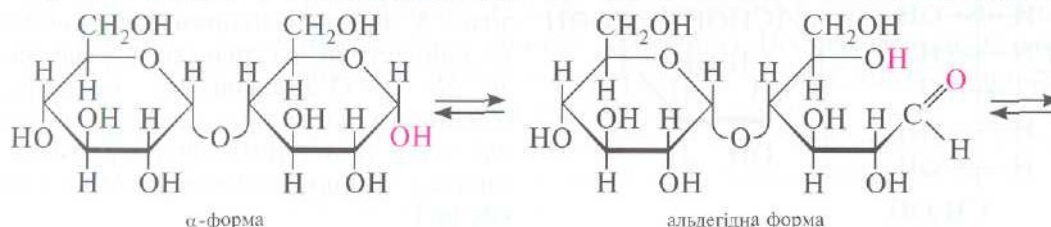
У відновних дисахаридах глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальної (глікозидної) гідроксильної групи одного і будь-якої спиртової гідроксильної групи (частіше в С-4) іншого моносахариду. При цьому в молекулі залишається одна вільна напівацетальна гідроксильна група, унаслідок чого дисахарид зберігає здатність до цикло-оксо-таутомерії і, отже, має відновні властивості. У свіжоприготованих розчинах таких дисахаридів спостерігається явище мутаротації. До представників відновних дисахаридів належать: мальтоза, целобіоза, лактоза.

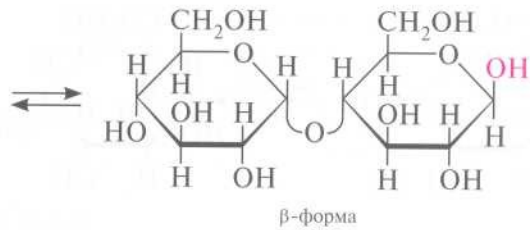
**Мальтоза** (солодовий цукор). Молекула мальтози складається з двох залишків *D*-глюкопіранози, сполучених 1,4-глікозидним зв'язком. При цьому залишок глюкози, аномерний атом Карбону якого бере участь в утворенні глікозидного зв'язку, знаходиться в  $\alpha$ -формі, а залишок глюкози з вільною напівацетальною гідроксильною групою може мати  $\alpha$ -конфігурацію ( $\alpha$ -мальтоза) або  $\beta$ -конфігурацію ( $\beta$ -мальтоза).



Таким чином,  $\alpha$ -мальтозу можна назвати як 4-О-( $\alpha$ -*D*-глюкопіранозил)- $\alpha$ -*D*-глюкопіраноза, а  $\beta$ -мальтозу — 4-О-( $\alpha$ -*D*-глюкопіранозил)- $\beta$ -*D*-глюкопіраноза.

У розчині мальтоза існує в альдегідній,  $\alpha$ - та  $\beta$ -циклічних таутомерних формах.

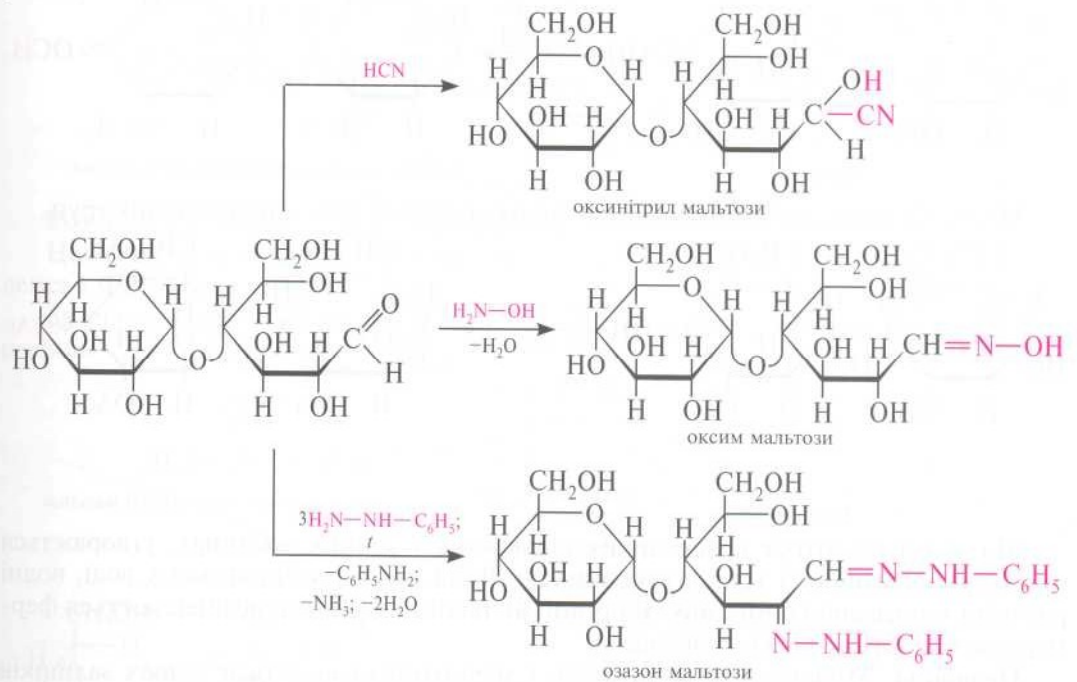




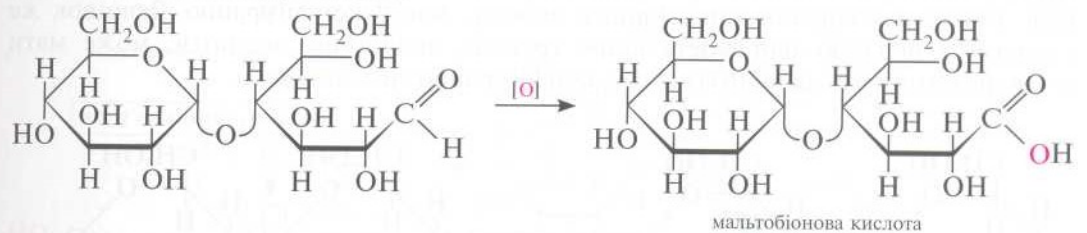
Розчини мальтози здатні до мутаротації.

Мальтоза є відновним дисахаридом і дає позитивні реакції з реактивами Толленса і Фелінга.

За участі альдегідної форми мальтоза вступає в характерні для моносахаридів реакції.

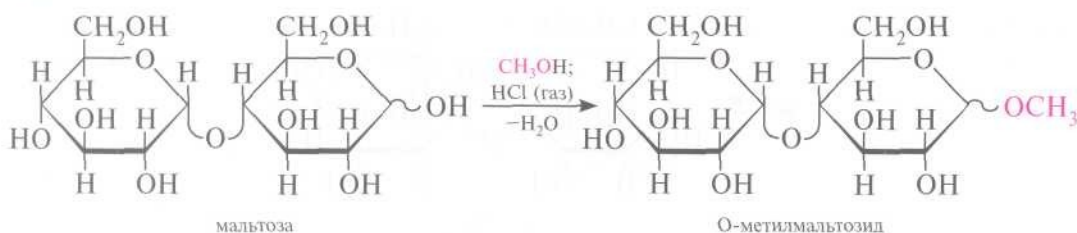


При окисненні в м'яких умовах (під дією бромної води) мальтоза перетворюється в мальтобіонову кислоту:

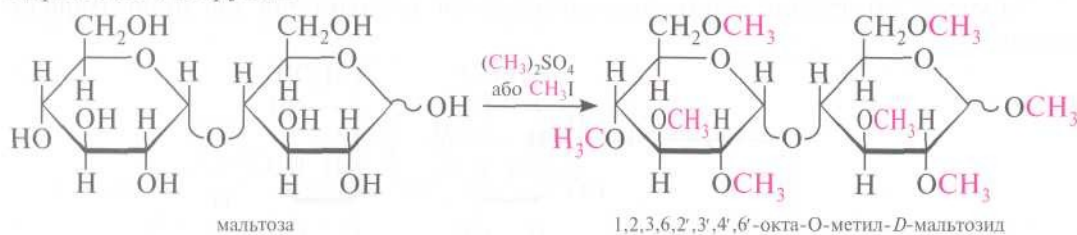


За участі циклічних форм мальтоза, подібно до моносахаридів, піддається алкілюванню та ацилюванню.

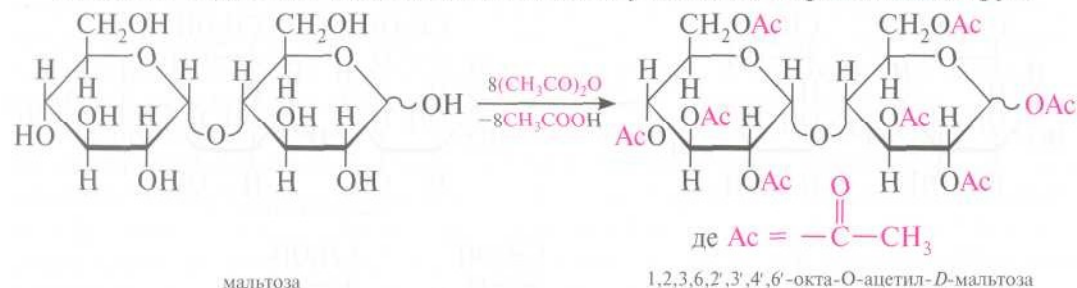
При взаємодії мальтози з такими слабкими алкілюючими реагентами, як спирти (у присутності HCl), утворюються *глікозиди*. Реакція проходить за рахунок напівацетального гідроксилу.



При взаємодії мальтози з надлишком сильних алкілюючих реагентів (алкілгалогенідів, діалкілсульфатів  $(RO)_2SO_2$  тощо) здійснюється алкілювання по всіх гідроксильних групах.

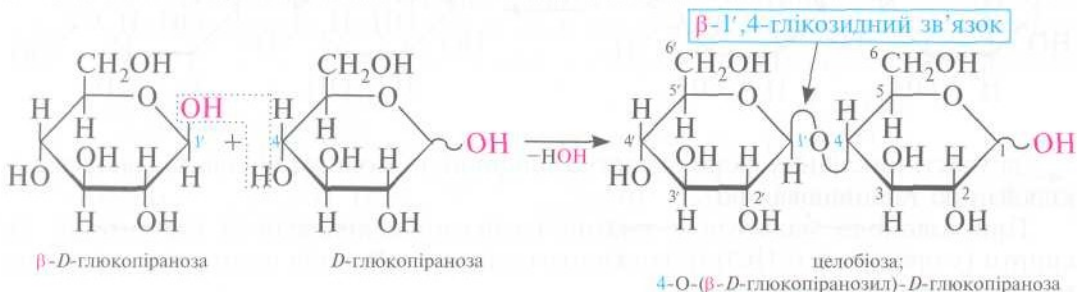


Мальтоза піддається ацилюванню також за участі всіх гідроксильних груп.



Мальтоза міститься в невеликих кількостях у деяких рослинах, утворюється при ферментативному гідролізі крохмалю. Вона легко розчиняється у воді, водні розчини мають солодкий смак. В організмі людини мальтоза розщеплюється ферментом мальтазою до *D*-глюкози.

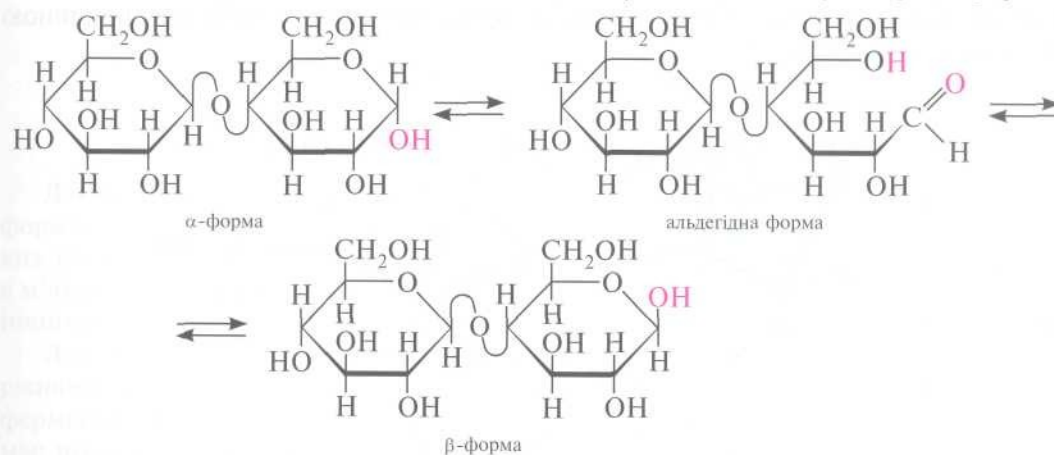
**Целобіоза.** Молекула целобіози, як і мальтози, складається з двох залишків *D*-глюкопіранози, зв'язаних 1,4-глікозидним зв'язком. Але, на відміну від мальтози, у молекулі целобіози залишок глюкози, напівацетальний гідроксил якого бере участь в утворенні глікозидного зв'язку, має  $\beta$ -конфігурацію. Залишок же глюкози з вільною напівацетальною групою, аналогічно мальтозі, може мати  $\alpha$ -конфігурацію ( $\alpha$ -целобіоза) або  $\beta$ -конфігурацію ( $\beta$ -целобіоза).





Виходячи з хімічної структури,  $\alpha$ -целобіозу можна назвати як 4-О-( $\beta$ -D-глюкопіранозил)- $\alpha$ -D-глюкопіраноза, а  $\beta$ -целобіозу — 4-О-( $\beta$ -D-глюкопіранозил)- $\beta$ -D-глюкопіраноза.

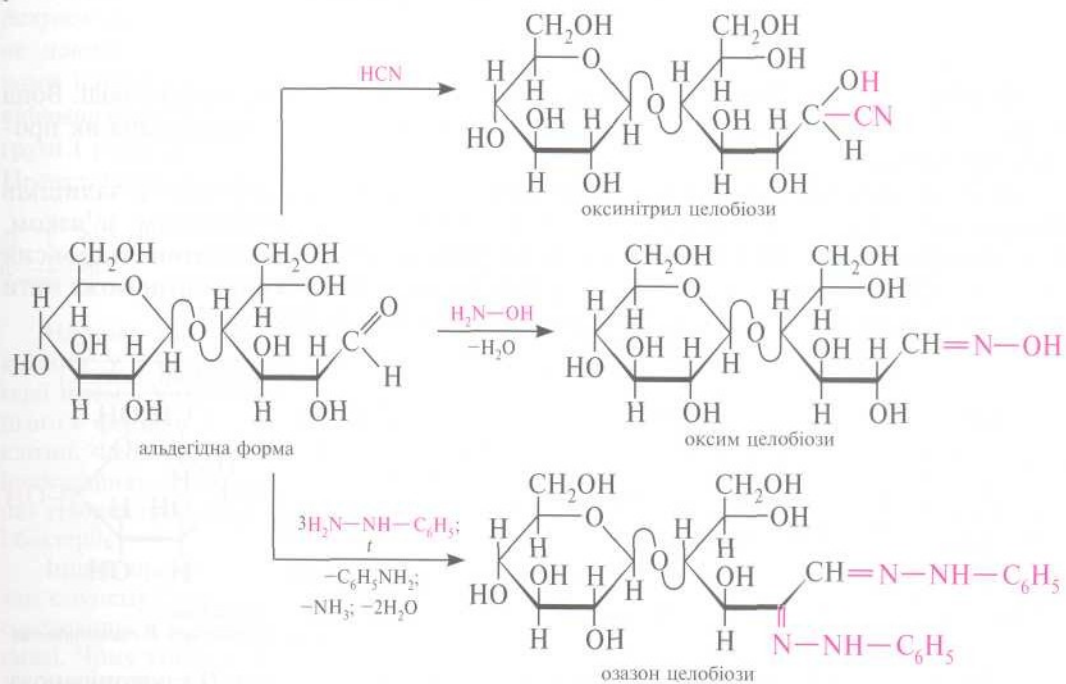
У розчині целобіоза існує в альдегідній,  $\alpha$ - і  $\beta$ -циклічних таутомерних формах.



Розчини целобіози здатні до мутаротації.

Целобіоза є відновним дисахаридом і дає позитивні реакції з реактивами Толленса і Фелінга.

За участі альдегідної форми целобіоза вступає в характерні для моносахаридів реакції.

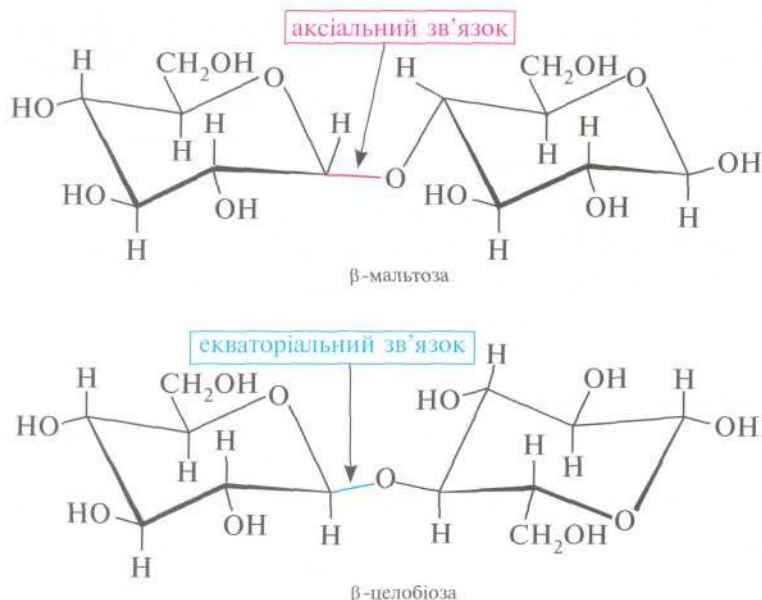


При окисненні целобіози в м'яких умовах утворюється целобіонова кислота.

За участі циклічних форм целобіоза піддається алкілюванню та ацилюванню (див. мальтоза, с. 648).

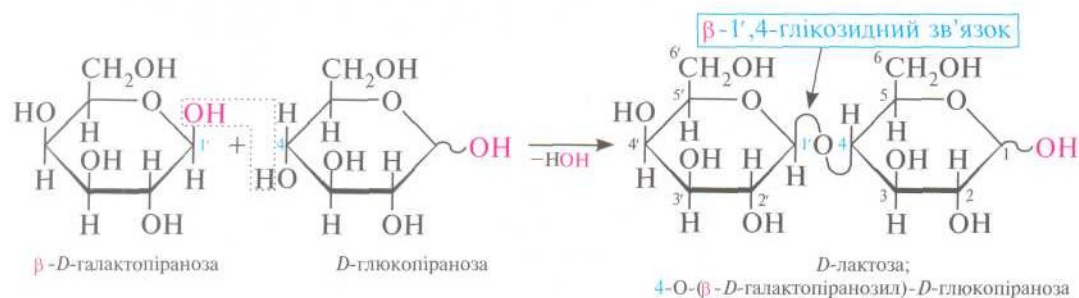
Целобіоза і мальтоза мають різну просторову будову. У молекулі мальтози  $\alpha$ -глікозидний зв'язок розташований аксіально, а в молекулі целобіози  $\beta$ -глікозидний зв'язок — екваторіально.

Така просторова структура мальтози є причиною клубкоподібної будови амілози (складова частина крохмалю), а просторова структура целобіози — причиною лінійної будови целюлози.



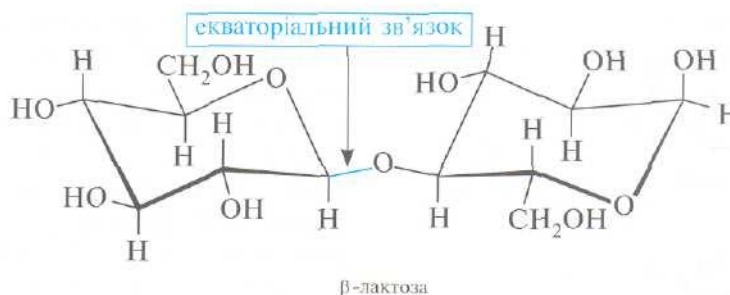
Целобіоза — безбарвна кристалічна речовина, легко розчиняється у воді. Вона не розщеплюється в організмі людини і тому не може бути використана як продукт харчування.

**Лактоза** (молочний цукор). Молекула лактози складається з залишків *D*-галактопіранози і *D*-глюкопіранози, сполучених 1,4-глікозидним зв'язком. В утворенні глікозидного зв'язку бере участь напівацетальний гідроксил *D*-галактопіранози, що має  $\beta$ -конфігурацію. Залишок *D*-глюкопіранози може мати  $\alpha$ - і  $\beta$ -конфігурацію, у зв'язку з чим розрізняють  $\alpha$ - та  $\beta$ -лактозу.



$\alpha$ -Лактоза може бути названа як 4-О-( $\beta$ -*D*-галактопіранозил)- $\alpha$ -*D*-глюкопіраноза, а  $\beta$ -лактоза — як 4-О-( $\beta$ -*D*-галактопіранозил)- $\beta$ -*D*-глюкопіраноза.

Просторова будова лактози подібна до будови целобіози, тобто  $\beta$ -глікозидний зв'язок розташований екваторіально.



Лактоза — відновний дисахарид. У розчині вона існує в кількох таутомерних формах — альдегідній,  $\alpha$ - та  $\beta$ -циклічних. Тому розчини лактози мутаротують і дають позитивну реакцію з реактивами Толленса і Фелінга. При окисненні лактози в м'яких умовах утворюється лактобіонова кислота. Для лактози характерна низка інших реакцій, властивих відновним дисахаридам (див. *мальтоза*, с. 646—648).

Лактоза міститься в молоці. Вона не піддається спиртовому бродінню, порівняно із сахарозою має меншу солодкість (у 4—5 разів). При кислотному або ферментативному гідролізі лактози утворюються *D*-глюкоза і *D*-галактоза. Лактоза має низьку гігроскопічність, використовується у фармацевті при виготовленні порошків і таблеток.

### 34.2.2. НЕВІДНОВНІ ДИСАХАРИДИ

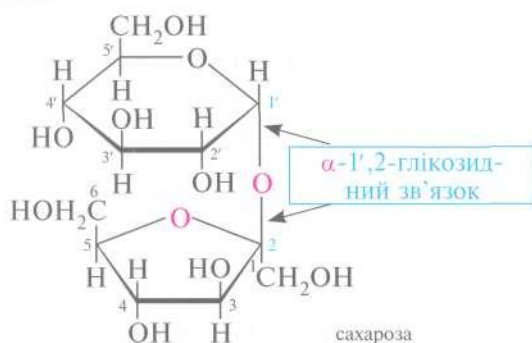
У молекулах невідновних дисахаридів *глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальних гідроксильних груп обох моносахаридів*. Такі дисахариди не мають у своєму складі вільного напівацетального гідроксилу, тому в розчинах вони існують тільки в циклічній формі, їх розчини не мутаротують і не мають відновних властивостей. Невідновні дисахариди не дають реакцій по альдегідній групі і глікозидному гідроксилу. Вони здатні лише до утворення етерів і естерів. Представником невідновних дисахаридів є сахароза.



#### Сахароза і карієс зубів

Науково доведено, що однією з причин руйнування зубів є зубний наліт і молочна кислота. У 1 мл слини містяться більше 100 млн різних бактерій! Відомо, що тільки бактерії штаму *Streptococcus mutans* здатні викликати карієс зубів. Як виявилось, причиною цього є фермент глікозилтрансфераза, який утворюється на поверхні цих бактеріальних клітин. Фермент розщеплює сахарозу до глюкози і фруктози. Потім відбувається синтез полісахариду декстрану, мономерною ланкою якого є  $\beta$ -*D*-глюкопіраноза. Зубний наліт, що утворюється, на 10% складається з декстрану. Полісахарид міцно зв'язує емаль зуба і бактерії.

Інший продукт розщеплення сахарози — фруктоза, утилізується бактеріями в результаті гліколізу і молочнокислого бродіння. Молочна кислота, що утворилася, підвищує рН середовища в порожнині рота і починає розчиняти кальцій, що входить до складу зубної емалі. Чому кислота не видаляється з поверхні зуба, хоча ми щодня виробляємо близько 1 л слини? Проблема — у зубному нальоті, що непроникний для слини й утримує бактерії та молочну кислоту на поверхні емалі. Таким чином, уживання навіть малих кількостей солодощів між основними прийманнями їжі призводить до карієсу зубів.



**Сахароза** (тростинний або буряковий цукор). Молекула сахарози складається з залишків *D*-глюкози і *D*-фруктози. При цьому *D*-глюкоза входить до складу сахарози у формі  $\alpha$ -*D*-глюкопіранози, а *D*-фруктоза у формі  $\beta$ -*D*-фруктофуранози. Глікозидний зв'язок між  $\alpha$ -*D*-глюкопіранозою і  $\beta$ -*D*-фруктофуранозою утворюється за рахунок напівацетальних гідроксилів обох молекул. Виходячи з хімічної

структури, сахарозу можна назвати як 2-*O*-( $\alpha$ -*D*-глюкопіранозил)- $\beta$ -*D*-фруктофуранозид.

Сахароза — безбарвна кристалічна речовина, добре розчиняється у воді, має солодкий смак. Розчини сахарози оптично активні [ $\alpha_D^{20} = +66,5^\circ$ ], не мутаротують і не виявляють відновних властивостей.

Під дією мінеральних кислот або при нагріванні ферментів сахароза гідролізується з утворенням суміші *D*-глюкози і *D*-фруктози. При цьому відбувається зміна знака питомого обертання, тобто характерне для сахарози обертання площини поляризації вправо [ $\alpha_D^{20} = +66,5^\circ$ ] змінюється на ліве обертання [ $\alpha_D^{20} = -39,5^\circ$ ]. У зв'язку зі зміною в процесі гідролізу сахарози знака питомого обертання гідроліз сахарози отримав назву «інверсії». Звідси, утворювана в процесі гідролізу суміш рівних кількостей *D*-глюкози і *D*-фруктози називається **інвертним цукром**. Інвертний цукор — основна складова частина бджолиного меду. Причиною інверсії сахарози є відносно велике питоме обертання *D*-фруктози вліво [ $\alpha_D^{20} = -92^\circ$ ], ніж *D*-глюкози вправо [ $\alpha_D^{20} = 52,5^\circ$ ], тому суміш, що утворюється при гідролізі, виявляє ліве обертання.

Сахароза міститься в цукровій тростині та цукрових буряків (17—20%), з яких неї одержують у промисловості. У фармації сахарозу використовують для приготування порошків, сиропів, мікстур тощо.

### 34.3. ПОЛІСАХАРИДИ

*До полісахаридів належать сполуки, молекули яких містять більше десяти моносахаридних ланок, сполучених О-глікозидним зв'язком.*

Найчастіше полісахариди складаються з кількох сотень і навіть тисяч моносахаридних залишків, які утворюють лінійні (а) або розгалужені (б) полімерні ланцюги (рис. 34.1).

Глікозидні зв'язки в полісахаридах, як правило, утворюються за рахунок глікозидного гідроксилу одного та спиртового гідроксилу іншого моносахаридних залишків. Здебільшого ці зв'язки виникають між С-1 і С-2, С-1 і С-3 або С-1 і С-6.

На кінці полісахаридного ланцюга знаходиться відновний залишок моносахариду, але оскільки його частка в молекулі незначна, то полісахариди з більшою молекулярною масою практично не мають відновної здатності.

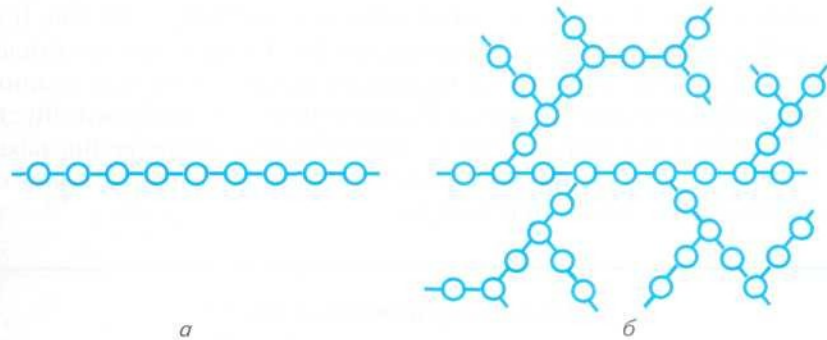


Рис. 34.1. Полімерні ланцюги полісахаридів:  
а — лінійні; б — полімерні

Якщо до складу полісахаридів входять залишки тільки одного моносахариду, то їх називають **гомополісахаридами**. Полісахариди, що складаються з різних моносахаридних одиниць, називають **гетерополісахаридами**.

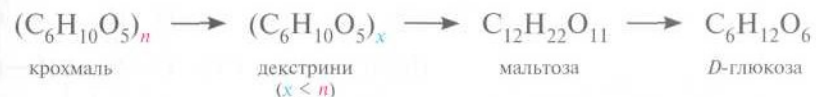
### 34.3.1. ГОМОПОЛІСАХАРИДИ

**Гомополісахариди**, побудовані з залишків пентоз, називаються **пентозанами**, а із залишків гексоз — **гексозанами**.

Загальна формула пентозанів —  $(C_5H_8O_4)_n$ , а гексозанів —  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Переважна більшість природних полісахаридів — гексозани (крохмаль, целюлоза, глікоген, декстрини тощо).

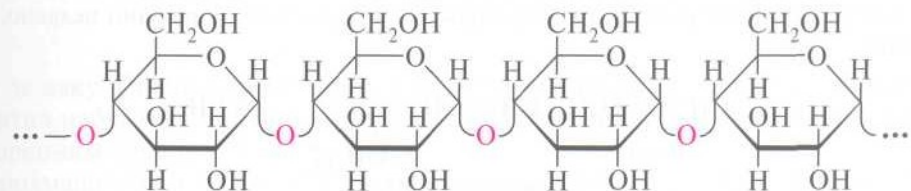
**Крохмаль.** Крохмаль — основне джерело резервної енергії в рослинах; міститься переважно у насінні, бульбах, коренях.

Крохмаль містить приблизно 20% розчинної у воді фракції, названою **амілозою**, і близько 80% нерозчинної фракції, названою **амілопектином**. При поступовому кислотному і ферментативному гідролізі амілоза та амілопектин розщеплюються до **декстринів** (суміш полісахаридів з меншою молекулярною масою), подальший гідроліз яких приводить до утворення мальтози, а потім до *D*-глюкози:



Відмінності в будові амілози та амілопектину зумовлені характером глікозидних зв'язків.

**Амілоза** — лінійний полімер, який містить більше тисячі мономерних ланок, в якому *D*-глюкопіранозні залишки сполучені α-1,4-глікозидним зв'язком:



фрагмент молекули амілози

Молекулярна маса амілози становить приблизно 150 000—600 000. Її молекули гнучкі і можуть набувати різних просторових форм. У присутності комплексоутворювачів, наприклад йоду, вона може існувати у вигляді спіралі, у кожному витку якої міститься шість залишків глюкози. Розмір внутрішньої порожнини спіралі дозволяє розміститися в ній молекулі йоду, що приводить до утворення забарвленого в синій колір комплексу. На цій властивості ґрунтується використання крохмалю у фармацевтичному аналізі як індикатора.

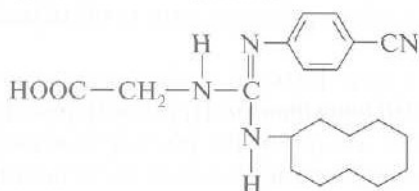


### «Солодкі» органічні молекули

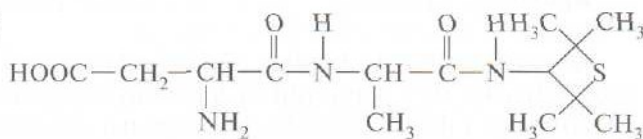
Для більшості людей слово «цукор» асоціюється з цукерками, тортами, тістечками, десертами та іншими солодощами. У ході вивчення механізмів смаку був запропонований ряд моделей. Одна з них базується на тому, що «солодкі» молекули містять електродонорні й електроакцепторні групи, здатні утворювати водневі зв'язки. Аналогічні групи має містити і рецептор солодкого смаку. Найбільш точною моделлю такого рецептора є восьмиточкова модель, яка припускає наявність восьми взаємодій типу водневих зв'язків і вандерваальсових сил між «солодкою» молекулою і рецептором. Не кожна «солодка» молекула забезпечує максимальне число взаємодій з рецептором солодкого смаку. Саме цей фактор і визначає інтенсивність солодкого смаку.

Солодкий смак властивий значній частині простих вуглеводів. Якщо інтенсивність солодкого смаку сахарози умовно прийняти за 1,0, то для лактози вона складає 0,16, глюкози — 0,75, а фруктози — 1,75!

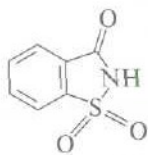
Надлишкове вживання вуглеводів призводить до ожиріння, серцево-судинних захворювань, цукрового діабету, карієсу тощо. Значно знизити калорійність раціону людини дозволяють *синтетичні замітники цукру* (у дужках наведена інтенсивність солодкого смаку порівняно із сахарозою).



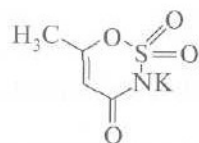
сакронова кислота (200 000)



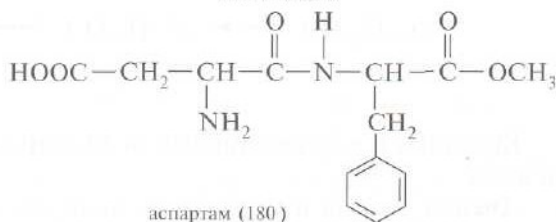
алітам (2000)



сахарин (350)

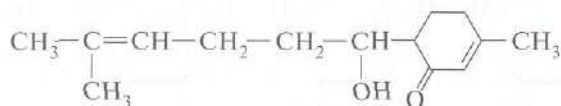


калій ацесульфам (200)

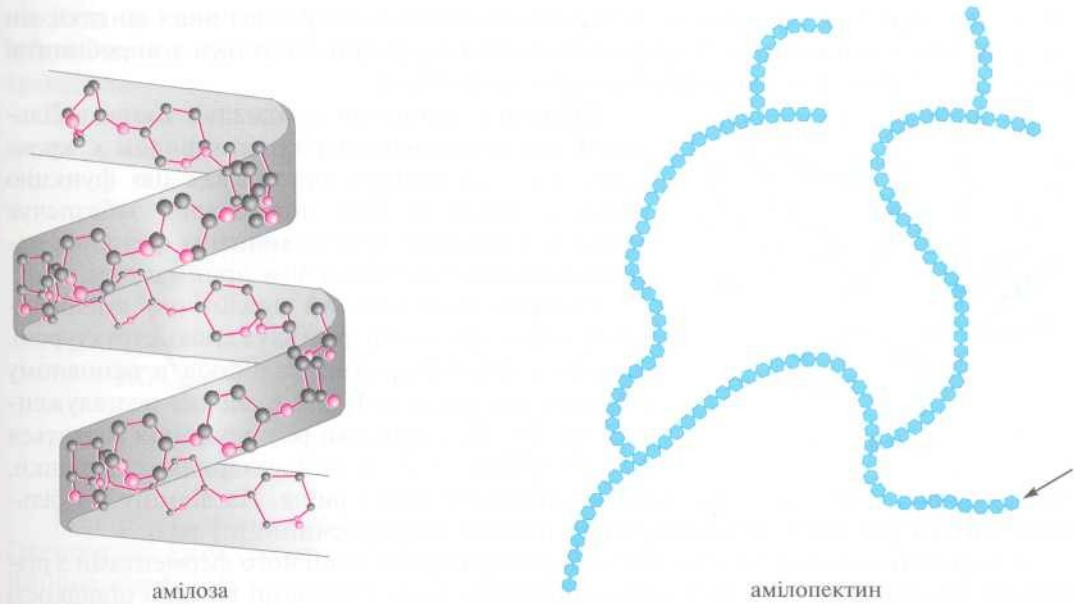


аспартам (180)

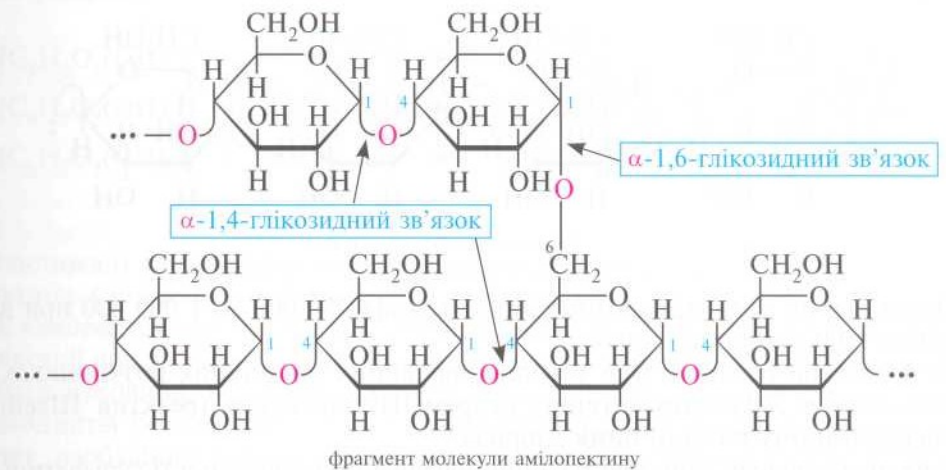
Проте відомо, що синтетичні підсолоджувачі порівняно з природними більш токсичні. Одним з перспективних рослинних підсолоджувачів, відкритих порівняно недавно, є гернандуллін.



гернандуллін (1000)



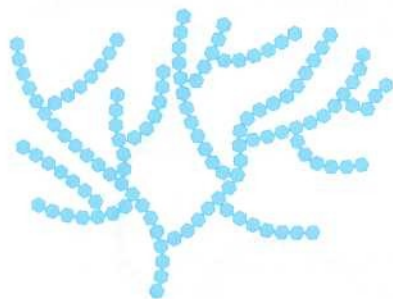
**Амілопектин** — полімер розгалуженої структури, що може мати приблизно 600—5000 залишків *D*-глюкози в молекулі. Молекулярна маса амілопектину досягає 1—6 млн. Усі ланцюги полісахариду — основний і бічні — побудовані однотипно: залишки глюкози в них сполучені  $\alpha$ -1,4-глікозидним зв'язком. Бічні відгалуження сполучені з основним ланцюгом  $\alpha$ -1,6-глікозидним зв'язком. Між двома сусідніми точками розгалуження основний ланцюг містить 20—25 моносахаридних залишків:



У зв'язку з наявністю великої кількості відгалужень молекула амілопектину не здатна набувати конформації спіралі та зв'язує йод лише в незначній кількості з утворенням червоного забарвлення.

Крохмаль слугує основним джерелом вуглеводів у харчовому раціоні людини. Фермент амілаза, що міститься в слині, розщеплює  $\alpha$ -глікозидні зв'язки крохма-

лю до декстринів і частково — до мальтози, подальший розпад яких до глюкози відбувається в кишечнику. У фармації крохмаль використовується у виробництві таблеток, а також для виготовлення присипок і паст.



глікоген

**Глікоген** (тваринний крохмаль). Якщо в більшості рослин резервним полісахаридом є крохмаль, то у тваринних організмах цю функцію виконує глікоген. Цей полісахарид забезпечує організм глюкозою при підвищених фізичних навантаженнях і в перервах між прийманням їжі.

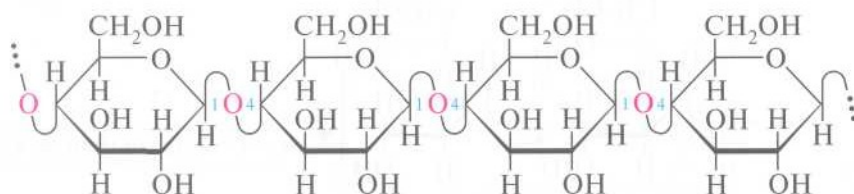
Глікоген побудований аналогічно амілопектину, але є ще більш розгалуженою структурою. Зв'язок глюкопіранозних залишків в основному і бічних ланцюгах  $\alpha$ -1,4, а в місцях розгалуження —  $\alpha$ -1,6. Між точками розгалуження міститься 10–12, рідше — 2–4 моносахаридних залишки.

Молекулярна маса глікогену може досягати 100 млн і вище. На відміну від більшості інших резервних полісахаридів глікоген добре розчинний у воді.

Сильна розгалуженість ланцюгів глікогену сприяє атаці його ферментами з різних боків одночасно. Ця обставина приводить до надзвичайно високої швидкості розщеплення полісахариду і, відповідно, можливості майже миттєвої мобілізації його енергетичних запасів.

Найбагатші на глікоген печінка та м'язи.

**Целюлоза.** Широко розповсюджений у природі полісахарид як складова частина оболонок рослинних кліток. До складу деревини входить від 50 до 70%, а до складу бавовни — до 98% целюлози. Молекула целюлози — це лінійний ланцюг, який складається з залишків *D*-глюкопіранози, сполучених між собою  $\beta$ -1,4-глікозидним зв'язком:

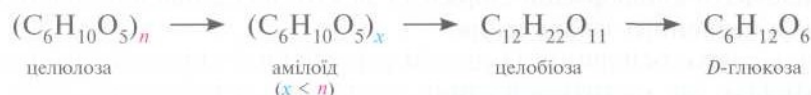


фрагмент молекули целюлози

Молекулярна маса целюлози коливається від 250 000 до 1 000 000 при вмісті не менше 1500 залишків глюкози.

Целюлоза не розчиняється у воді і звичайних органічних розчинниках, але розчиняється в аміачному розчині купрум(II) гідроксиду (реактив Швейцера) і концентрованому розчині цинк хлориду.

Гідроліз целюлози здійснюється при нагріванні в присутності сульфатної кислоти:





Людина і вищі тварини не мають ферменту, який гідролізував би  $\beta$ -глікозидні зв'язки целюлози, проте вона необхідний баластний компонент їжі, що поліпшує травлення.

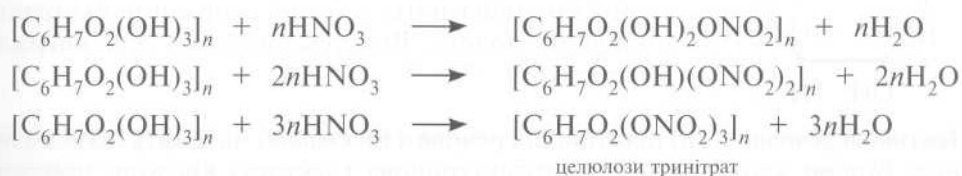
Молекула целюлози має строго упорядковану конформацію «твердий стрижень», у якій глюкопіранозні залишки розташовані лінійно.



Таке розміщення залишків у просторі зумовлене тим, що глікозидний атом Оксигену та атом Оксигену при С-4 зв'язані з піранозним циклом екваторіально. Лінійна конформація молекули закріплюється внутрішньомолекулярними водневими зв'язками.

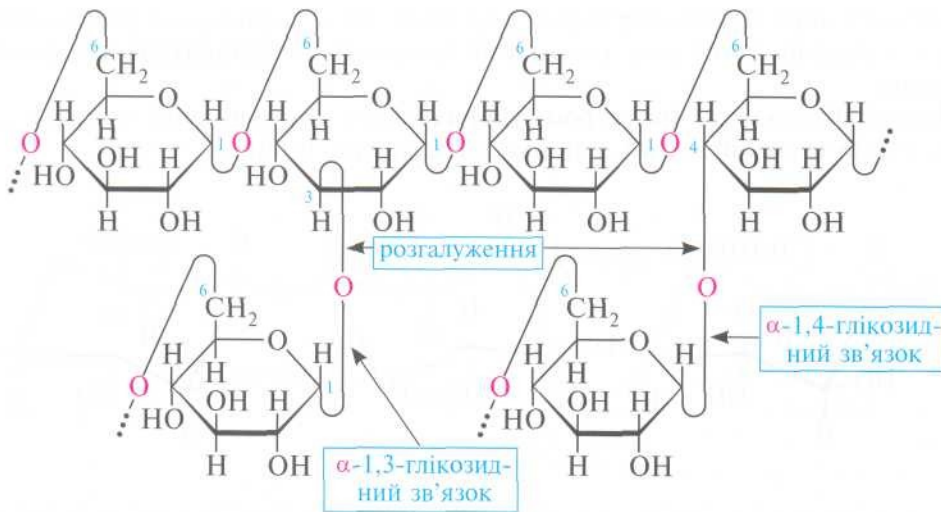
Паралельно укладені ланцюги полісахариду утримуються за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Завдяки такій будові целюлоза хімічно порівняно інертна (нерозчинна у воді, важко гідролізується) і має високу механічну міцність.

Важливе практичне значення мають похідні целюлози. Наявність трьох вільних спиртових груп у кожному глюкозидному залишку целюлози дає можливість одержувати її естери. Так, при обробці целюлози сумішшю нітратної і сульфатної кислот утворюються нітрати целюлози:



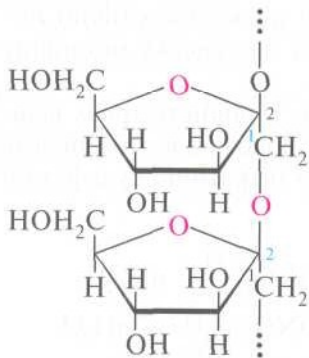
Властивості та можливості використання цих продуктів залежать від ступеня нітрування. Суміш моно- і динітратів називають *колодійною ватою*, або *колоксиліном*. Її використовують для виготовлення *колодію*, який застосовується в медицині для фіксації пов'язок. Продукт повного нітрування целюлози (целюлози тринітрат, тринітроклітковина, піроксилін) є вибуховою речовиною, яка використовується у виробництві бездимного пороху. Велике промислове значення має целюлози діацетат, необхідний у виробництві ацетатного шовку, а також целюлози ксантогенат — для одержання *віскозного волокна* та *целофану*. Натрієва сіль карбоксиметилцелюлози використовується у виробництві лікарських препаратів.

**Декстрини.** Декстрини — полісахариди бактеріального походження, побудовані з залишків  $\alpha$ -D-глюкопіранози, одержують із сахарози за участі бактерій *Leuconostoc mesenteroides*. Основний тип зв'язку в декстранах — це  $\alpha$ -1,6-глікозидний зв'язок, а в точках розгалуження —  $\alpha$ -1,4- та  $\alpha$ -1,3-глікозидні зв'язки:



фрагмент молекули декстрану

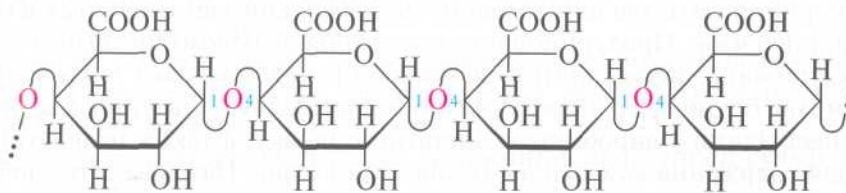
Молекулярна маса декстранів становить кілька мільйонів. Частково гідролізовані декстриани (м. м. 40 000—800 000) використовують у фармації у виробництві плазмозамінників (*поліглюкін, реополіглюкін*).



**Інулін.** Інулін — резервний полісахарид, що міститься в бульбах складноцвітих та інших рослин. Молекула інуліну має лінійну будову і складається з залишків β-*D*-фруктофуранози, сполучених 2,1-глікозидними зв'язками, і закінчується α-*D*-глюкопіранозним залишком (як у сахарозі). Молекулярна маса зазвичай не більша 6000.

Інулін добувають з бульб жоржини екстракцією з гарячою водою. Використовується для одержання *D*-фруктози.

**Пектинові речовини.** До пектинових речовин (*пектинів*) належать полісахариди, в основі будови яких лежить полігалактуронова (пектова) кислота, побудована з залишків α-*D*-галактуронової кислоти, сполучених між собою 1,4-глікозидними зв'язками. Частина карбоксильних груп полігалактуронової кислоти естерифікована і знаходиться у вигляді метилового естеру.



фрагмент полігалактуронової кислоти

Водні розчини пектинів здатні утворювати міцні гелі.

Пектини містяться практично у всіх наземних рослинах і деяких водоростях. Вони широко застосовуються в харчовій промисловості для виготовлення желе,

мармеладу, тому що із сахарозою в присутності органічних кислот утворюють драгли.

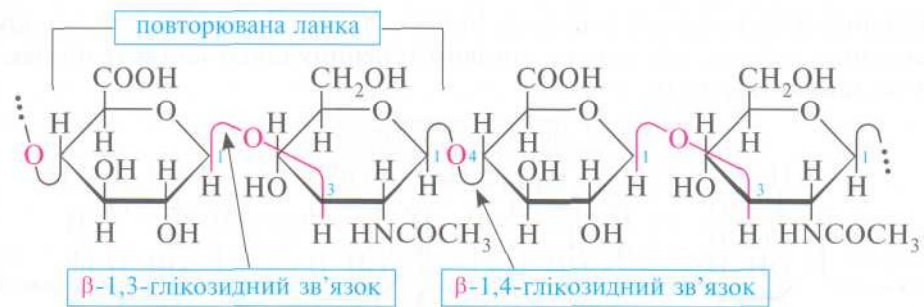
Деякі пектинові речовини мають противиразкову дію і є основою групи лікарських препаратів.

### 34.3.2. ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДИ

*Полісахариди, побудовані з залишків різних моносахаридів, називають гетеропо-лісахаридами.*

До гетерополісахаридів належать полісахариди сполучної тканини — хондроїтинсульфати, гіалуронова кислота, гепарин. Усі вони мають лінійний вуглеводний ланцюг, ланкою якого є дисахаридний фрагмент, що регулярно повторюється по всій довжині ланцюга (повторювана ланка).

**Гіалуронова кислота.** Один з найбільш розповсюджених полісахаридів сполучної тканини. Міститься в хрящах, пуповині, суглобній (синовіальній) рідині, склоподібному тілі. Повторюваною ланкою гіалуронової кислоти є *D*-глюкуронова кислота та *N*-ацетил-*D*-глюкозамін, сполучені  $\beta$ -1,3-глікозидним зв'язком. Зв'язок між дисахаридними фрагментами —  $\beta$ -1,4:



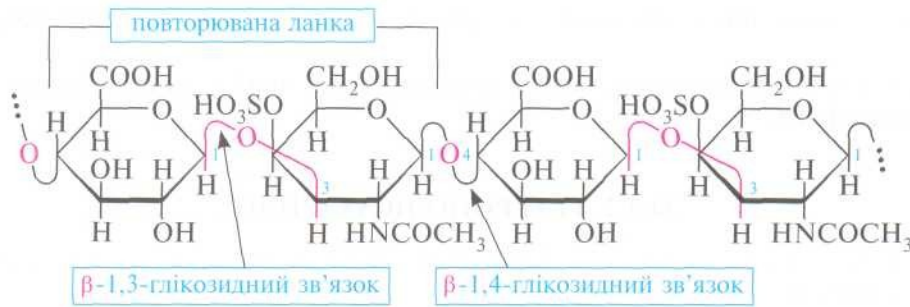
фрагмент гіалуронової кислоти

Молекулярна маса гіалуронової кислоти коливається від 1600 до 6400. Цей полісахарид має високу в'язкість, що забезпечує непроникність сполучної тканини для бактерій.

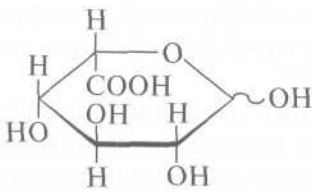
У тканинах гіалуронова кислота сполучена в комплексі з білком за рахунок ковалентних зв'язків.

Хондроїтинсульфати — один з головних компонентів хряща. Вони містяться також у шкірі, сухожиллях, склері, кістках. Повторюваною ланкою хондроїтинсульфатів є *D*-глюкуронова кислота і *N*-ацетил-*D*-галактозамін, що містить сульфатну групу. Усередині дисахаридного фрагмента зв'язок  $\beta$ -1,3, а між фрагментами —  $\beta$ -1,4. Сульфатна група утворює естеровий зв'язок з гідроксильною групою *N*-ацетил-*D*-галактозаміну або в положенні 4 (хондроїтин-4-сульфат), або в положенні 6 (хондроїтин-6-сульфат).

Вуглеводні ланцюги хондроїтинсульфатів містять до 150 дисахаридних залишків, приєднаних в організмі *O*-глікозидними зв'язками до гідроксильних груп залишків амінокислот, які входять у білкову частину молекули, ще недостатньо вивчену.



фрагмент молекули хондроїтин-4-сульфату

*L*-ідуронова кислота

**Гепарин.** Виробляється в організмі людини і тварини, міститься у великих кількостях у печінці, легенях; у менших — у скелетних м'язах, селезінці, серцевому м'язі. Повторювана ланка в структурі гепарину складається з *D*-глюкозаміну та уронової кислоти, сполучених між собою  $\alpha$ -1,4-глікозидними зв'язками. Як уронові кислоти виступають *L*-ідуронова і, рідше, *D*-глюкуронова кислоти.

Залишки глюкозаміну і *L*-ідуронової кислоти в гепарині частково сульфовані. Молекулярна маса гепарину дорівнює 16 000—20 000. Як і в гіалуронової кислоти і хондроїтинсульфатах, вуглеводні ланцюги гепарину сполучені в тканинах з білковою частиною молекули.



гепарин (фрагмент полісахаридного ланцюга)

Гепарин перешкоджає згортанню крові, бере участь в обміні ліпідів, жирів і холестеролу. Використовується в медицині як антикоагулянтний засіб.

**Рослинні камеді.** Розгалужені гетерополісахариди, які містять залишки нейтральних моносахаридів (*D*-галактози, *D*-глюкози, *L*-рамнози, *L*-арабінози тощо) і уронових кислот у вигляді солей. Камеді виділяються при ушкодженнях рослин у вигляді в'язких рідин.

Аравійська камедь (гуміарабік) включає залишки вуглеводів *L*-арабінози, *D*-галактози, метилпентози і *D*-глюкуронової кислоти; використовується в медицині як емульгатори при виготовленні емульсій.

## Глава 35

### БІЛКИ

*Білки — високомолекулярні природні полімери, побудовані з залишків  $\alpha$ -амінокислот, сполучених пептидним (амідним) зв'язком.*

Білки є компонентами всіх клітин і тканин живих організмів. До білкових речовин належать ферменти, деякі гормони тощо. Поряд з нуклеїновими кислотами білки — це найбільш складні зі створених природою біополімерів. Молекулярна маса білків складає від 5000 до декількох мільйонів. Білки з низькою молекулярною масою називаються *пептидами*. Мономерними одиницями білків і пептидів є  *$\alpha$ -амінокислоти*.

#### 35.1. $\alpha$ -АМІНОКИСЛОТИ ЯК МОНОМЕРИ БІЛКІВ

До складу більшості білків входить близько 25 різних  $\alpha$ -амінокислот загальної формули  $RCH(NH_2)COOH$ , з яких приблизно 20 присутні в кожній білковій молекулі. Основні  $\alpha$ -амінокислоти, що входять до складу білків, наведені в табл. 35.1.

У номенклатурі  $\alpha$ -амінокислот частіше застосовують *тривіальні назви*: гліцин, аланін, валін, лейцин тощо. У біохімії використовують також трибуквені скорочення тривіальних назв: гліцин — *Глі*, аланін — *Ала*, валін — *Вал* і т. д. Систематичні назви для природних  $\alpha$ -амінокислот практично не застосовують.

За *хімічною природою залишку*, пов'язаного з  $\alpha$ -амінокислотним фрагментом  $—CH(NH_2)COOH$ ,  $\alpha$ -амінокислоти поділяються на *аліфатичні*, *ароматичні* та *гетероциклічні*. У гетероциклічних  $\alpha$ -амінокислотах проліні та оксипроліні  $\alpha$ -амінокислотний фрагмент входить до складу гетероциклу:



Залежно від кількості аміно- і карбоксильних груп у молекулі розрізняють  $\alpha$ -амінокислоти: *моноаміномонокарбонові* (гліцин, аланін, валін тощо), *моноамінодикарбонові* (аспарагінова, глутамінова кислоти та їх аміди) і *діаміномонокарбонові* (орнітин, лізин, аргінін, гістидин).

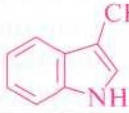

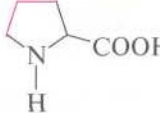
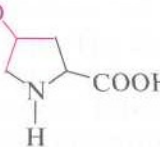
За *кислотно-основними властивостями*  $\alpha$ -амінокислоти поділяють на *нейтральні* (містять рівну кількість аміно- і карбоксильних груп), *кислі* (з додатковою карбоксильною групою) та *основні* (з додатковою аміногрупою).

Більшість  $\alpha$ -амінокислот утворюється в організмі (*замінні амінокислоти*), але деякі  $\alpha$ -амінокислоти організм людини не здатний синтезувати: вони надходять у складі білків, що вводяться в організм із їжею (*незамінні амінокислоти*, табл. 35.1).

Таблиця 35.1

 $\alpha$ -Амінокислоти, що входять до складу білків

Формула	Назва	Скорочене позначення
<i>Аліфатичні амінокислоти</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Гліцин, глікокол, амінооцтова кислота	Глі
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланін, $\alpha$ -амінопропіонова кислота	Ала
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Валін*, $\alpha$ -аміноізовалеріанова кислота	Вал
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин*, $\alpha$ -аміноізокапронова кислота	Лей
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH—CH—COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ізолейцин*, $\alpha$ -аміно- $\beta$ -метилвалеріанова кислота	Іле
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Серін, $\alpha$ -аміно- $\beta$ -гідроксипропіонова кислота	Сер
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH—CH—COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонін*, $\alpha$ -аміно- $\beta$ -гідроксимасляна кислота	Тре
$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагінова кислота, амінобурштинова кислота	Асп
$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутамінова кислота, $\alpha$ -аміноглутарова кислота	Глу
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Орнітин, $\alpha,\delta$ -діаміновалеріанова кислота	Орн
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лізин*, $\alpha,\epsilon$ -діамінокапронова кислота	Ліз
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCNH}(\text{CH}_2)_3\text{—CH—COOH} \\    \quad   \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аргінін, $\alpha$ -аміно- $\delta$ -гуанідиновалеріанова кислота	Арг
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCCH}_2\text{—CH—COOH} \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагін, $\beta$ -амід аспарагінової кислоти	Асп

Формула	Назва	Скорочене позначення
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Глутамін</b> , γ-амід глутамінової кислоти	Глн
$\begin{array}{c} \text{HSCH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Цистеїн</b> , α-аміно-β-меркаптопропіонова кислота	Цис
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{SCH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Цистин</b> , β,β'-дитіо-біс-α-амінопропіонова кислота	Цис-S-S-Цис
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Метіонін*</b> , α-аміно-γ-метилтіомасяна кислота	Мет
<i>Ароматичні амінокислоти</i>		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Фенілаланін*</b> , α-аміно-β-фенілпропіонова кислота	Фен
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<b>Тирозин</b> , α-аміно-β-( <i>p</i> -гідроксифеніл)-пропіонова кислота	Тир
<i>Гетероциклічні амінокислоти</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH} \end{array}$ 	<b>Триптофан*</b> , α-аміно-β-індолілпропіонова кислота	Три
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 	<b>Гістидин</b> , α-аміно-β-імідазолілпропіонова кислота	Гіс
	<b>Пролін</b> , α-піролідинкарбонова кислота	Про
	<b>Окспролін</b> , β'-гідрокси-α-піролідинкарбонова кислота	Про-ОН

\* Незамінні амінокислоти.

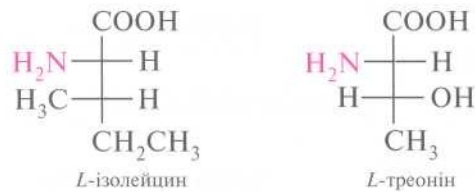
### 35.1.1. СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ

Усі  $\alpha$ -амінокислоти, крім гліцину, містять хіральний  $\alpha$ -атом Карбону та існують у вигляді пари енантіомерів. Для позначення конфігурацій при хіральному центрі застосовують *D,L*-систему.



$\alpha$ -Амінокислоти, які входять до складу білків тварини і людини, мають *L*-конфігурацію. Амінокислоти *D*-ряду зустрічаються лише в небілкових компонентах рослин і грибів, а також синтезуються мікроорганізмами.

Деякі амінокислоти, що зустрічаються в білках, містять по два хіральних центри і можуть існувати у вигляді двох пар енантіомерів.



Використання  $\alpha$ -амінокислот *L*-ряду для біосинтезу білків має найважливіше значення у формуванні їхньої просторової структури та виявленні біологічної активності.

### 35.1.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

$\alpha$ -Амінокислоти — це кристалічні речовини, що не мають чітких температур плавлення і розкладаються при температурі вище 200°C. Вони нерозчинні в неполярних органічних розчинниках, але помітно розчинні у воді. У кристалічному стані і водних розчинах амінокислоти знаходяться у вигляді біполярних іонів (цвітер-іонів, внутрішніх солей). Можливість утворення останніх пов'язана з амфотерністю амінокислот, зумовленою наявністю в їх молекулі кислотної —COOH і основної — $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  груп.

У водному розчині  $\alpha$ -амінокислоти існують у вигляді рівноважної суміші, що складається з цвітер-іонів, катіонної та аніонної форм:



Положення такої рівноваги суттєво залежить від рН середовища: у сильнокислому середовищі (рН = 1...2) переважає катіонна форма, у сильнолужному (рН = 13...14) — аніонна. Якщо розчин амінокислоти помістити в електричне поле, то в кислому середовищі молекули переміщуються до катода (катіонна форма), а в лужному — до анода (аніонна форма). Проте для кожної амінокислоти



існує характерне значення рН, при якому молекули не переміщуються в електричному полі. При цьому значенні рН, яке називається *ізоелектричною точкою* (рI), амінокислота перебуває у вигляді цвітер-іонів і в цілому електронейтральна. Ізоелектрична точка залежить від співвідношення кількостей кислих та основних груп у молекулі: рI кислих амінокислот має значення менше 7, тому що в кислому середовищі пригнічується іонізація другої карбоксильної групи і відповідно рI основних амінокислот знаходиться в ділянці більше 7, тому що в лужному середовищі стримується протонування другої аміногрупи.

### 35.1.3. СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

Раніше (див. с. 486) були розглянуто загальні методи добування амінокислот, у тому числі  $\alpha$ -амінокислот. У процесі синтезу утворюється рацемічна суміш ( $\pm$ )- $\alpha$ -амінокислот, розділення якої на оптичні антиподи проводять за допомогою хімічних і ферментативних методів (див. с. 81).

Найбільш використовуваний хімічний метод розщеплення рацематів  $\alpha$ -амінокислот ґрунтується на утворенні діастереомерних солей N-ацильних похідних ( $\pm$ )- $\alpha$ -амінокислот з оптично активними основами бруцином або стрихніном. Унаслідок різної розчинності один з діастереомерів утворює осад, а інший, більш розчинний, — залишається в розчині. Розділені діастереомерні солі потім розкладають до  $\alpha$ -амінокислот.

**Ферментативний метод** розщеплення побудований на гідролізі N-ацил- $\alpha$ -амінокислот ацилазами або естерів  $\alpha$ -амінокислот — естеразами.

**Гідроліз білків.**  $\alpha$ -Амінокислоти добувають лужним, кислотним або ферментативним гідролізом білків. При кислотному гідролізі відбуваються також побічні реакції, наприклад: глутамін та аспарагін гідролізуються до глутамінової та аспарагінової кислот, а триптофан руйнується. Лужний же гідроліз приводить до рацемізації  $\alpha$ -амінокислот. Тому найбільше використовується ферментативний метод гідролізу. Розділення  $\alpha$ -амінокислот у білкових гідролізатах проводять за допомогою іонообмінної хроматографії.

**Мікробіологічний синтез.** Деякі мікроорганізми в процесі своєї життєдіяльності продукують певні  $\alpha$ -амінокислоти. Ці мікроорганізми вирощують на багатих вуглеводами середовищах — крохмалі, меласі, патоці і под. Таким способом добувають аспарагінову та глутамінову кислоти, триптофан, лізин тощо.

### 35.1.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\alpha$ -АМІНОКИСЛОТ

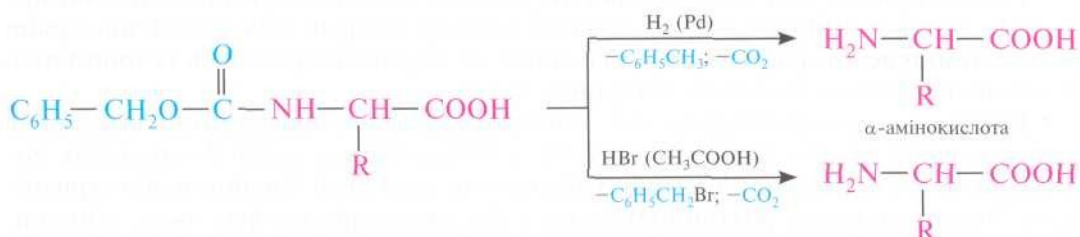
Раніше (див. с. 487, 488) були розглянуті хімічні властивості амінокислот. Розглянемо реакції, що використовуються в аналізі  $\alpha$ -амінокислот, синтезі пептидів або покладені в основу перетворень  $\alpha$ -амінокислот в організмі.

#### РЕАКЦІЇ, ЯКІ ПРОХОДЯТЬ ЗА УЧАСТІ АМІНОГРУПИ

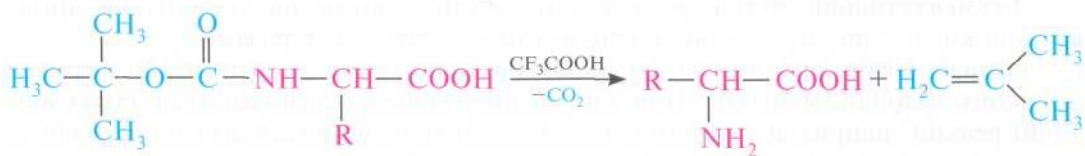
**Утворення N-ацильних похідних амінокислот.** При взаємодії  $\alpha$ -амінокислот з ангідридами або хлорангідридами карбонових кислот утворюються N-ацильні похідні, які відносно легко руйнуються до вихідних  $\alpha$ -амінокислот. Саме тому реакція ацилювання використовується для блокування (захисту) аміногрупи при синтезі пептидів. Як ацилюючі агенти використовують бензоксикарбонілхлорид (*a*) або трет-бутоксикарбоксазид (*b*):



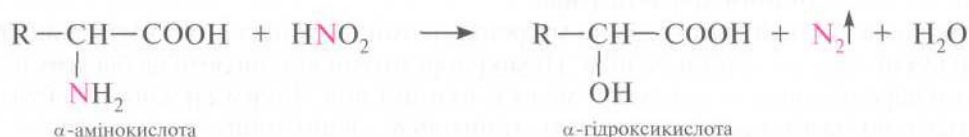
Захисну карбобензоксигрупу видаляють каталітичним гідрогенолізом або дією розчину бромоводню в оцтовій кислоті на холоді:



Трет-бутоксикарбонільну групу руйнують дією трифлуороцтової кислоти:



**Деамінування.**  $\alpha$ -Амінокислоти під дією нітритної кислоти перетворюються у відповідні  $\alpha$ -гідроксикислоти:



Ця реакція застосовується в аналітичній практиці (*метод Ван-Слайка*). За об'ємом азоту, який виділився, визначають кількісний склад  $\alpha$ -амінокислоти.

В організмі  $\alpha$ -амінокислоти піддаються окисному деамінуванню. Реакція відбувається під дією ферментів оксидаз і окисного агента — коферменту НАД<sup>+</sup>:



**Трансамінування (переамінування).** Процес проходить тільки в живих організмах. Реакція відбувається за участі ферментів трансаміназ і коферменту піридоксальфосфату між  $\alpha$ -аміно- і  $\alpha$ -кетокислотами і зводиться до взаємообміну аміно- і карбонільною групами:

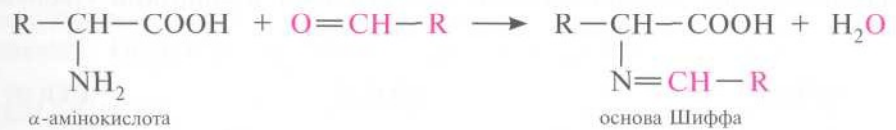


**Взаємодія з карбонільними сполуками.** Формальдегід реагує з α-амінокислотами у водному розчині з утворенням N-гідроксиметильних похідних.

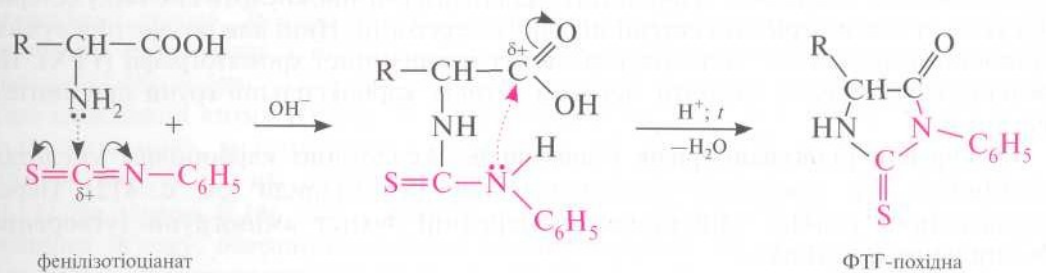
Реакція лежить в основі кількісного визначення α-амінокислот *методом формольного титрування за Серенсеном*.



Інші альдегіди і кетони реагують з α-амінокислотами з утворенням основ Шиффа:



**Взаємодія з фенілізотіоціанатом (реакція Едмана).** При взаємодії α-амінокислот з фенілізотіоціанатом утворюються похідні 3-феніл-2-тіогідантоїну. Спочатку в присутності лугу відбувається приєднання фенілізотіоціанату по аміногрупі α-амінокислоти, а потім при нагріванні отриманого продукту приєднання в присутності мінеральної кислоти відбувається циклізація з утворенням похідної *фенілітіогідантоїну* (ФТГ-похідна):



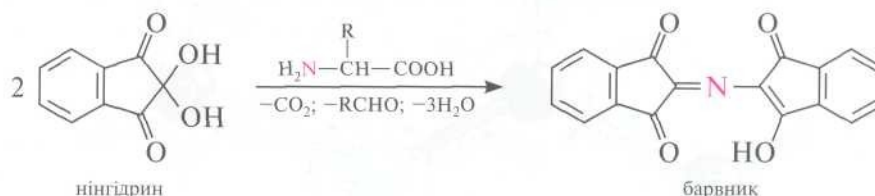
Реакція використовується для встановлення будови пептидів (*деградація за Едманом*).

**Взаємодія з 2,4-динітрофлуоробенzenом (реактив Сенгера).** Використовується для встановлення будови пептидів. При взаємодії α-амінокислот з 2,4-динітрофлуоробенzenом (ДНФБ) утворюється N-динітрофенільна похідна (ДНФ-похідна):



35.1.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ  $\alpha$ -АМІНОКИСЛОТ

**Нінгідринова реакція.** Для виявлення  $\alpha$ -амінокислот використовується реакція з нінгідрином (див. с. 488), унаслідок якої утворюється продукт, забарвлений у синьо-фіолетовий колір з максимумом поглинання в ділянці 570 нм:

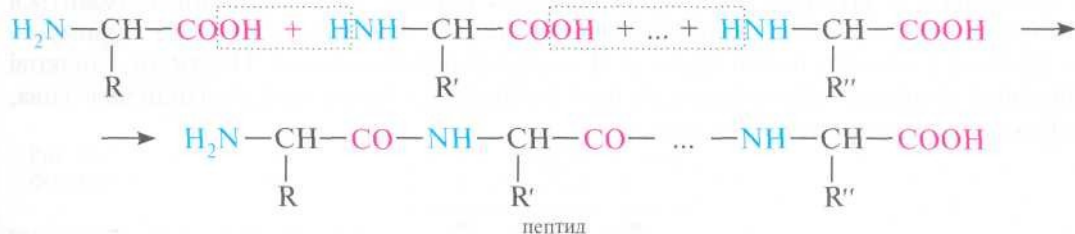


Нінгідриновий реактив застосовується в хроматографічному аналізі для проявлення хроматограм на папері та у тонкому шарі сорбенту, а також для кількісного колориметричного визначення  $\alpha$ -амінокислот.

**Ксантопротеїнова реакція.** Для виявлення  $\alpha$ -амінокислот, що містять у структурі ароматичні цикли, використовують реакцію з концентрованою нітратною кислотою. У результаті нітрування ароматичного циклу  $\alpha$ -амінокислот утворюється нітропохідна, забарвлена в жовтий колір.

## 35.2. БУДОВА ПЕПТИДІВ І БІЛКІВ

$\alpha$ -Амінокислоти внаслідок взаємодії аміно- і карбоксильних груп здатні до поліконденсації. Поліаміди, які утворюються, називають *пептидами*:



Групу  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$  між двома  $\alpha$ -амінокислотними фрагментами називають *пептидною групою*. Зв'язок  $\text{C}-\text{N}$ , за допомогою якого залишки  $\alpha$ -амінокислот сполучені в пептидах і білках, називають *пептидним зв'язком*. Атом Карбону пептидної групи (рис. 35.1) знаходиться в  $sp^2$ -гібридизованому стані. Неподілена пара електронів атома Нітрогену взаємодіє з  $\pi$ -електронами карбонільної групи ( $p, \pi$ -кон'югація), унаслідок чого подвійний зв'язок  $\text{C}=\text{O}$  трохи подовжується (124 нм замість 121 нм звичайного зв'язку), а зв'язок  $\text{C}-\text{N}$  дещо вкорочується (0,132 нм замість 0,146 нм) і, відповідно, набуває значною мірою характеру подвійного зв'язку, обертання навколо якого утруднене. Отже, електронна будова зумовлює жорстку площинну структуру пептидної групи.

Наявність пептидної групи в молекулах пептидів і білків підтверджується *біуретовою реакцією*: при взаємодії з лужним розчином купрум(II) сульфату утворюється фіолетове забарвлення (див. с. 496).

Залежно від кількості амінокислотних залишків пептиди поділяють на ди-, три-, тетрапептиди і т. д. Пептиди з молекулярною масою менше 10 000 умовно

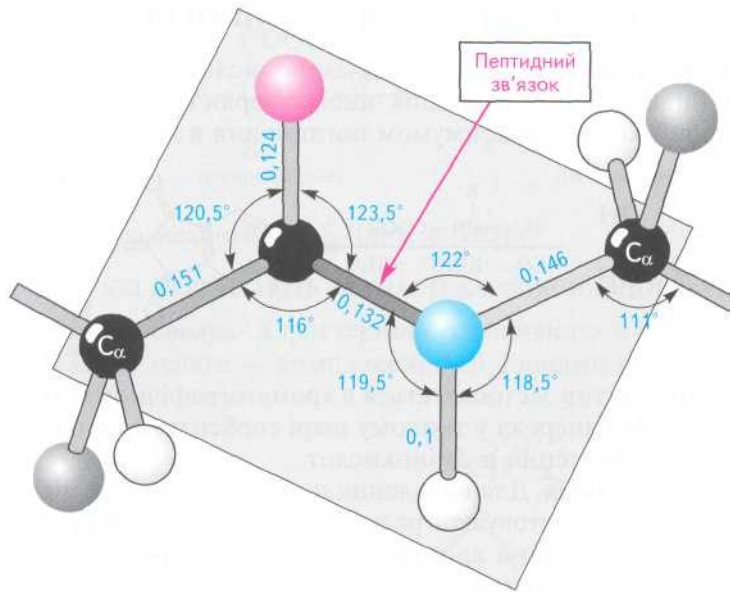
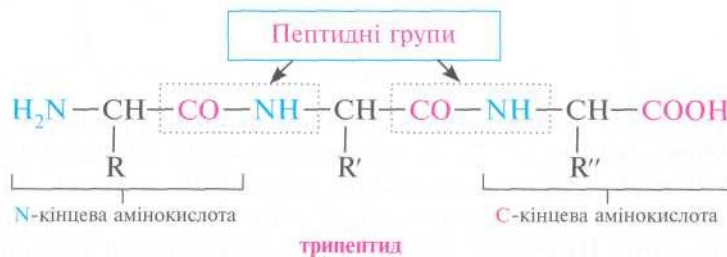


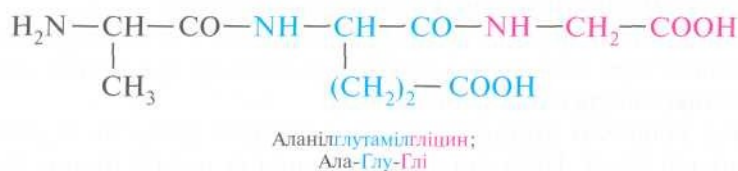
Рис. 35.1. Будова пептидної групи

відносять до поліпептидів, а більше 10 000 — до білків. Тому між білками і пептидами важко провести чітку межу, проте білки мають складнішу структуру.

При величезному різноманітті в природі білків і пептидів будова їх поліпептидного (поліамідного) ланцюга ідентична. Вона складається з пептидних (CONH) і метинових (CH) груп, які чергуються. На одному кінці ланцюга знаходиться амінокислота з вільною аміногрупою (*N-кінцева амінокислота*), а на іншому — з вільною карбоксильною групою (*C-кінцева амінокислота*). Пептидні і білкові ланцюги прийнято записувати так, щоб *N-кінцева амінокислота* знаходилася зліва, а *C-кінцева амінокислота* — справа:



Назви пептидів утворюються шляхом послідовного перерахування всіх амінокислот, починаючи з *N-кінцевої амінокислоти*, причому назви амінокислот, крім останньої, набувають суфікса *-ил (-il)*. За цією послідовністю пишуть і скорочені позначення:



*Певну послідовність α-амінокислот, які входять у цей поліпептидний ланцюг, називають первинною структурою пептиду або білка.*

Зміна амінокислотної послідовності приведе до порушення або зникнення біологічної активності білка. Білки відрізняються від пептидів більш складним рівнем структури. У структурній організації білків, крім первинної, вирізняють вторинну, третинну і четвертинну структури.

*Вторинною структурою білка називають просторове розташування (просторове укладання) атомів основного поліпептидного ланцюга.*

Розрізняють два типи вторинної структури білків — α-спіраль і складчасту β-структуру.

α-Спіраль має просторову форму, подібну до правозакручених гвинтових сходів (рис. 35.2). Оскільки вона побудована з ділянок ( $\text{—NH—}\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H—C(O)—}$ ), які

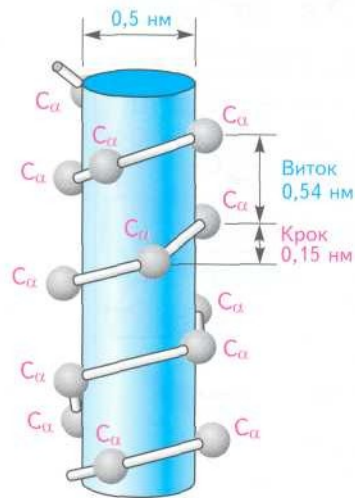


Рис. 35.2. Схема α-спіральної конформації поліпептидного ланцюга

повторюються, то розміри її досить сталі. На один виток спіралі припадає приблизно 3,6 амінокислотного залишку, що відповідає лінійній відстані вздовж осі спіралі 0,54 нм. Діаметр спіралі дорівнює 0,5 нм. Крок спіралі (відстань між однаковими атомами) становить 0,15 нм.

У формуванні спіральної структури головну роль виконують водневі зв'язки, що утворюються між групами  $\text{C=O}$  і  $\text{NH}$ , розділеними трьома амінокислотними залишками. Водневі зв'язки майже паралельні осі спіралі, а оскільки кожна група  $\text{C=O}$  і  $\text{NH}$  α-спіралі бере участь в утворенні водневого зв'язку, то це робить конформацію досить стійкою.

Найчастіше поліпептидні ланцюги в білках спіралізуються не повністю. Наприклад, залишки проліну та оксипроліну не містять атомів Гідрогену в пептидній групі і відповідно не беруть

участі в утворенні водневих зв'язків: поліпептидний ланцюг на цих ділянках просто зігнутий. Ізопропільна група валіну також створює стеричні перешкоди для спіралізації.

Іншим типом вторинної структури є так звана складчаста β-структура, в якій окремі поліпептидні ланцюги в зигзагоподібній конформації покладені паралельно один до одного і сполучені між собою численними водневими зв'язками. Якщо поліпептидні ланцюги мають однаковий напрям від N- до C-кінця, то утворюється паралельна складчаста β-структура, а якщо протилежний — антипаралельна (рис. 35.3). У β-структурі бокові групи амінокислотних залишків знаходяться вище і нижче умовної площини, проведеної через структуру.

*Поліпептидний ланцюг, який має той чи інший тип вторинної структури, здатний певним чином скручуватися в просторі, що і визначає третинну структуру білка, тобто загальну форму поліпептидного ланцюга.*

Третинна структура, крім водневих зв'язків, стабілізується іонними (між додатковими карбоксильними і аміногрупами) та ковалентними (дисульфідні

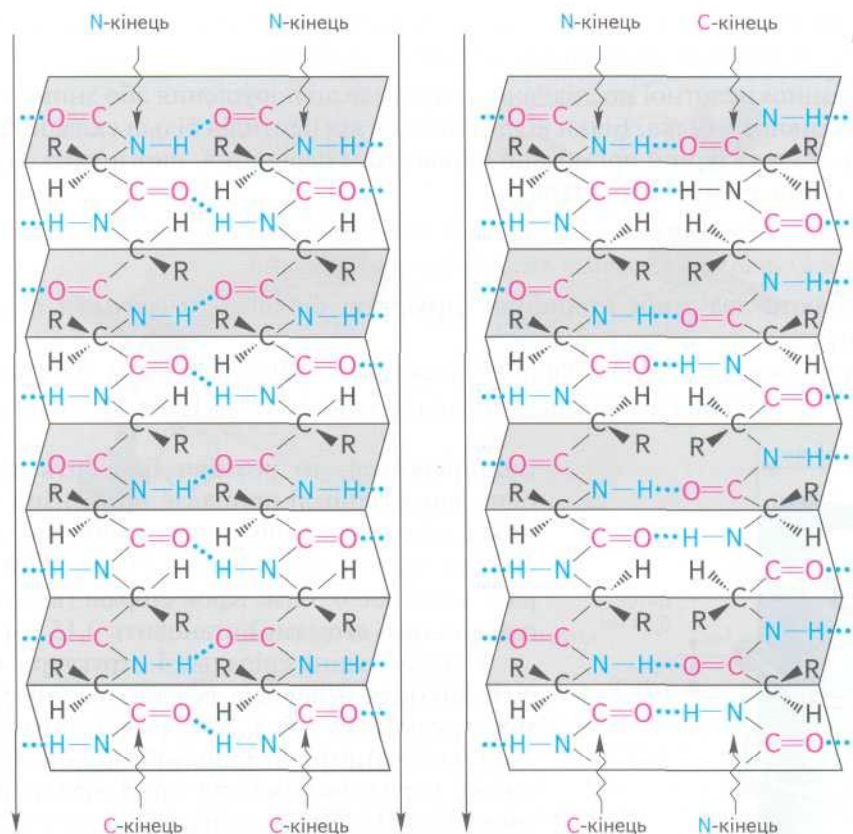


Рис. 35.3. Ділянки складчастої  $\beta$ -структури:  
 а — паралельна; б — антипаралельна

містки в цистині) зв'язками, а також гідрофобною взаємодією (вандерваальсові сили притягання між неполярними боковими групами амінокислотних залишків) (рис. 35.4).

Третинна структура білка формується також під впливом водного середовища клітини, що пов'язано зі здатністю води гідратувати деякі гідрофільні бокові групи амінокислотних залишків і змістити всередину білкової молекули гідрофобні групи.

*Четвертинна структура білка належить до макромолекул, до складу яких входять кілька поліпептидних ланцюгів (субодиниць), сполучених між собою нековалентними зв'язками.*

Для виявлення пептидом специфічних функцій в організмі необхідно відтворити лише його первинну структуру, а у випадку білка — відтворити всі його конформаційні особливості (див. рис. 35.5).

Особливе місце в розвитку хімії білків посідає визначення поліпептидної структури гормонів — *вазопресину*, *окситоцину* та *інсуліну*. У 1953 році американський біохімік Вінсент Дю Віньо розшифрував будову гормонів гіпофіза окситоцину і вазопресину. Він установив, що спільним структурним елементом цих





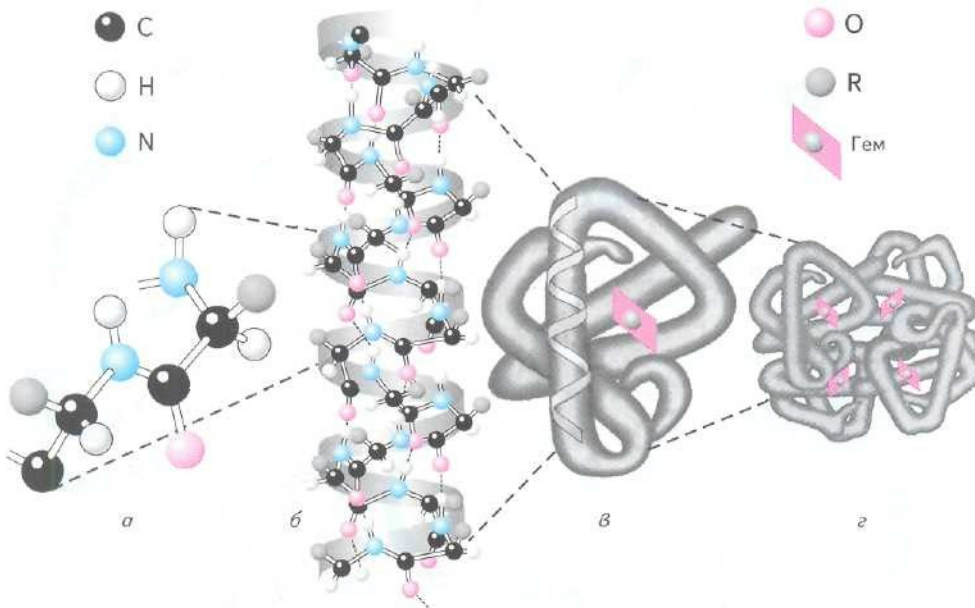


Рис. 35.5. Рівні структури білка гемоглобіну:  
а — первинна; б — вторинна; в — третинна; г — четвертинна

і додатковий дисульфідний зв'язок, завдяки якому інсулін у просторі утворює петлю, а Б-ланцюг — 30 залишків (рис. 35.6).

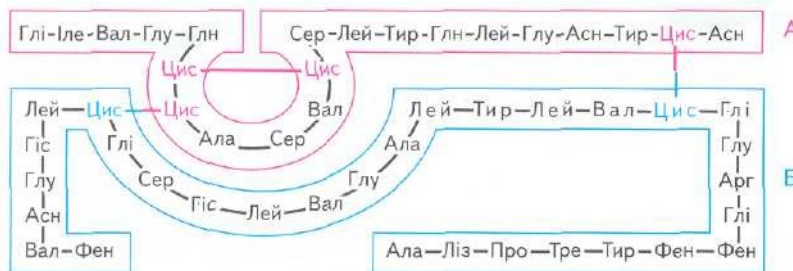
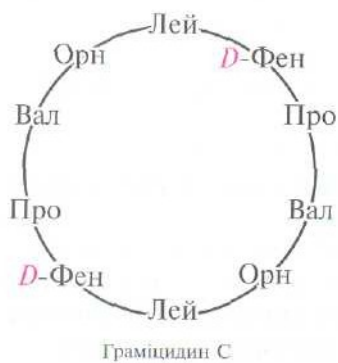


Рис. 35.6. Будова бичого інсуліну

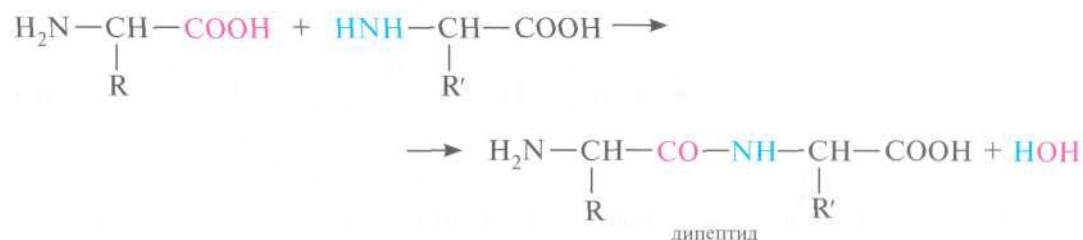


У 1963—1964 році було синтезовано обидва поліпептидні ланцюги інсуліну. Інсулін різних видів тварин і людини відрізняється за будовою. Ці структурні відмінності припадають на ділянку 8—10 ланцюга А. Інсулін регулює вміст глюкози в крові, нестача його в організмі спричиняє цукровий діабет.

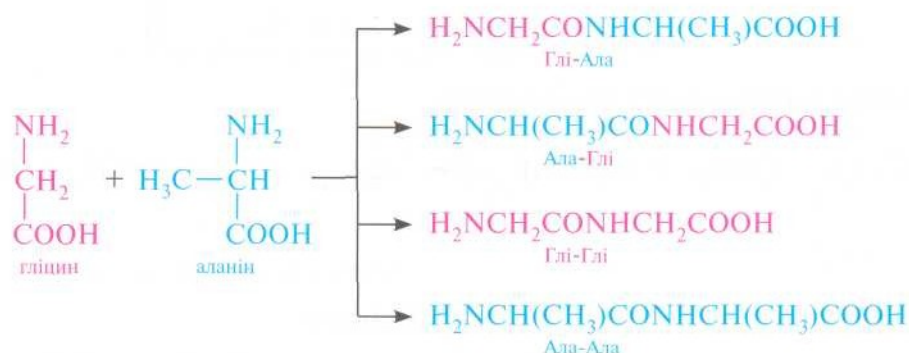
До поліпептидів належать деякі широко вживані антибіотики. Граміцидин С — циклічний декапептид, що використовується для лікування захворювань, спричинених стрептококами, пневмококами тощо, містить, крім амінокислотних залишків *L*-ряду, два залишки *D*-фенілаланіну.

## 35.3. СИНТЕЗ ПЕПТИДІВ

В основі синтезу пептидів лежить процес утворення пептидного (амідного) зв'язку між карбоксильною групою однієї  $\alpha$ -амінокислоти та аміногрупою — іншої.



Однак через дипольну природу  $\alpha$ -амінокислот (цвітер-іонна структура) проведення реакції вимагає високого температурного режиму, який сприяє різним небажаним побічним процесам (наприклад, циклізації з утворенням дикетопіперазинів, див. с. 488). У процесі синтезу виникають складності, пов'язані з необхідністю сполучати залишки  $\alpha$ -амінокислот у певній послідовності. Наприклад, при взаємодії гліцину та аланіну можливе утворення чотирьох дипептидів:



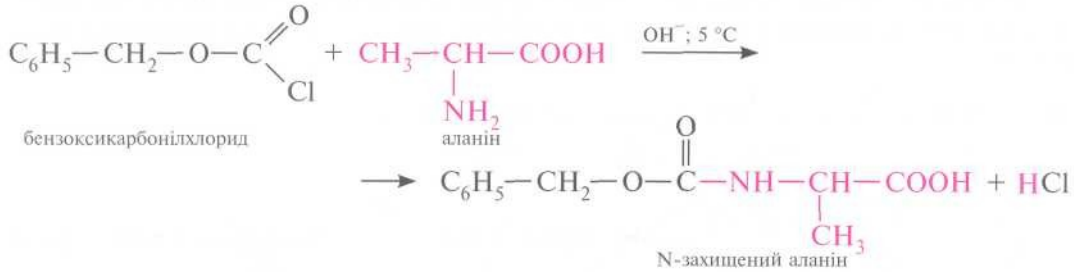
Тому для проведення цілеспрямованого синтезу слід створити такі умови, за яких одна з амінокислот реагувала би зі своєю карбоксильною групою, а інша — з аміногрупою. З цією метою здійснюють захист функціональних груп ( $-\text{NH}_2$  та  $-\text{COOH}$ ), які не беруть участі в утворенні пептидного зв'язку. Захисні групи обирають так, щоб потім кожну з них незалежно одна від одної можна було легко видалити, не руйнуючи при цьому пептидного зв'язку.

Для захисту аміногруп використовують реакцію ацилювання, найчастіше бензоксикарбонілхлоридом або *трет*-бутоксикарбонілідом. Важливою властивістю карбобензоксид- і *трет*-бутоксикарбонільних груп є те, що вони надійно захищають хіральний центр амінокислот від рацемізації. Карбобензоксигрупу видаляють каталітичним гідрогенолізом, а *трет*-бутоксикарбонільну — за допомогою трифлуороцтової кислоти. Для захисту карбоксильної групи використовують реакцію естерифікації.

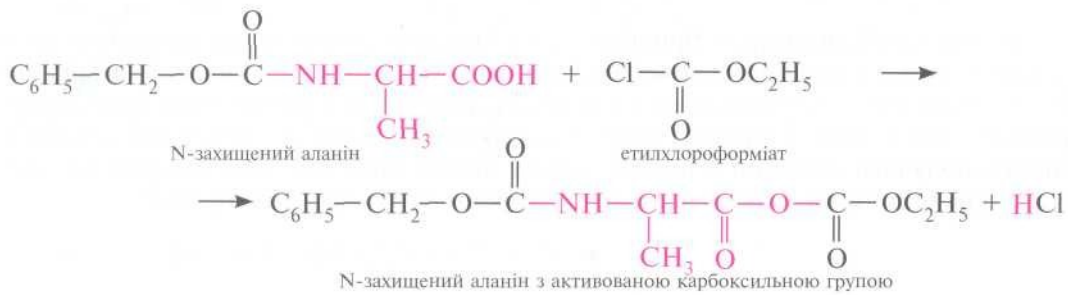
Для підвищення ефективності процесу амідування здійснюють активацію карбоксильної групи N-заміщеної амінокислоти шляхом перетворення її в хлорангідрид або в змішаний ангідрид (частіше взаємодією з етилхлороформіатом).

Схема синтезу дипептиду аланілгліцину:

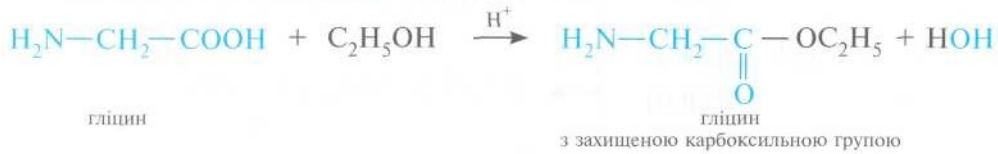
1. Захист аміногрупи аланіну



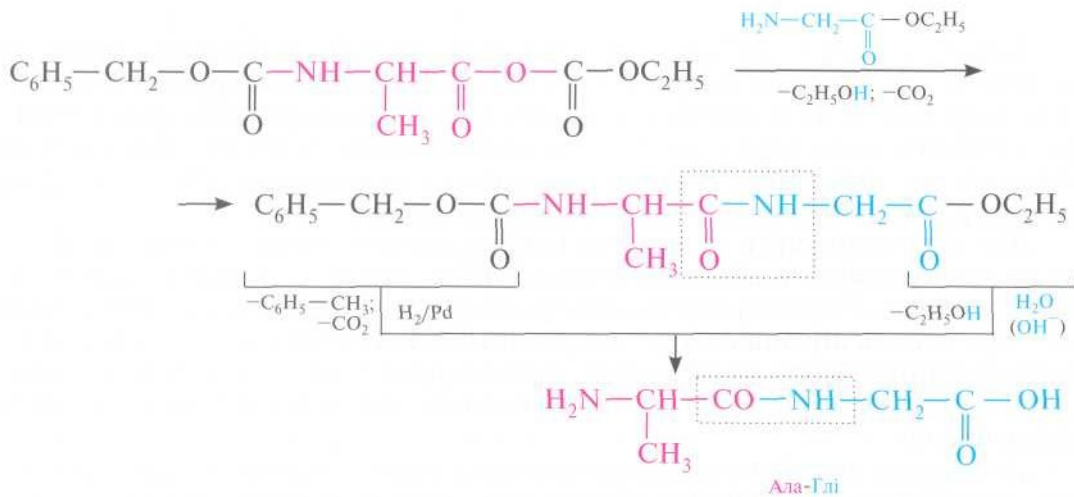
2. Активація карбоксильної групи N-захищеного аланіну



3. Захист карбоксильної групи гліцину



4. Утворення пептидного зв'язку і зняття захисту



Синтез пептидів за наведеною схемою досить складний і трудомісткий.

У 1962 році Роберт Брюс Мерріфілд запропонував більш досконалий метод добування пептидів, так званий твердофазний синтез. Суть останнього полягає в тому, що поліпептидний ланцюг нарощується на твердому носії без виділення проміжних продуктів синтезу. Пептид, фіксований на носії, після кожної стадії ретельно промивають від надлишку реагентів і побічних продуктів. Відщеплюють кінцевий продукт від носія за допомогою суміші бромідної і трифлуороцтової кислот.

Як твердий носій використовують зерна полімерної смоли, яка містить хлорометильні ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) групи, названі *якірними групами*, з якими реагує карбоксильна група N-захищеної  $\alpha$ -амінокислоти. Унаслідок взаємодії відбувається фіксація C-кінця майбутнього поліпептиду на поверхні носія. Аміногрупу, як правило, захищають *трет*-бутоксикарбонільною групою (БОК), яка легко видаляється дією трифлуороцтової кислоти. Пептидний зв'язок утворюється в присутності активатора карбоксильної групи — N,N'-дициклогексилкарбодііміду (ДЦГК)  $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ . Широке використання цієї речовини пов'язано з легкістю добування, простотою застосування, а також швидкістю та ефективністю перебігу реакції конденсації в його присутності:



Нині твердофазний синтез пептидів проводять у спеціальних синтезаторах, де всі етапи здійснюються автоматично з запрограмованою подачею відповідних  $\alpha$ -амінокислот.

### 35.4. СКЛАДНІ БІЛКИ (ПРОТЕЇДИ)

Залежно від структури білки поділяють на *прості (протеїни)* і *складні (протеїди)*. Останні, крім білка, містять у своїй структурі хімічно зв'язану з ним *простетичну* групу — *небілкову частину молекули*. За природою простетичної групи протеїди поділяють на *ліпопротеїди, нуклеопротеїди, глікопротеїди, хромопротеїди, фосфопротеїди та металопротеїди*.

Ліпопротеїди як простетичні групи містять ліпіди, нуклеопротеїди — нуклеїнові кислоти, глікопротеїди — вуглеводи, хромопротеїди — пігменти, фосфопротеїди — фосфатну кислоту, металопротеїди — метали.

Існують також складні білкові комплекси, до складу яких одночасно входять білки, ліпіди і вуглеводи, названі *гліколіпопротеїдами*. Вони містяться в сполучній тканині, клітинних стінках бактерій тощо.

Залежно від просторової форми молекул білки поділяють на *глобулярні* та *фібрилярні*. Глобулярні білки мають сферичну або еліпсоїдну форму, фібрилярні — складаються з витягнутих ниткоподібних макромолекул, які називають *протеноїдами*.

Глобулярні білки (альбумін, глобулін) малостійкі до дії температури, кислот і лугів, а фібрилярні (білки волосся, нігтів, епідермісу; білки сполучної, кісткової, хрящової тканини тощо) дуже стійкі.

Під впливом багатьох чинників (підвищеної температури, зміни рН середовища, УФ- і  $\gamma$ -випромінювання тощо) відбувається руйнування просторової форми білків при збереженні первинної структури. Цей процес називається *денатурацією білка* (рис. 35.7).

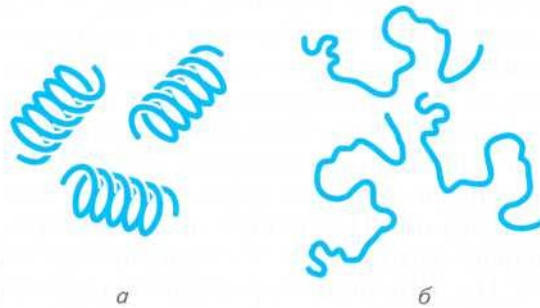


Рис. 35.7. Денатурація білка:  
а —  $\alpha$ -спіраль; б — денатурований білок

Денатурація є здебільшого необоротним процесом і призводить до втрати біологічних функцій білків. Приклад теплової денатурації — «зсідання» яєчних білків при варінні яєць. При денатурації відбувається розрив водневих зв'язків, які стабілізують просторову форму білка. Денатурований білок утрачає розчинність, унаслідок чого первісна просторова форма його не може бути відновлена. Денатурація може спричинитися утворенням нерозчинних солей білків. Це відбувається при отруєнні солями важких металів (Hg, Pb тощо). Як протиотруту в таких випадках використовують білки з підвищеним вмістом кислотних груп, наприклад яєчний альбумін. Виконуючи роль конкурента, ці білки зв'язують метали з утворенням нерозчинних солей, які виводяться з організму.

## НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

*Нуклеїновими кислотами (полінуклеотидами) називають біополімери, які здійснюють збереження та передачу генетичної інформації в усіх живих організмах, що безпосередньо беруть участь у біосинтезі білка.*

Нуклеїнові кислоти (від лат. *nucleus* — ядро) уперше виявив 1868 року швейцарський хімік Йоганн Фрідріх Мішер у ядрах клітин. Пізніше аналогічні речовини було знайдено в протоплазмі клітин.

Вони входять до складу складних білків — *нуклеопротеїдів*, які містяться в усіх клітинах організму людини, тварин, рослин, бактерій і вірусів. Кількість нуклеїнових кислот у різних нуклеопротеїдах, крім вірусних, коливається в межах від 40 до 65%.

### 36.1. БУДОВА НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ

Нуклеїнові кислоти, подібно до білків, є високомолекулярними органічними сполуками, але на відміну від білків, які утворюють при гідролізі  $\alpha$ -амінокислоти, мономерними одиницями нуклеїнових кислот є *нуклеотиди*. Тому нуклеїнові кислоти називають ще *полінуклеотидами*.

Мономери нуклеїнових кислот — *нуклеотиди* — мають також досить складну будову. При гідролізі нуклеотидів утворюються *вуглевод*, *фосфатна кислота* та *гетероциклічні основи*.

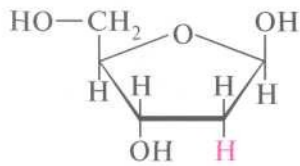
*Хімічна структура, що складається з вуглеводу і гетероциклічної основи, називається нуклеозидом.*

У цілому гідроліз нуклеїнових кислот можна зобразити схематично:

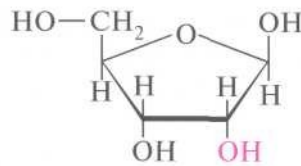


Залежно від природи вуглеводу, який уходить до складу нуклеотидів, нуклеїнові кислоти поділяють на два види — *дезоксирибонуклеїнові кислоти (ДНК)*, що містять вуглевод 2-дезоксид-*D*-рибозу, і *рибонуклеїнові кислоти (РНК)*, які включають вуглевод *D*-рибозу.

2-Дезокси-*D*-рибоза та *D*-рибоза входять до складу нуклеїнових кислот у  $\beta$ -фуранозній формі:

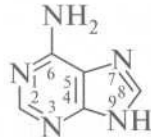


2-дезоксид-*D*-рибоза;  
2-дезоксид-β-*D*-рибофураноза

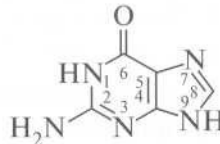


*D*-рибоза;  
β-*D*-рибофураноза

Гетероциклічні основи, які входять до складу нуклеїнових кислот, є похідними пурину та піримідину. До основ групи пурину належить *аденін* (A)<sup>1</sup> і *гуанін* (G):

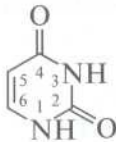


аденін (A);  
6-амінопурін

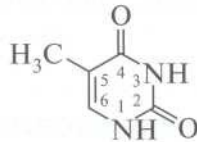


гуанін (G);  
2-аміно-6-оксопурін

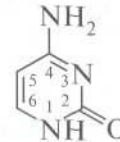
Основами групи піримідину є *урацил* (U), *тимін* (T), *цитозин* (C):



урацил (U);  
2,4-діоксопіримідин

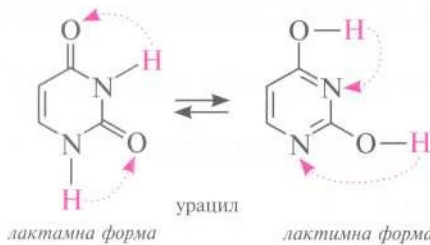


тимін (T);  
5-метил-2,4-діоксопіримідин



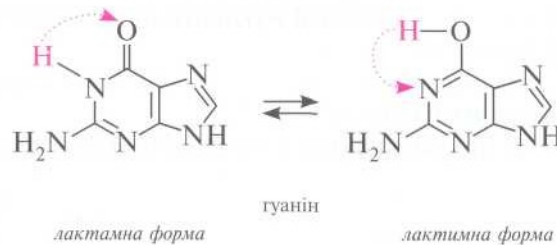
цитозин (C);  
4-аміно-2-оксопіримідин

До складу ДНК входять аденін, гуанін, цитозин і тимін, до складу РНК — аденін, гуанін, цитозин, урацил. Для гуаніну, урацилу, тиміну і цитозину характерна *лактам-лактимна таутомерія*:



лактамна форма

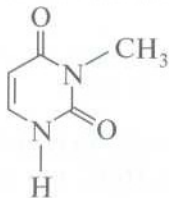
лактимна форма



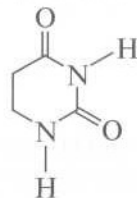
лактамна форма

лактимна форма

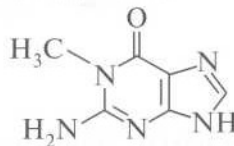
До складу нуклеїнових кислот можуть уходити гіпоксантин, метильні похідні урацилу і гуаніну, гідровані похідні урацилу тощо.



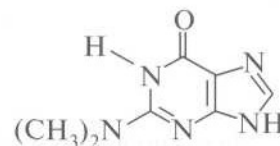
3-*N*-метилурацил  
(*m*<sup>3</sup>У)



дигідроурацил  
(УН<sub>2</sub>)



1-*N*-метилгуанін  
(*m*<sup>1</sup>Г)



2-*N,N'*-диметилгуанін  
(*m*<sub>2</sub>Г)

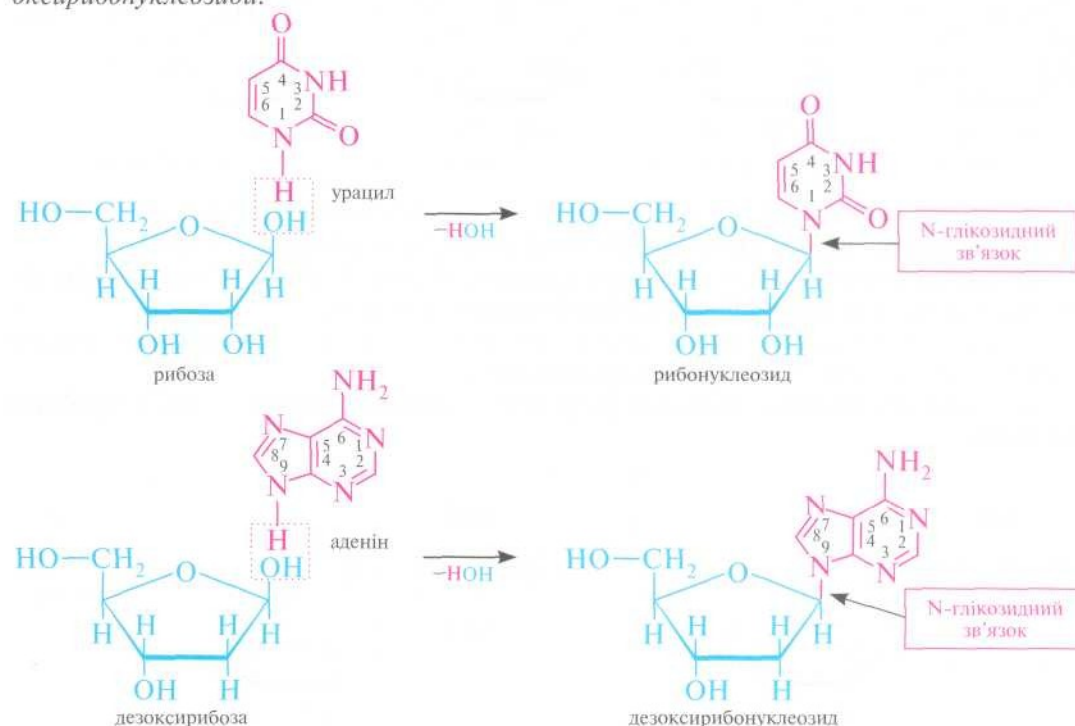
<sup>1</sup> Для зручності нуклеїнові основи прийнято позначати однолітерними символами.



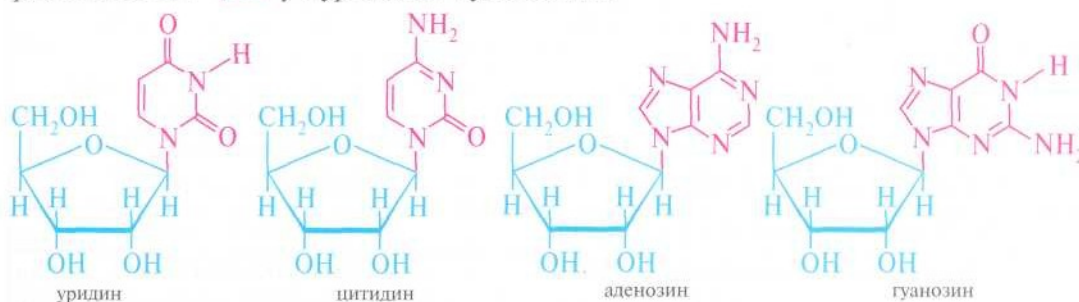
У нуклеїнових кислотах органічні основи сполучені N-глікозидним зв'язком із залишком *D*-рибози чи 2-дезоксид-*D*-рибози. Глікозидний зв'язок здійснюється за рахунок напівацетального гідроксиду моносахариду (C-1')<sup>1</sup> і атома Гідрогену при N-1 у піримідинових або N-9 у пуринових основах.

*N*-Глікозиди, які складаються із залишків гетероциклічних основ і *D*-рибози або 2-дезоксид-*D*-рибози, називають **нуклеозидами**.

Залежно від природи вуглеводного залишку розрізняють **рибонуклеозиди** і **дезоксирибонуклеозиди**.



Назви нуклеозидів утворюють аналогічно назвам глікозидів. Так, нуклеозид, який складається з рибози та урацилу, називають β-урацилрибофуранозидом, нуклеозид з дезоксирибози та аденіну — β-аденіндезоксирібофуранозидом і т. д. Проте частіше застосовують назви, які для рибонуклеозидів утворюють із *тривіальних назв* відповідних гетероциклічних основ із закінченням **-идин (-идин)** у піримідинових і **-озин** у пуринових нуклеозидів:



<sup>1</sup> Для розрізнення атомів Карбону рибози і дезоксирибози від атомів Карбону, які входять до складу пуринових і піримідинових основ, перший прийнято позначати символом «штрих», наприклад C-3'.

У назвах дезоксирибонуклеозидів додатково вводиться префікс *дезокси-*: дезоксиаденозин, дезоксигуанозин, дезоксицитидин. Виняток: назва нуклеозиду, що складається з дезоксирибози та тиміну, — тимідин (замість дезокситимідину).

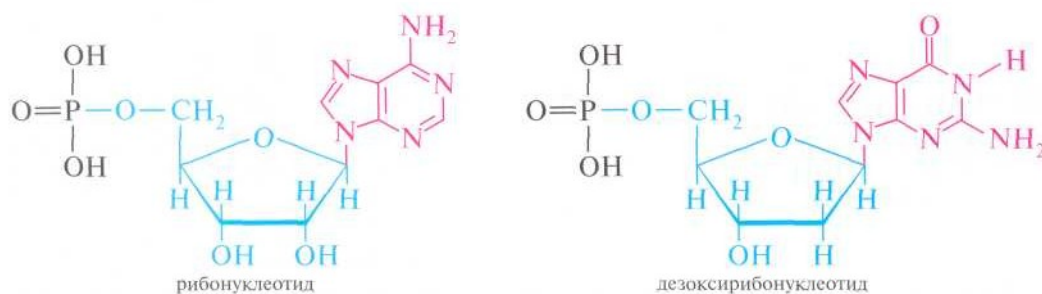


Будучи *N*-глікозидами, нуклеозиди в кислому середовищі піддаються гідролізу. Пуринові нуклеозиди гідролізуються дуже легко, піримідинові — важче.

У нуклеїнових кислотах гідроксильна група біля С-5' або С-3' пентозного залишку нуклеозиду естерифікована фосфатною кислотою.

*Структурна одиниця нуклеїнових кислот, що складається з залишків нуклеозиду і фосфатної кислоти, називається нуклеотидом.*

Залежно від природи пентози розрізняють *рибонуклеотиди* та *дезоксирибонуклеотиди*.

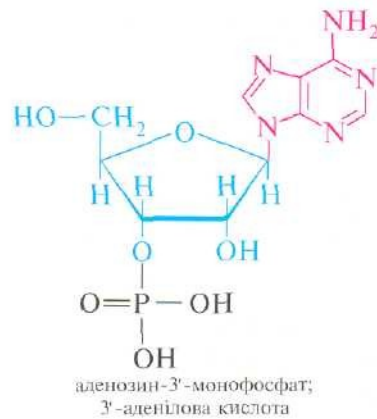


У номенклатурі нуклеотидів застосовують два підходи. З одного боку, їх розглядають як естери — монофосфати, а з іншого — як кислоти (табл. 36.1).

Таблиця 36.1

Номенклатура нуклеотидів

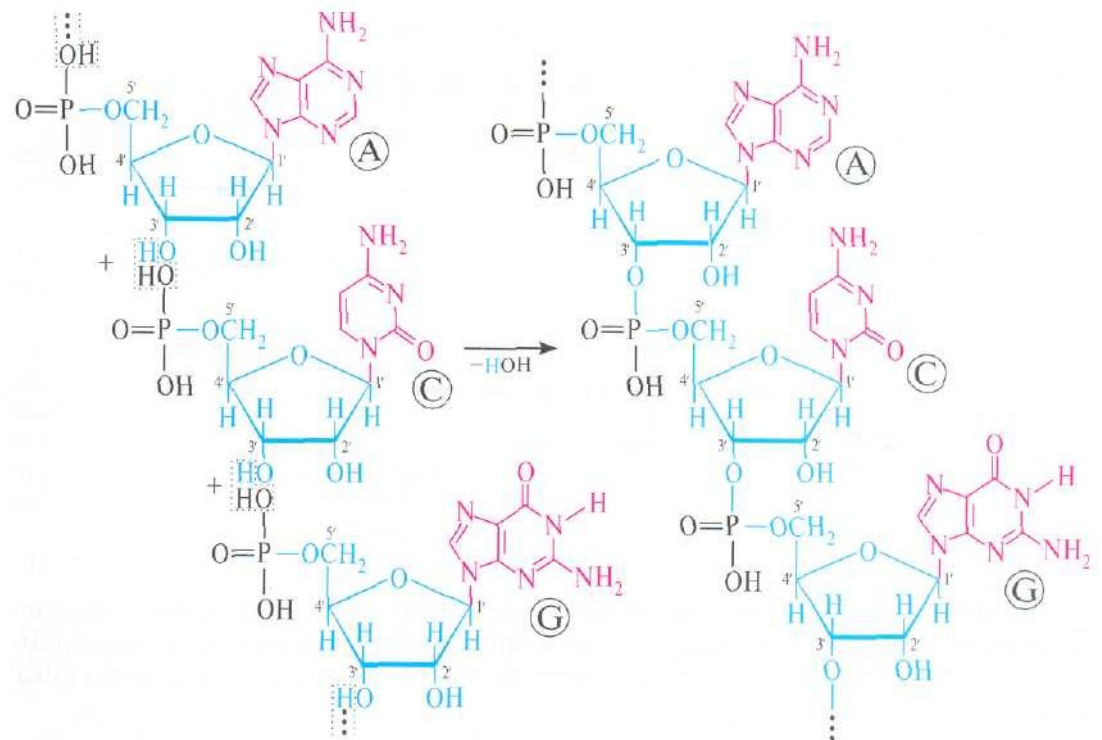
Назви нуклеотидів як монофосфатів	Назви нуклеотидів як кислот
Аденозин-5'-монофосфат (АМФ)	5'-Аденілова кислота
Гуанозин-5'-монофосфат (ГМФ)	5'-Гуанілова кислота
Цитидин-5'-монофосфат (ЦМФ)	5'-Цитидилова кислота
Уридин-5'-монофосфат (УМФ)	5'-Уриділова кислота
Дезоксиаденозин-5'-монофосфат (ДАМФ)	Дезоксиаденілова кислота
Дезоксигуанозин-5'-монофосфат (ДГМФ)	Дезоксигуанілова кислота
Дезоксицитидин-5'-монофосфат (ДЦМФ)	Дезоксицитидилова кислота
Тимідин-5'-монофосфат (ТМФ)	Тиміділова кислота



При гідролізі нуклеїнових кислот поряд з нуклеозид-5'-фосфатами утворюються також нуклеозид-3'-фосфати.

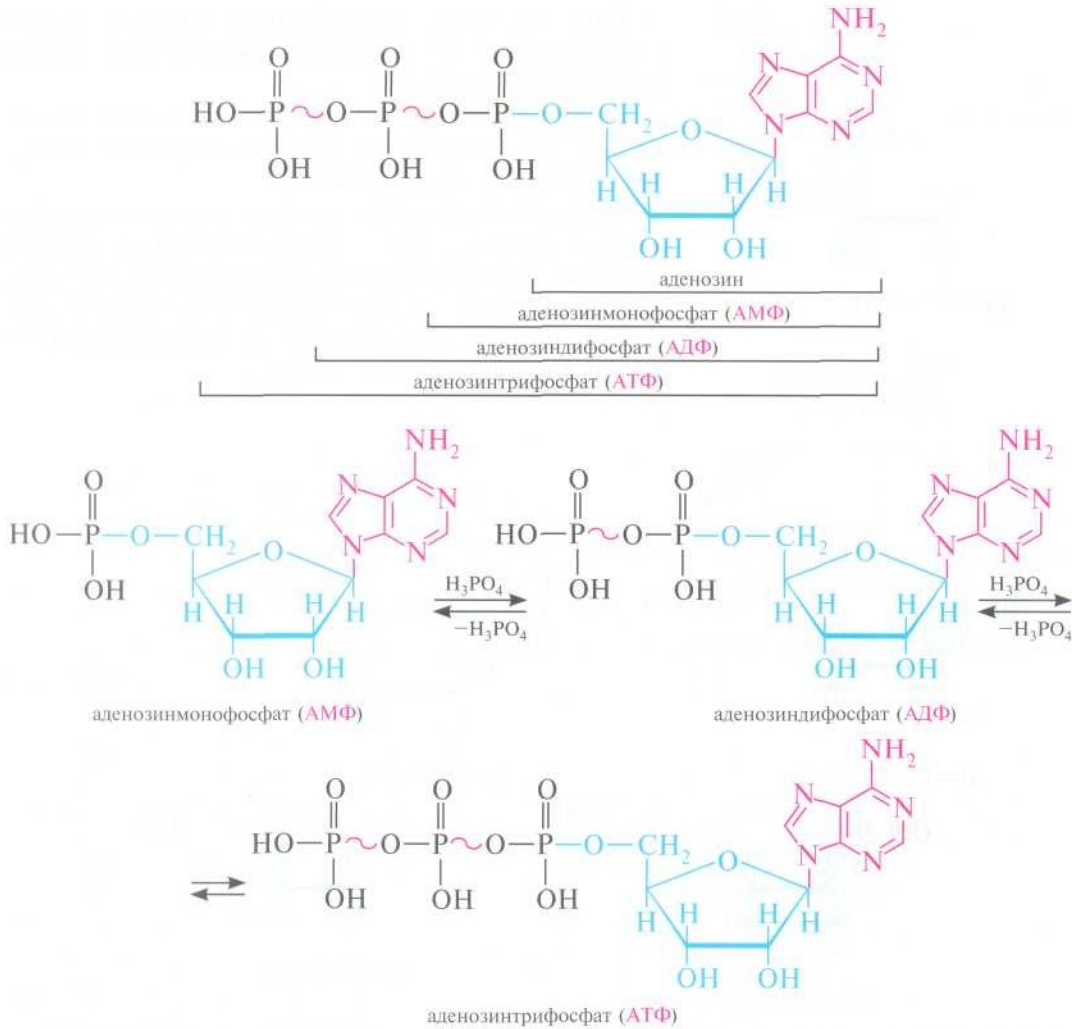
Положення залишку фосфатної кислоти визначається місцем розриву *фосфодіестерового зв'язку* між сусідніми нуклеотидами.

Нуклеїнові кислоти є продуктами полімеризації мононуклеотидів. Нуклеотиди зв'язуються в довгі ланцюги за допомогою фосфодіестерових зв'язків, які утворюються за участі гідроксилу при С-3' попередньої нуклеотидної ланки і гідроксилу при С-5' наступної нуклеотидної ланки:



Мононуклеотиди, динуклеотиди та їх похідні присутні в клітинах також у вільному вигляді і відіграють важливу роль в обміні речовин. У всіх тканинах організму, поряд з нуклеозидмонофосфатами, містяться ди- і трифосфати нуклеозидів.

Особливо широко відомі аденозин-5'-фосфат (АМФ), аденозин-5'-дифосфат (АДФ) і аденозин-5'-трифосфат (АТФ). Ці нуклеотиди здатні взаємоперетворюватися шляхом фосфорилування (приєднання одного або двох залишків фосфатної кислоти до АМФ) або дефосфорилування (відщеплення одного або двох залишків фосфатної кислоти від АТФ). При дефосфорилуванні виділяється значна кількість енергії, яка використовується в організмі для перебігу тих чи інших біологічних процесів, наприклад у біосинтезі білка.



Зв'язок  $O \sim P$  між залишками фосфатної кислоти в молекулах нуклеозидполіфосфатів є *макроергічним зв'язком*<sup>1</sup>, при розриві якої виділяється значна кількість енергії. Тому АТФ у багатьох біохімічних процесах виконує роль постачальника енергії.

### 36.2. РИБОНУКЛЕЇНОВІ (РНК) І ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВІ (ДНК) КИСЛОТИ

Нуклеїнові кислоти — це високомолекулярні гетерополімери, які складаються з залишків фосфатної кислоти і рибози або дезоксирибози, що чергуються, сполучених з гетероциклічними основами, які виступають у полімерному ланцюзі як «бокові групи» (рис. 36.1).

<sup>1</sup> Макроергічними прийнято вважати ті зв'язки, при розриві яких виділяється не менше 20 кДж/моль енергії.

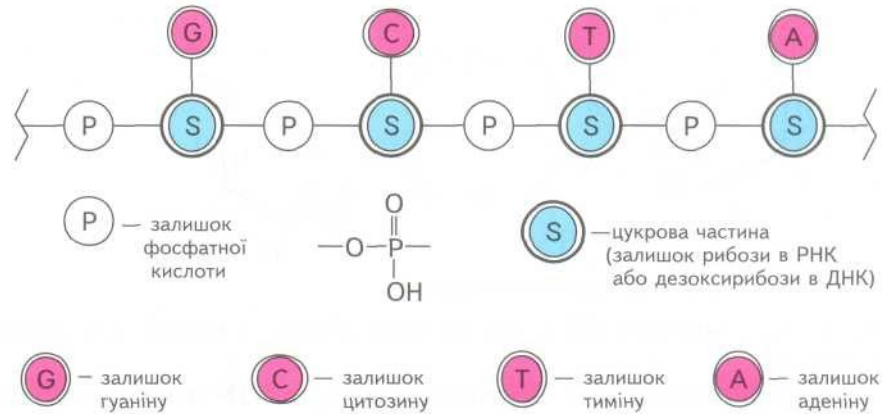


Рис. 36.1. Схема ділянки полінуклеотидного ланцюга молекули нуклеїнової кислоти

*Певна послідовність нуклеотидних ланок у полінуклеотидного ланцюга називається первинною структурою нуклеїнових кислот.*

*Просторова орієнтація полінуклеотидних ланцюгів у молекулі називається вторинною структурою нуклеїнових кислот.*

Уперше вторинну структуру ДНК у вигляді моделі з подвійною спіраллю (рис. 36.2) описали американський біохімік Джеймс Уотсон і англійський біохімік Френсіс Крік (1953).

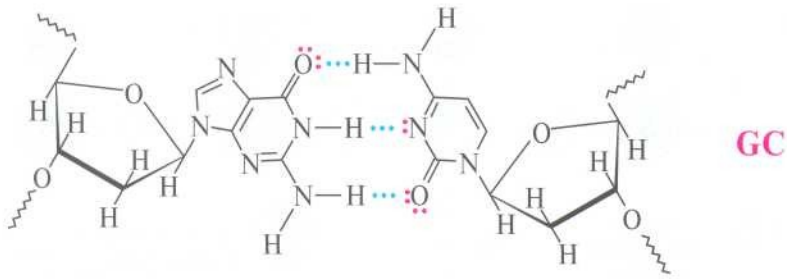
Узагальнивши роботи Лайнуса Полінга, Олександра Тодда, Ервіна Чаргаффа, Моріса Уїлкінса та інших, вони дійшли висновку, що молекула ДНК має вигляд двох паралельних правозакручених спіралей (подвійна спіраль), фіксованих між собою вандерваальсовими силами притягання, що діють уздовж спіралі між ядрами гетероциклічних основ (міжплощинна вертикальна взаємодія). Крім того, вторинна структура стабілізується водневими зв'язками між залишками гетероциклічних основ двопаралельних спіралей.

У моделі Уотсона і Кріка діаметр спіралі 1,8–2,0 нм. Кожен виток спіралі містить 10 пар основ. Крок спіралі дорівнює 3,4 нм.

Відстань між площинами основ по вертикалі становить 0,34 нм. Полінуклеотидні ланцюги подвійної спіралі розташовані в протилежному напрямі. На одній нитці подвійної спіралі фосфодіестерові зв'язки утворені за типом 5'–3', а на другій — навпаки, за типом 3'–5'.

Між піримідиновими та пуриновими основами паралельних ниток подвійної спіралі ДНК утворюються водневі зв'язки: аденін утворює зв'язок з тиміном, а гуанін — із цитозином. Тому їх називають *комплементарними парами* (АТ і GC):





Пара основ гуанін-цитозин

У комплементарній парі GC є три водневі зв'язки, а в комплементарній парі AT — тільки два.

РНК є одинарною спіраллю. Вторинна структура РНК має відносно невелику масу.

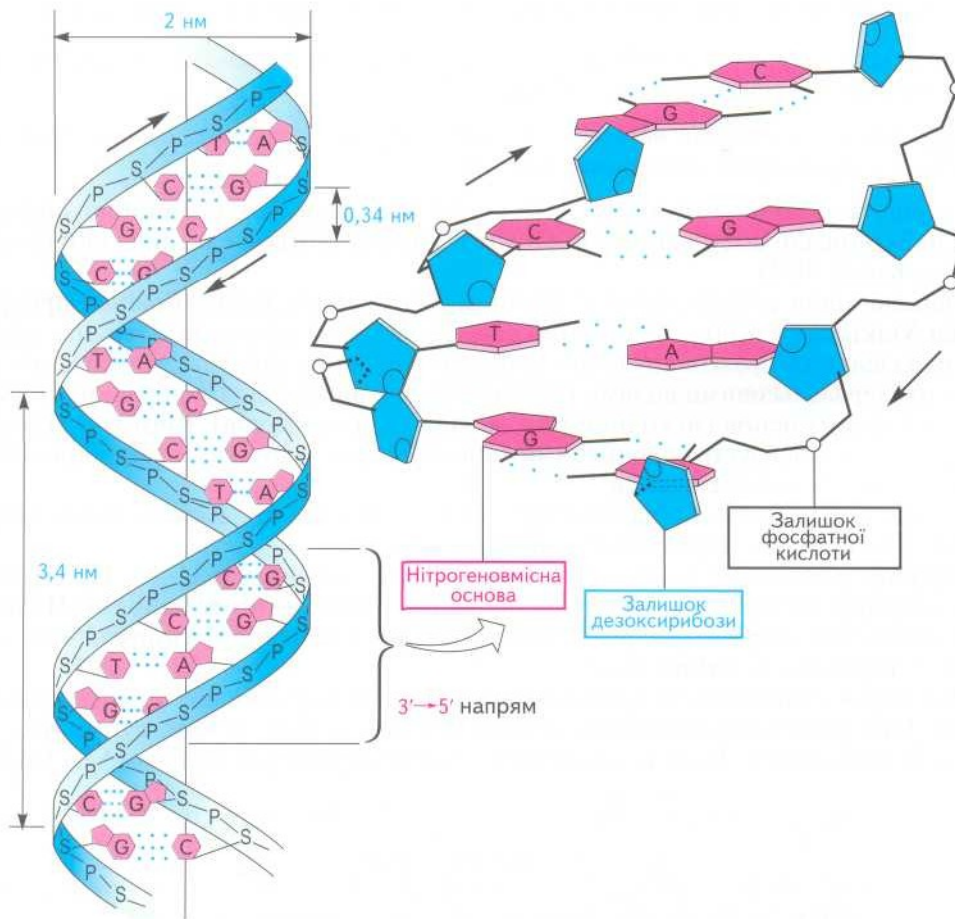
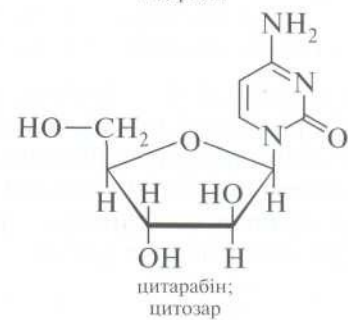
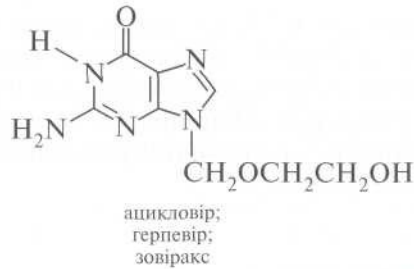
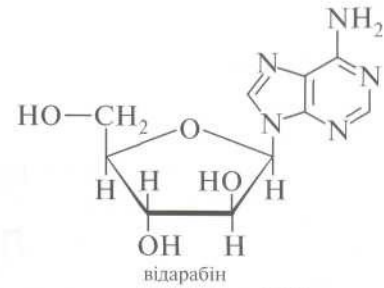
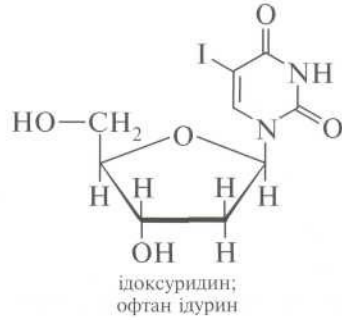


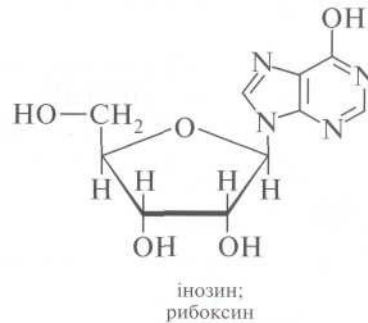
Рис. 36.2. Схема подвійної спіралі ДНК

Відомі три типи РНК: матрична, або інформаційна, РНК (мРНК), рибосомальна РНК (рРНК) і транспортна РНК (тРНК).

На основі нуклеозидів піримідину і пурину створено ряд відомих фармацевтичних препаратів противірусної (ідоксуридин, відарабін, ацикловір), протипухлинної (цитарабін) та інших видів дії.



*Інозин (рибоксин)* — попередник АТФ. Відіграє важливу роль в обмінних процесах. Стимулює синтез нуклеотидів.



## Глава 37

### ЛІПІДИ

*Ліпіди, або жироподібні речовини,— велика група природних органічних сполук, переважно похідних вищих аліфатичних кислот і спиртів.*

Ліпіди (від грец. *λίπος* — жир) містяться в усіх клітинах живих організмів і беруть участь у різноманітних фізіологічних та біохімічних процесах. Вміст жиру в нервовій тканині особливо високий. Знання хімії ліпідів потрібні для розуміння багатьох проблем сучасної медицини (атеросклероз, ожиріння і т. ін.). Проте всі ліпіди мають загальну особливість — розчинність у неполярних розчинниках (етері, хлороформі, вуглеводнях тощо).

#### 37.1. КЛАСИФІКАЦІЯ

Ліпіди поділяють на *омілювані* та *неомілювані* залежно від продуктів їх гідролізу:



Омілювані ліпіди поділяють на *прості ліпіди*, гідроліз яких приводить до утворення суміші тільки спиртів і карбонових кислот (*жири* та *воски*), і *складні ліпіди*, що утворюють при гідролізі, крім спиртів і карбонових кислот, також фосфатну кислоту, моно- або олісахариди (*фосфоліпіди* та *гліколіпіди*). До неомілюваних ліпідів належать не здатні до гідролізу *ізопреноїди* та *простагландини*.

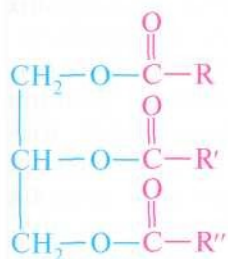


## 37.2. ОМИЛЮВАНІ ЛІПІДИ

## 37.2.1. ПРОСТІ ЛІПІДИ

## ЖИРИ

Жири є естерами гліцерину і вищих аліфатичних кислот, тобто **триацилгліцеридами**, або **тригліцеридами**.



Загальна формула жирів

Пріоритет у встановленні будови жирів належить французьким хімікам Мішелью Ежену Шеврелю, який 1817 року з'ясував склад і структуру деяких тригліцеридів, і П'єру Ежену Марселену Бертло, котрий довів у 1854-му будову жирів шляхом естерифікації гліцерину вищими жирними кислотами.

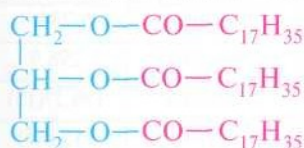
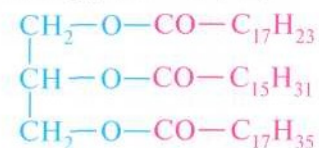
Триацилгліцерини бувають *простими* і *змішаними*: прості включають залишки однакових кислот, змішані — різних. Природні жири — це переважно змішані триацилгліцерини.

За консистенцію жири можуть бути твердими і рідкими. Тверді жири містять переважно залишки насичених вищих жирних кислот. До складу рідких жирів, що зазвичай називають *маслами* або *олями*, входять здебільшого залишки ненасичених кислот. Жири тваринного походження, як правило, — тверді речовини, рослинні жири — рідкі. Виняток становить риб'ячий жир, що є рідиною, і масло какао — тверда речовина (за звичайних умов). У молекулах як рослинних, так і тваринних жирів (за винятком свинячого) найчастіше залишки ненасичених кислот займають положення 2.

До складу жирів людського організму найчастіше входять залишки насичених (стеаринова, пальмітинова) і ненасичених (арахідонова, олеїнова, лінолева і ліноленова) вищих жирних кислот. Насичені жирні кислоти надходять в організм з їжею, а також утворюються шляхом біосинтезу. Олеїнова, лінолева, ліноленова та арахідонова кислоти не утворюються в організмі людини; вони надходять лише з їжею, тому їх називають *незамінними*.

Тривіальні назви, структурні формули та деякі фізичні константи біологічно важливих жирних кислот, виділених із жирів у процесі гідролізу, наведені в табл. 37.1.

**Номенклатура та ізомерія жирів.** За *систематичною номенклатурою IUPAC* родоначальною структурою в молекулі жиру є гліцерин. Ацильні залишки жирних кислот перелічують на початку назви за алфавітним порядком, якщо необхідно, уживають множинні префікси *ди-* (*di-*) і *три-*. *Тривіальні назви* жирів утворюють із префіксів, побудованих з назв відповідних жирних кислот шляхом вилучення частини назви кислоти *-инова* (*-їнова*) *кислота* та додавання суфікса *-ин* (*-їн*):

тристеароїлгліцерин;  
тристеарин2-олеїл-1,3-дистеароїлгліцерин;  
2-олеодистеарин1-лауроїл-2-пальмітоїл-3-стеароїл-  
гліцерин;  
1-лауро-2-пальмітостеарин



**Мішель Ежен ШЕВРЕЛЬ**  
(1786—1889)

Французький хімік. Основні наукові дослідження присвячені хімії жирів. Разом з А. Браконно установив (1817), що більшість жирів складається зі стеарину та олеїну. Виділив стеаринову, олеїнову, пальмітинову кислоти, холестерол (1815). Отримав (1825) разом з Ж. Л. Гей-Люссаком патент на виробництво стеаринових свічок, що стало початком нової ери в історії освітлення. Повторно відкрив (1813) і назвав гліцерином «солодкий початок жирів». Виділив цукор із сечі хворих на діабет і довів його ідентичність виноградному цукру.

Ізомерія жирів пов'язана в основному з різним взаємним розташуванням ацильних залишків у структурі триацилгліцерину (*структурна ізомерія*).

Молекули змішаних тригліцеридів, що містять асиметричний атом Карбону, існують у вигляді двох оптичних ізомерів. Для жирів, молекули яких містять залишки ненасичених кислот, характерна геометрична ізомерія.

**Добування жирів.** Для синтезу триацилгліцеринів придатна більшість реакцій О-ацилювання спиртів (естерифікація, взаємодія натрій гліцератів із хлорангідрідами кислот і т. ін.), проте синтетичні способи добування жирів із гліцерину не мають промислового значення через доступність різноманітної природної сировини. До основних методів виділення жирів та олій з попередньо здрібнених тканин рослин і тварин належать: витоплювання, пресування та екстракція органічними розчинниками (бензин, трихлоретилен тощо).

**Фізичні властивості жирів.** Фізичні властивості жирів визначаються будовою жирних кислот, які утворюють їх молекули. Так, температури плавлення жирів, що містять залишки ненасичених кислот, значно нижчі, ніж у насичених жирів з тою ж кількістю атомів Карбону. Зі збільшенням довжини

Таблиця 37.1

Властивості вищих жирних кислот

Формула	Назва кислоти		Температура, °C	
	тривіальна	систематична	плавлення	кипіння*
<i>Насичені кислоти</i>				
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капронова	Гексанова	-3,4	205—207
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Каприлова	Октанова	16—16,7	237—239,7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Капринова	Деканова	31—31,6	266,4—270
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	Ундецилова	Ундеканова	28—30,5	284
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауринова	Додеканова	43,6—44,5	298,9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Міристинова	Тетрадеканова	53,5—54,4	196,5 (15)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмітинова	Гексадеканова	62,5—64,0	215 (15)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	Маргарінова	Гептадеканова	60,0	277 (100)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеаринова	Октадеканова	69,2—69,9	232 (15)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Арахінова	Ейкозанова	75,3 з розкл.	328

Закінчення табл. 37.1

Формула	Назва кислоти		Температура, °С	
	тривіальна	систематична	плавлення	кипіння*
<i>Ненасичені кислоти</i>				
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Олейнова**	<i>цис</i> -9-Октадецена	13,4–16,3 (поліморфізм)	232 (15)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Елаїдинова	<i>транс</i> -9-Октадецена	43,7–46,5	234 (15)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Лінолева**	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12-Октадекадієнова	від –5 до –5,2	230–233 (15)
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Ліноленова**	<i>цис</i> -9- <i>цис</i> -12- <i>цис</i> -15-Октадекатриєнова	від –11 до –12,8	230–232 (17)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ // \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_3\text{COOH} \end{array}$	Арахідонова**	<i>цис</i> -5- <i>цис</i> -8- <i>цис</i> -11- <i>цис</i> -14-Ейкозатетраєнова	–49,5	—

\* Температура кипіння окремих представників ВЖК наведена при вказаному (у дужках) тиску, МПа.

\*\* Незамінні ВЖК.

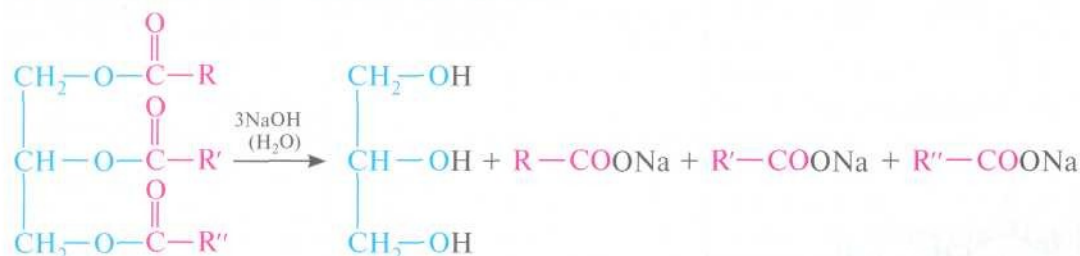
вуглецевих ланцюгів жирних кислот температури плавлення жирів підвищуються. Оскільки природні жири є сумішами триацилгліцеринів, вони не мають чітких температур плавлення. Більшість жирів плавиться при температурі 22–55°C.

Жири легко розчинні у вуглеводнях та їх хлоропохідних, етерах, кетонах, малорозчинні в етиловому спирті (виняток становить рицинова олія, розчинна в етанолі), нерозчинні у воді, однак у присутності *поверхнево-активних речовин (ПАВ)*, названих *емульгаторами*, жири утворюють високодисперсні гетерогенні системи типу емульсій. Зокрема, емульгуюча дія білків надає стабільності емульсії молочного жиру у воді — молоку.

**Хімічні властивості жирів.** Як і всі естери, жири здатні піддаватися гідролізу. При наявності в молекулі тригліцериду залишків ненасичених кислот він виявляє і властивості алкенів.

**Гідроліз жирів. Мила. Детергенти.** Унаслідок взаємодії жирів з водними розчинами гідроксидів лужних металів утворюється суміш гліцерину і натрієвих (калієвих) солей вищих жирних кислот.

*Солі вищих жирних кислот називають милами, а реакцію лужного гідролізу жирів, при якій утворюються мила, — омиленням<sup>1</sup>:*



Лужний гідроліз жирів прискорюється при заміні водного середовища на водно-спиртове. Луг діє як реагент, так і емульгатор жирів, збільшуючи поверхню зіткнення жирової фази з гідролізуючим середовищем; спирт знижує в'язкість реакційного середовища. При температурі 200–225°C і тиску 2–2,5 МПа гідроліз жирів проходить і без додавання луку. У промисловості гідроліз жирів проводять шляхом їх нагрівання при звичайному тиску з водою в присутності сульфокислот як емульгаторів і каталізаторів (каталізатор Твітчела та контакт Петрова).

Реакцію гідролізу жирів використовують в аналітичній практиці при встановленні якості жиру. З цією метою визначають так зване **число омилення**, яке характеризує загальний вміст вільних і зв'язаних у тригліцериди жирних кислот.

**Число омилення** — кількість міліграмів KOH, яка витрачається при гідролізі 1 г жиру. Величина числа омилення залежить від відносної молекулярної маси жирних кислот, залишки яких входять до складу жиру.

Слід зазначити, що жири містять як домішку деяку кількість вільних карбонових кислот. Про **кількісний вміст цих кислот дозволяє судити кислотне число (число нейтралізації)**, що визначається як кількість міліграмів KOH, необхідна для нейтралізації 1 г жиру.

Різниця між числом омилення і кислотним числом складає **естерове число**, що характеризує вміст залишків жирних кислот, естерно зв'язаних із залишками гліцерину.

<sup>1</sup> Термін «омилення» часто застосовують і до реакції гідролізу інших функціональних похідних кислот: естерів, амідів, нітринів тощо і навіть до реакції гідролізу галогенопохідних вуглеводнів.

Суміш твердих високомолекулярних жирних кислот, здебільшого стеаринової і пальмітинової, здобуту при гідролізі жирів у кислому та нейтральному середовищах, називають *стеарином*. Стеарин використовують разом з парафіном для виготовлення свічок.

Для одержання твердого мила виділену суміш вищих жирних кислот нейтралізують содою.

Якщо нейтралізацію суміші вищих жирних кислот проводять за допомогою поташу (калій карбонату), то утворюється калієве («зелене») мило, що відрізняється від натрієвого рідкою консистенцією.

При нейтралізації жирнокислотної суміші оксидами лужноземельних і перехідних металів (CaO, MgO, ZnO, PbO тощо) утворюються нерозчинні у воді так звані «металічні» мила, які використовуються як *медичні пластирі* (наприклад, простий свинцевий). Молекули мила містять у своїй структурі гідрофільний (той, що «тягнеться» до молекул води) карбоксилат-аніонний фрагмент і гідрофобний («уникаючий» контакту з водою) протяжний вуглецевий ланцюг. У результаті такої будови мила мають практично однакоvu здатність розчиняти як гідрофільні (вода, спирти і под.), так і ліпофільні (вуглеводні, естери тощо) речовини. Крім того, на відміну від молекул натрієвих і калієвих солей нижчих жирних кислот, молекули мила здатні до агрегації («злипання» одна з одною) з утворенням сферичних структур — *міцел*. У водному середовищі міцели мила мають будову, схематично зображену на рис. 37.1. У міцелі молекули мила зчеплені між собою вуглеводневими «хвостами», а до води повернуті полярними карбоксилатними групами. Через участь в утворенні множини міцел молекули мила не можуть рівномірно розподілятися серед молекул води, тобто мила не здатні до утворення справжніх водних розчинів.

На межі поділу водної і газової (повітряної) фаз молекули мила орієнтуються полярними кінцями «до води», а гідрофобними — «назовні» (рис. 37.2). При цьому вони зменшують поверхневий натяг води, тобто виявляють так звані *поверхнево-активні властивості*. Через наявність у молекулах карбоксилатних груп мила належать до *аніонних поверхнево-активних речовин* (аніонні ПАВ).

Зазначені властивості мил зумовлюють їх мийну дію. Вода, що містить мило, завдяки зменшенню свого поверхневого натягу, набуває здатності проникати в найтонші пори на поверхні, яку відмивають. За наявності на цій поверхні частинок речовин, які не змочуються водою (жирів, восків, нафтопродуктів тощо),



П'єр Ежен Марселен БЕРТЛО  
(БЕРТЕЛО)  
(1827—1907)

Французький хімік і державний діяч. Основні сфери наукових досліджень — органічна, аналітична, термо-, біохімія, історія хімії, педагогіка, лінгвістика. Один з основоположників синтетичного напрямку в органічній хімії. Уперше синтезував (1851) нафтаден, бензен і фенол у результаті пірогенетичного розкладання кисневмісних речовин, а також (1854) аналоги стеарину, пальмітину, олеїну та інших жирів. На основі кислотної гідратації етилену здійснив синтез (1854) етилового спирту, який раніше одержували лише бродінням цукристих речовин. Запропонував (1867) метод відновлення органічних речовин з використанням йодистого водню. Увів поняття про ендотермічні й екзотермічні реакції. Досліджував кінетику утворення і розщеплення естерів. Один з перших творців теорії вибухових процесів.



Рис. 37.1. Будова міцели мила у воді

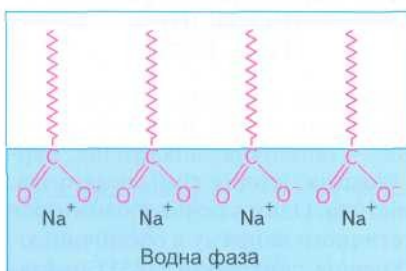


Рис. 37.2. Орієнтація молекул мила на межі розділу водного і повітряного середовищ

молекули мила зчеплюються з гідрофобними частинками забруднень своїми вуглеводневими «хвостами», утворюючи навколо таких частинок щільну ізолювальну плівку (рис. 37.3), уклинюють між забруднювальною частинкою і очищеною поверхнею і нарешті відривають цю частинку, переводячи її в завислий стан у товщі водного середовища.

Аналогічний механізм має процес солюбілізації нерозчинних у воді органічних (у тому числі лікарських) речовин.

Більш широке використання мил як мийних засобів обмежене тим, що в «твердій» воді (з підвищеним вмістом іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ) мила утворюють нерозчинні солі Кальцію і Магнію, які осаджуються у вигляді пластівців і забруднюють поверхні, що відмиваються. На утворення цих солей витрачається значна кількість мила. Як солі слабких кислот і сильних основ мила внаслідок гідролізу створюють лужне середовище у водних розчинах, яке зумовлює подразнюючу дію мил на слизові оболонки. Зазначені вади мил спричинили створення широкого асортименту більш дешевих і технологічних синтетичних замінників мил — *детергентів*.

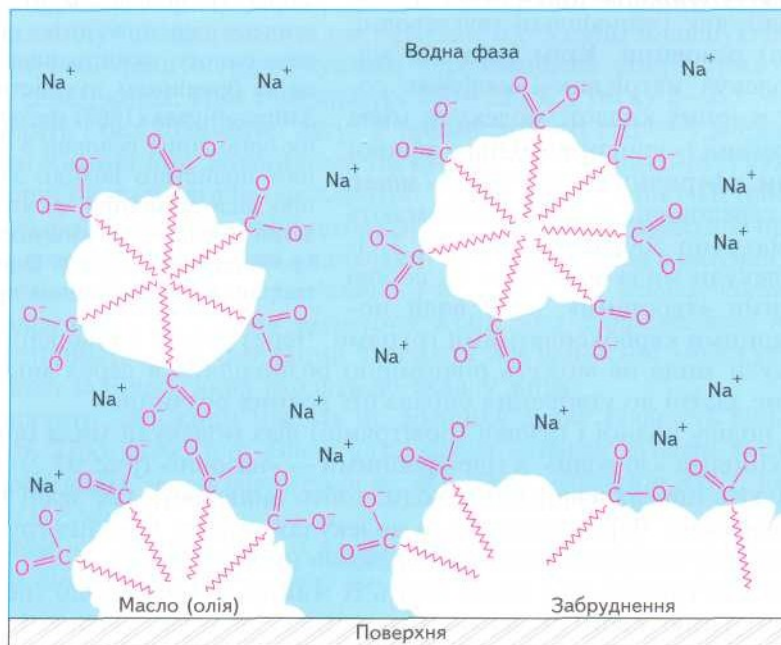
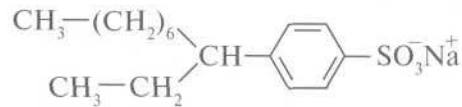


Рис. 37.3. Схема мийної дії мила

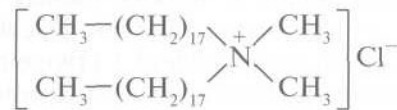
Детергенти, або *синтетичні мийні засоби*, як і мила, належать до ПАВ. Їх молекули також включають неполярний (гідрофобний) вуглеводневий фрагмент і полярну (гідрофільну) частину, презентовану аніоноідним або катіоноідним функціональним угрупованням, зв'язаним з іонами Натрію або мінеральної кислоти відповідно. Полярний кінець молекули детергенту може бути також утворений нейтральним залишком багатоатомного спирту або поліестеру. Залежно від будови полярної частини молекули синтетичні мийні засоби поділяють на *аніонні*, *катіонні* та *нейтральні*.

натрій *n*-(децил-3)бензенсульфонат

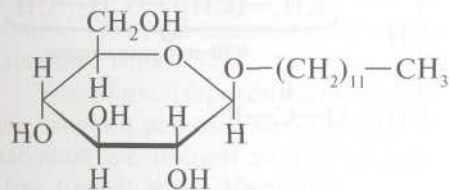
У молекулах аніонних детергентів як полярний фрагмент найчастіше міститься бензенсульфонатний залишок. неполярна частина молекули таких детергентів утворена довголанцюговим алкілом, як правило, вторинним і нерозгалуженої будови.

Детергенти з розгалуженими вуглеводневими ланцюжками неприйнятні в екологічному плані, оскільки в процесі очищення стічних вод вони не розкладаються мікроорганізмами, що приводить до накопичення синтетичних мийних речовин у природних водоймах у згубних для їх мешканців концентраціях.

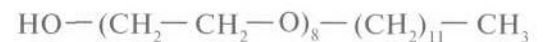
До катіонних детергентів належать насамперед четвертинні амонієві солі, наприклад *N,N*-диметил-*N,N*-діоктадециламоній хлорид.

*N,N*-диметил-*N,N*-діоктадециламоній хлорид

Прикладами нейтральних (неіоногенних) детергентів можуть слугувати такі сполуки:



β-додещилглюкозид

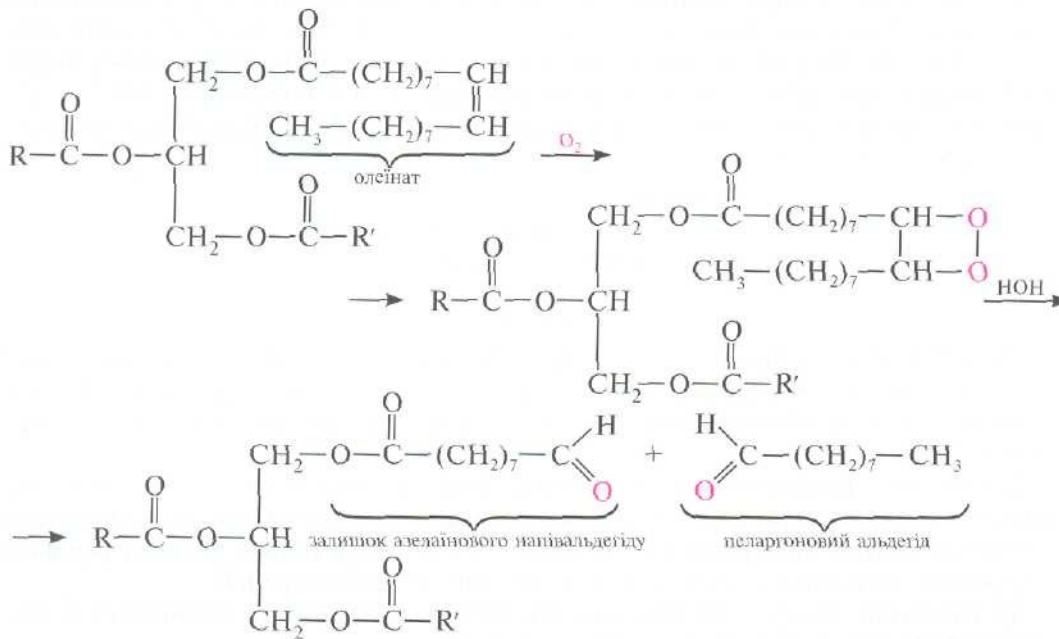


O-додещилоктаетиленгліколь

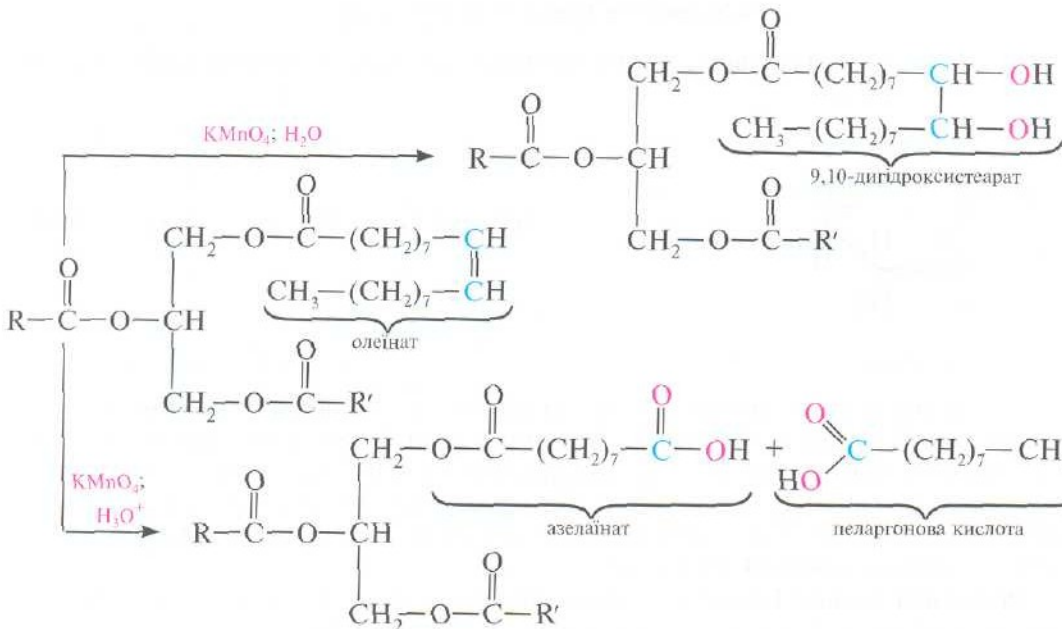
На відміну від мил, синтетичні мийні засоби не утворюють нерозчинних солей з катіонами Кальцію та Магнію, а їх водні розчини мають нейтральну реакцію, оскільки детергенти є або солями сильних кислот і сильних основ, або не містять груп, здатних гідролізуватися за звичайних умов. Важливою перевагою детергентів перед милами є і те, що їх виробництво не потребує використання як сировини жирів — цінних харчових продуктів.

**Окиснення жирів.** Причиною легкої окиснюваності жирів киснем повітря є наявність подвійних зв'язків у молекулах, що приводить до «гіркнення» жирів. При

їх окисненні утворюються альдегіди з короткими вуглецевими ланцюгами, які зумовлюють неприємний запах і смак «згірклих» жирів.



Окиснення ненасичених жирів у м'яких умовах (водним розчином калій перманганату) приводить до утворення гліколів. Наслідком окиснення за більш жорстких умов є розрив вуглецевого скелета з утворенням залишків відповідних карбонових кислот з коротшими вуглецевими ланцюгами.

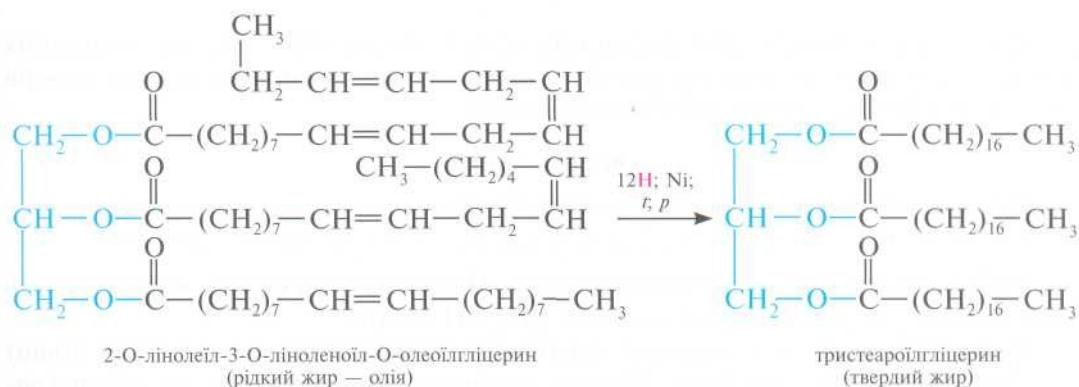




При окисненні жирів, у складі яких переважають залишки насичених жирних кислот, характерне утворення кетонів.

**Гідрогенізація жирів.** Гідрогенізації піддаються рослинні олії і жири, які добувають з морських тварин (китовий жир тощо).

В основу процесу покладено реакцію приєднання водню за місцем розриву подвійних зв'язків у залишках лінолевої, ліноленової, олеїнової та інших ненасичених кислот у присутності нікелевого або платинового каталізаторів при температурі 190–220 °С і тиску 0,2–2,0 МПа (каталітичне гідрування).



Завдяки насиченню вуглець-вуглецевих зв'язків воднем, а також унаслідок ізомеризації залишків олеїнової кислоти (*цис*-ізомер, т. пл. 13,4 і 16,3 °С) в елаїдинову (*транс*-ізомер, т. пл. 51,5 °С) під дією нікелевого каталізатора (*елаїдування*), рослинні олії перетворюються у тверді жири.

Промислові жири, здобуті гідрогенізацією рослинних олій, а також жирів, одержаних з морської фауни, називають *саломасами*. Харчові саломаси (т. пл. 31–33 °С) використовують у виробництві кондитерських, кулінарних жирів і маргарину. Маргарин — харчовий жир, який є сумішшю гідрогенованих жирів рослинного і тваринного походження з додаванням вершків, смакових речовин і запашників (діацетилу  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , ацетоїну  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  тощо). Технічні саломаси (т. пл. 39–49 °С) — сировина для виробництва мила, стеарину тощо.

Унаслідок гідрогенізації жирів змінюються не тільки їх фізичні властивості, але завдяки різкому зменшенню кількості подвійних зв'язків у їх молекулах вони набувають стійкості до дії окисників, зокрема кисню повітря, тобто до гіркнення. При цьому вони зберігають високу поживність, характерну для кращих сортів тваринних і рослинних жирів, але на відміну від тваринних жирів продукти гідрогенізації рослинних олій не містять домішки холестеролу, надлишок якого в організмі приводить до атеросклерозу. *Кількість грамів водню, необхідна для гідрування 10 кг жиру, є аналітичною характеристикою (число гідрування), яка свідчить про міру ненасиченості жиру.*

**Приєднання галогенів.** Реакція приєднання галогенів за місцем розриву подвійних зв'язків у ряду жирів має велике аналітичне значення. Знебарвлення бромної води вказує на вміст залишків ненасичених кислот у молекулі досліджуваного тригліцериду. *Кількість грамів йоду, що приєднується до 100 г жиру, названа йодним числом, характеризує міру ненасиченості жирів.*



$m = 30$  і  $32$ . Карнаубський віск застосовують як компонент полірувальних паст, при виробленні шкіри, у виробництві копіювального паперу.

**Бджолиний віск** містить 72% естерів вищих жирних кислот і вищих спиртів (33% мірицилпальмітату  $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ ), до 13,5% вільних кислот і 12–12,5% вуглеводнів. Температура плавлення бджолиного воску 62–70°C. Добувають його з бджолиних стільників, використовують для виготовлення штучної вошини, як компонент для полірувальних паст і мазей, косметичних препаратів і т. ін.

**Твіни** — синтетичні продукти, близькі за будовою до гліцеридів. Вони є *неповними етерами шестиатомного спирту сорбіту і поліетиленгліколю, в яких вільні гідроксильні групи в залишку сорбіту естерифіковані вищими жирними кислотами.*



### Альтернативне паливо

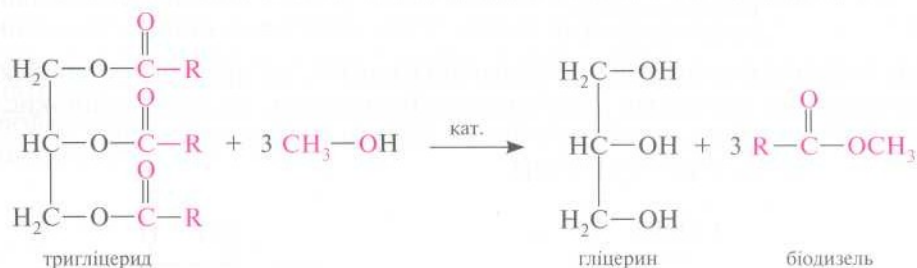
Виснаження нафтових запасів і ріст цін на енергоносії обумовили інтенсивний пошук альтернативних джерел енергії.

Одними з перспективних видів пального є біоетанол і біодизель.

**Біоетанол** можна виробляти з біомаси (рослинних і тваринних матеріалів). Він має високе октанове число. «Газоголь» (бензинова суміш, що містить 10% біоетанолу) вже набуває розповсюдження на американському континенті. Зокрема, у Бразилії використовується велика кількість етаноловмісного пального. Автомобіль не потребує спеціального переобладнання, хоча і відчувається деяке зниження потужності його двигуна. У багатьох країнах ЄС вміст етанолу в моторному пальному обмежується 5%.

**Біодизель** — паливо, отримане на основі жирів, частіше рослинного походження. Біодизель — не що інше, як естери карбонових кислот, що мають властивості пального матеріалу і одержані з жиру в результаті реакції переестерифікації.

Основна сировинна база пального — рослина ріпак (*Brassica napus* L.). Яскраво-жовті квітки цієї невибагливої рослини можна зустріти повсюди на полях Європи. Виділену ріпаківу олію піддають обробці метанолом у присутності основного каталізатора.



Вміст метилових естерів після проходження реакції переестерифікації має бути вище 96%.

Біодизель «біологічно нешкідливий»: мікроорганізми за 28 днів утилізують до 99% біодизеля, що потрапив у ґрунт або воду. При згорянні дає меншу кількість викидів вуглекислого газу в атмосферу порівняно з іншими видами пального. Є відносно безпечним паливом (точка займання перевищує 100°C).

Ринок біодизеля розвивається швидкими темпами.

## 37.2.2. СКЛАДНІ ЛІПІДИ

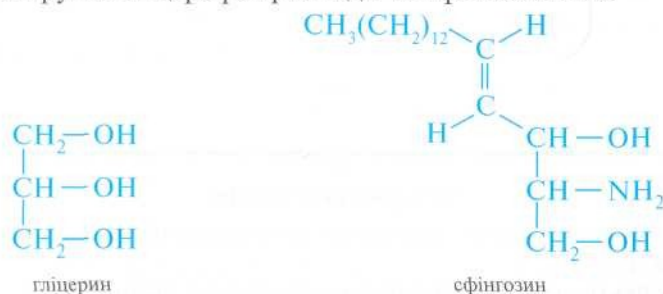
До складних ліпідів належать фосфоліпіди і гліколіпіди (див. с. 688).

## ФОСФОЛІПІДИ

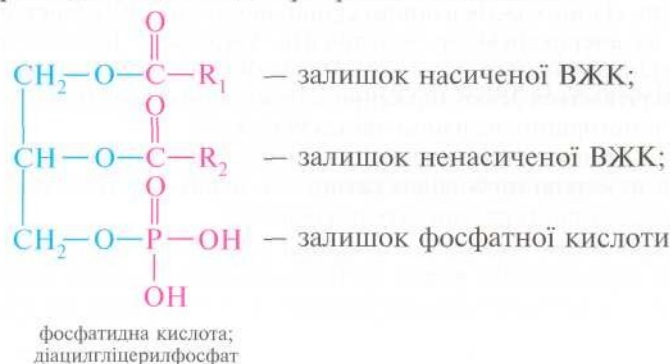
**Фосфоліпідами** називають фосфорильовані ліпіди.

Унаслідок гідролізу фосфоліпідів утворюються вищі жирні кислоти (ВЖК), спирт — гліцерин або сфінгозин, фосфатна кислота  $H_3PO_4$ , часто — нітрогеновмісні основи (аміноспирти — коламін, холін, амінокислота — серин) тощо.

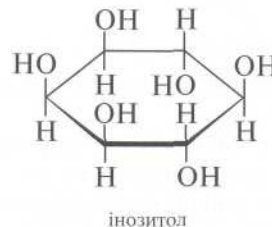
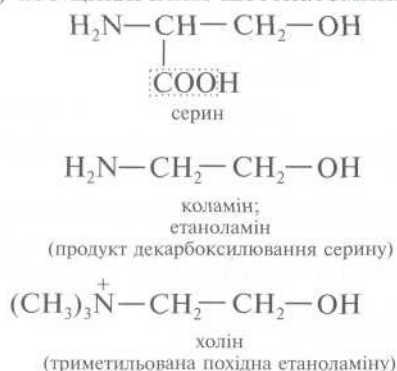
Фосфоліпіди залежно від природи спирту, що входить до складу молекули, поділяють на дві групи: гліцерофосфоліпіди та сфінгомеліни.



**Гліцерофосфоліпіди** — це похідні *фосфатидної кислоти*:



Одна з гідроксильних груп фосфатидних кислот, як правило, естерифікована нітрогеновмісною сполукою: аміноспиртом (коламіном, холіном), амінокислотою (серином) або циклічним шестиатомним спиртом інозитолом тощо.

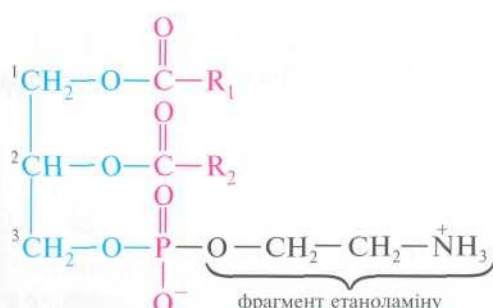




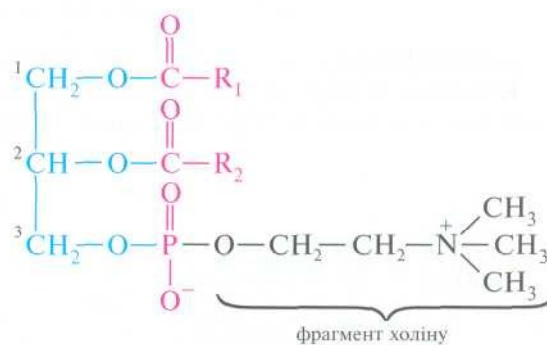
де  $R_1$ ,  $R_2$  — залишки ВЖК;  $R_3$  — залишок нітрогеновмісної сполуки (коламіну, холіну, серину) або інозиту.

У ряду гліцерофосфоліпідів виділяють фосфатидилетаноламіни (кефаліни), фосфатидилхоліни (лецитини), фосфатидилсерини, фосфатидилінозитоли тощо.

**Фосфатидилетаноламіни (кефаліни)**      **Фосфатидилхоліни (лецитини)**



3-фосфатидилетаноламін;  
кефалін

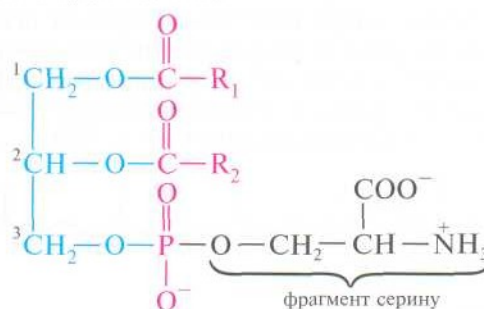


3-фосфатидилхолін;  
лецитин

Кефаліни та лецитини метаболічно зв'язані один з одним і є головними ліпідними компонентами клітин.

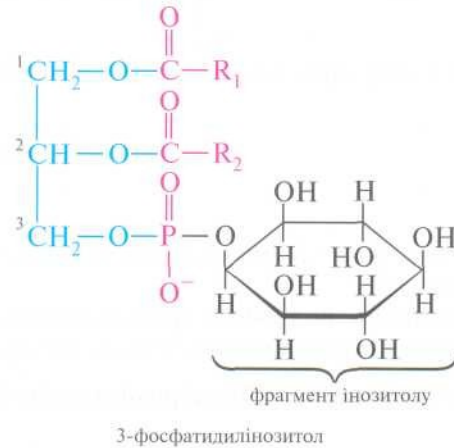
Дипальмітиллецитин знижує поверхневий натяг і тим самим перешкоджає злипанню внутрішніх поверхонь дихальних шляхів у легенях. Його відсутність у легенях недоношених немовлят призводить до розвитку синдрому дихальної недостатності.

**Фосфатидилсерини.** Слід зазначити, що були також виділені фосфоліпиди, які містять залишок треоніну (див. с. 662).



3-фосфатидилсерин

**Фосфатидилінозитолі.** Досить широко розповсюджені в природі. Виявлені у тварин, рослинах і мікроорганізмах. У тваринному організмі знайдені в мозку, печінці і легенях.



Гліцерофосфоліпіди є основним компонентом клітинних мембран (~ 40%).

Клітинна мембрана складається переважно з гліцерофосфоліпідів, побудованих у вигляді ліпідного бішару товщиною 5,0 нм (рис. 37.4).

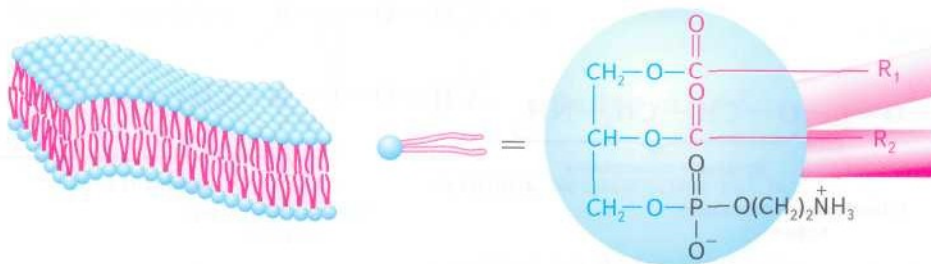


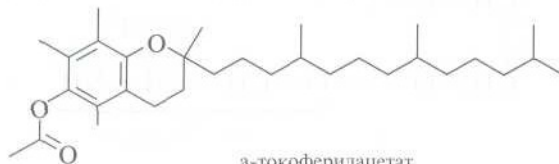
Рис. 37.4. Розташування гліцерофосфоліпідів у ліпідному бішарі клітинної мембрани

Гліцерофосфоліпіди, подібно до мил, мають довгий неполярний вуглеводневий ланцюг («хвіст») і полярну іонну фосфатидну групу («голову»). Неполярні групи орієнтовані до центра бішару, а полярні — на зовнішні сторони.



### Солнцезахисні засоби

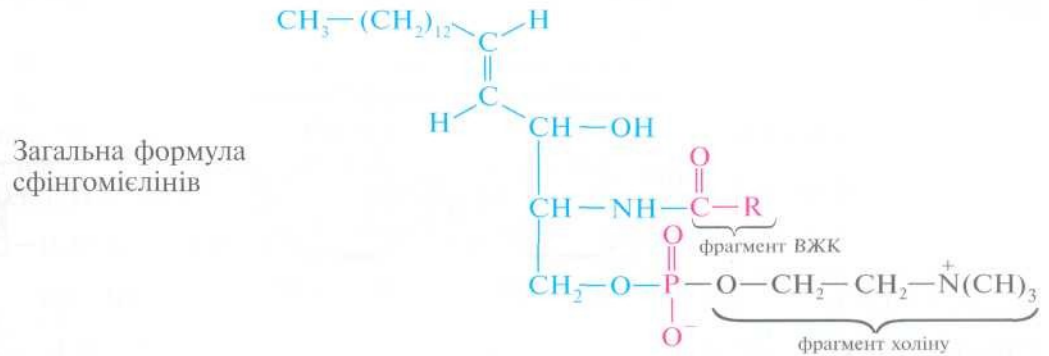
Небезпека виникнення раку шкіри пов'язана з впливом підвищених доз сонячного випромінювання. Промені, що досягли шкіри, викликають утворення реакційноздатних вільних радикалів, що незворотно ушкоджують мембрани клітин. Одним з інгредієнтів, що додаються в солнцезахисні засоби, є  $\alpha$ -токоферилацетат. Унаслідок гідролізу естеру утворюється фенол, що діє як «пастка радикалів» (див. с. 357).



Бішар — ефективний бар'єр для пропускання води, іонів та інших компонентів усередину і з клітин.

**Сфінгомієліни** — друга група фосфоліпідів. Унаслідок гідролізу сфінгомієлінів утворюються двохатомний ненасичений аміноспирт *сфінгозин*, *вища жирна кислота*, *фосфатна кислота* та *холін*.

N-Ацильований вищими жирними кислотами сфінгозин називають *церамідом*<sup>1</sup>.



Сфінгомієліни містяться в мембранах тваринних і рослинних клітин, нервової тканини, у тканині печінки, нирок та інших органів.

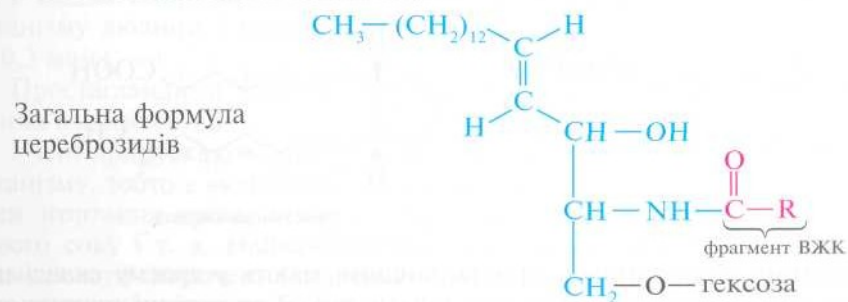
#### ГЛІКОЛІПІДИ

**Гліколіпідами** називають складні ліпіди, молекули яких складаються з ліпідного і вуглеводного фрагментів.

Гліколіпіди входять до складу клітинних мембран, деякі з них беруть участь у формуванні імунітету, у процесах міжклітинної адгезії і т. д. Гліколіпіди широко представлені в нервовій тканині, зокрема в тканині мозку. Вони локалізовані переважно на зовнішній поверхні плазматичної мембрани, де їх вуглеводні компоненти входять у число інших вуглеводів клітинної поверхні.

Залежно від природи вуглеводного залишку гліколіпіди поділяють на цереброзиди і гангліозиди. До складу цереброзидів уходить вуглевод гексоза, гангліозиди містять складний олігосахарид.

**Цереброзиди.** Особливо високий вміст цереброзидів у мембранах нервових клітин (мієліновій оболонці). Продуктами гідролізу цереброзидів є аміноспирт *сфінгозин*, *вища жирна кислота* (частіше — лігноцеринова, нервонова, церебронова) і *гексоза* (зазвичай *D*-галактоза).

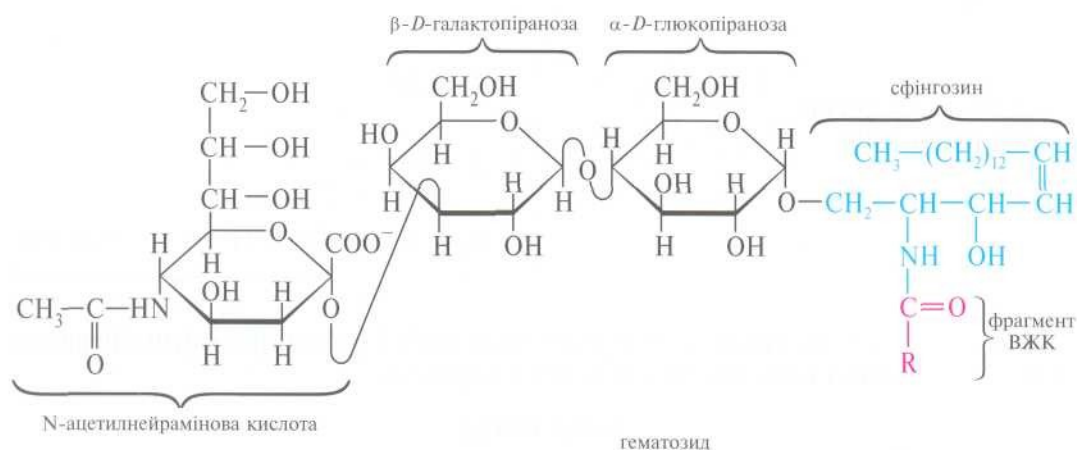


<sup>1</sup> Відкритий також у складі гліколіпідів.

**Гангліозиди**, на відміну від цереброзидів, містяться переважно в сірій речовині мозку і зосереджені в плазматичних мембранах нервових і гліальних клітин.

Продуктами гідролізу гангліозидів є аміноспирт *сфінгозин*, *ВЖК*, *D-глюкоза* та *D-галактоза*, а також похідні *аміноцукрів* (*N*-ацетилглюкозамін і *N*-ацетилнейрамінова кислота).

Один з найпростіших гангліозидів — *гематозид*, виділений зі строми еритроцитів:



### 37.3. НЕОМИЛЮВАНІ ЛІПІДИ

#### 37.3.1. ПРОСТАГЛАНДИНИ

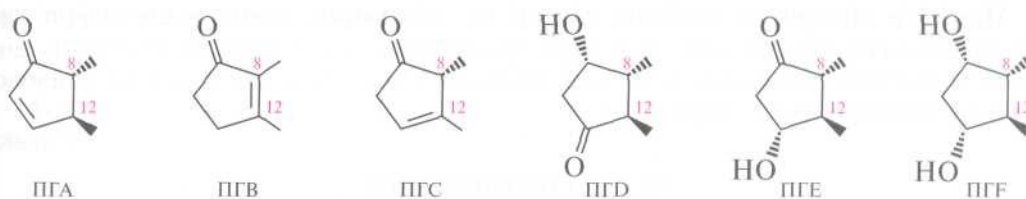
Дослідження простагландинів набули широкого розвитку з 1933 року, коли було виявлено фізіологічно активну речовину біогенного походження, що стимулює гладеньку мускулатуру та знижує кров'яний тиск. Згодом ця речовина була названа *простагландином* (ПГ), тому що тоді припускали, що вона утворюється в передміхуровій залозі (*glandula prostatica*). Структуру цього простагландину було встановлено 1962 року, а в 1968-му вперше вдалося його синтезувати. Нині відомо кілька десятків простагландинів. Усі вони містять карбоксильну групу і 20 атомів Карбону в молекулі, тобто їх можна розглядати як похідні ейкозанової кислоти.



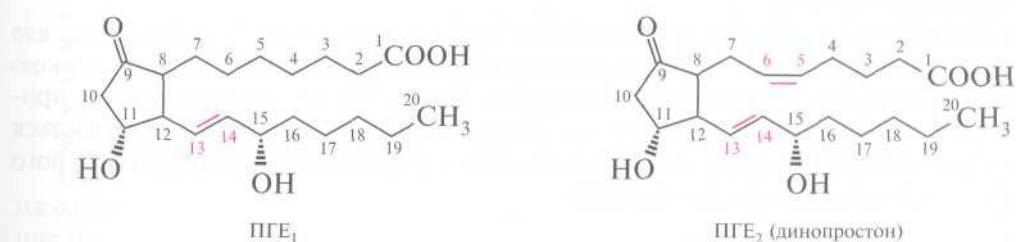
Проте, на відміну від останньої, простагландини мають у своєму складі циклопентанове кільце, а тому їх можна розглядати також як похідні простанової кислоти, що містять від одного до трьох подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків, одну або дві гідроксильні, а іноді — карбонільні групи.



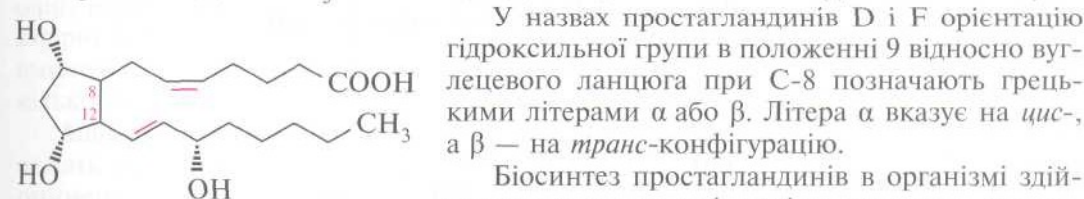
Залежно від наявності подвійних зв'язків і замісників у п'ятичленному циклі та бокових ланцюгах простагландини позначають буквами **A, B, C, D, E і F**.



За кількістю подвійних зв'язків у бокових ланцюгах кожна з указаних груп поділяється на серії, що позначаються індексами. Наприклад, простагландин ПГЕ, що містить подвійний зв'язок у *транс*-конфігурації (*транс*-С-13—С-14), позначається ПГЕ<sub>1</sub>; той, що має ще один подвійний зв'язок — (*цис*-С-5—С-6), — ПГЕ<sub>2</sub>:

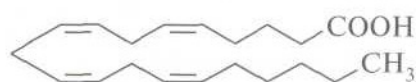


Простагландин ПГЕ<sub>3</sub> містить ще один подвійний зв'язок (*цис*-С-17—С-18).



У назвах простагландинів D і F орієнтацію гідроксильної групи в положенні 9 відносно вуглецевого ланцюга при С-8 позначають грецькими літерами  $\alpha$  або  $\beta$ . Літера  $\alpha$  вказує на *цис*-, а  $\beta$  — на *транс*-конфігурацію.

Біосинтез простагландинів в організмі здійснюється на основі поліненасичених жирних кислот і, насамперед, арахідонової:



арахідонова кислота

У надзвичайно малих концентраціях простагландини містяться в усіх клітинах організму людини і тварин, однак найбільша їх кількість знаходиться в спермі (~ 0,3 мг/г).

Простагландини мають цілу низку різноманітних фізіологічних і фармакологічних властивостей.

Учені припускають, що простагландини регулюють обмін речовин у клітинах організму, тобто є «клітинними гормонами». Відомо, що вони впливають на процеси згортання крові, знижують кров'яний тиск, пригнічують виділення шлункового соку і т. д. Найважливішою властивістю простагландинів є їх здатність стимулювати скорочення гладенької мускулатури. Найбільшу активність відмічено в простагландинів груп E, F і A.

Нині наведені ПГЕ<sub>2</sub> і ПГF<sub>2α</sub> (*динопростон*, *динопрост*) використовуються в медичній практиці як засоби для збудження і стимуляції родової діяльності.

Є відомості про можливість застосування простагландинів і як бронхолітичних, противиразкових та інших засобів.

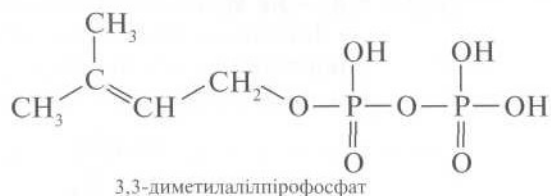
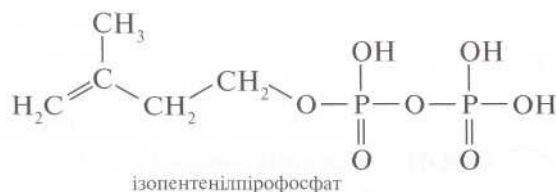
Механізм дії простагландинів донині не з'ясований, проте встановлено, що ряд протизапальних засобів гальмують біосинтез і ослаблюють фізіологічну дію простагландинів. З цим явищем пов'язують протизапальну дію ацетилсаліцилової кислоти, індометацину тощо.

### 37.3.2. ІЗОПРЕНОЇДИ

*Ізопреноїди* — це група природних сполук, які розглядаються як продукти перетворення ізопрену  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

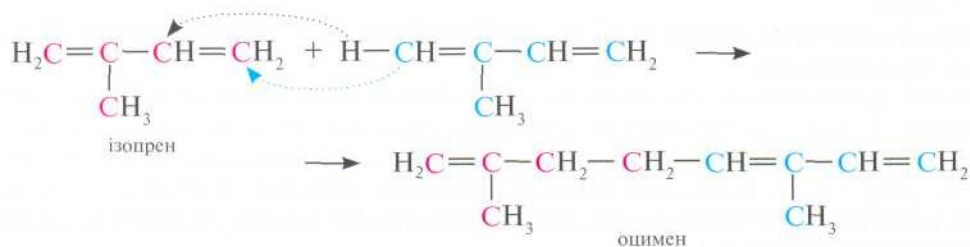
Структуру ізопреноїдів мають деякі лікарські засоби, вітаміни, гормони, ароматичні речовини тощо.

За хімічною класифікацією ізопреноїди належать до різних класів сполук, але виділені вони в одну групу за біогенетичною ознакою, оскільки спільною ланкою їх молекул виступає ізопреновий фрагмент. Проте біосинтез ізопреноїдів проходить не з вільного ізопрену, що є повністю здійсненим *in vitro*, а відбувається за участі розчинних фосфорильованих похідних — ізопентенилпірофосфату та його ізомеру — 3,3-диметилалілпірофосфату:



До ізопреноїдів належать *терпени*, *каротиноїди* і *стероїди*.

При вивченні терпенів встановлено, що їх молекули побудовані з фрагментів ізопрену, сполучених між собою за принципом «голова<sup>1</sup> до хвоста» (*ізопренове правило*, Леопольд Ружичка, 1921 р.):



<sup>1</sup> «Головою» прийнято називати частину молекули ізопрену з метильною групою.

Хоча це правило і не строге, тобто відомі так звані *нерегулярні ізопреноїди*, утворені за типом «голова до голови» або «хвіст до хвоста», воно допомогло з'ясувати будову багатьох терпенів і споріднених з ними сполук.

### ТЕРПЕНИ

Група терпенів включає *терпенові вуглеводні* та їх *оксигеновмісні похідні* (спирти, альдегіди та кетони), так звані *терпеноїди*.

*Терпеновими вуглеводнями* називають *ненасичені вуглеводні складу  $(C_5H_8)_n$* , де *n* *указує на кількість ізопренових фрагментів і звичайно коливається від 2 до 8*.

Ізопрен (*n* = 1) не прийнято вважати терпеном.

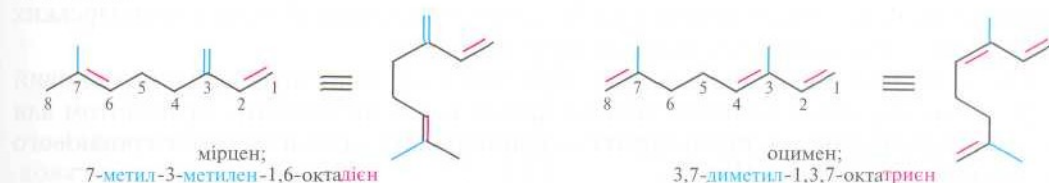
Класифікують терпени залежно від кількості ізопренових фрагментів:

- *монотерпени* (2 ізопренових фрагменти, *n* = 2);
- *сесквітерпени* (3 ізопренових фрагменти, *n* = 3);
- *дитерпени* (4 ізопренових фрагменти, *n* = 4);
- *тритерпени* (6 ізопренових фрагментів, *n* = 6);
- *тетратерпени* (8 ізопренових фрагментів, *n* = 8);
- *політерпени* (більше 8 ізопренових фрагментів, *n* > 8).

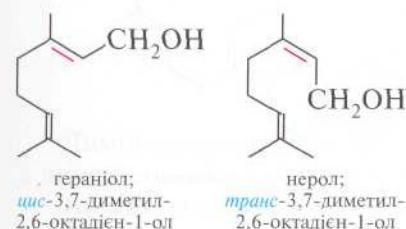
Окрім цього, за наявності або відсутності циклу в молекулі терпени поділяють на *аліфатичні* (ациклічні) і *циклічні*, причому самі *циклічні*, залежно від кількості циклів, підрозділяють на *моноциклічні*, *біциклічні* та *трициклічні*.

У природі терпени зустрічаються в складі *ефірних олій*. На відміну від жирних олій, ефірні олії леткі і повністю випаровуються, не залишаючи жирних плям. Ефірні олії — джерела запахів різних рослин. Так, аромат суниці обумовлений вмістом в ефірній олії близько 50 різних терпенів, причому деяких — у дуже малих кількостях.

**Ациклічні терпени<sup>1</sup>**. В основі вуглецевого скелета ряду ациклічних монотерпенів лежать структури ізомерних димерів ізопрену — мірцену та раніше згадуваного оцимену:



Мірцен міститься в ефірній олії лавра благородного і хмелю звичайного, а оцимен — в ефірній олії листя васильків справжніх.



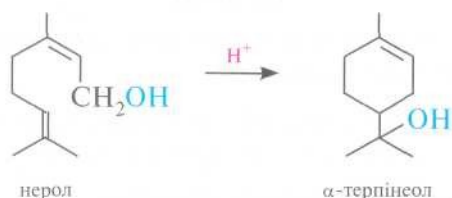
До похідних цих монотерпенових вуглеводнів належать спирти *гераніол* і *нерол*. Вони є геометричними ізомерами, причому гераніолу відповідає *цис*-форма, а неролу — *транс*-форма.

Ці спирти знаходяться в геранієвій, трояндовій та інших ефірних оліях як у вільному стані, так і у вигляді естерів. Гераніол — безбарвна або

<sup>1</sup> Як зазначалось раніше (див. с. 21), непозначеними замісниками у вуглецевому скелеті сполук терпенової природи є метильні (метилєнові) групи.

світло-жовта рідина з запахом троянди. Нерол відрізняється від гераніюлу більш тонким ароматом троянди.

Нерол у кислому середовищі легко циклізується в циклічний терпеноїд —  $\alpha$ -терпінеол:



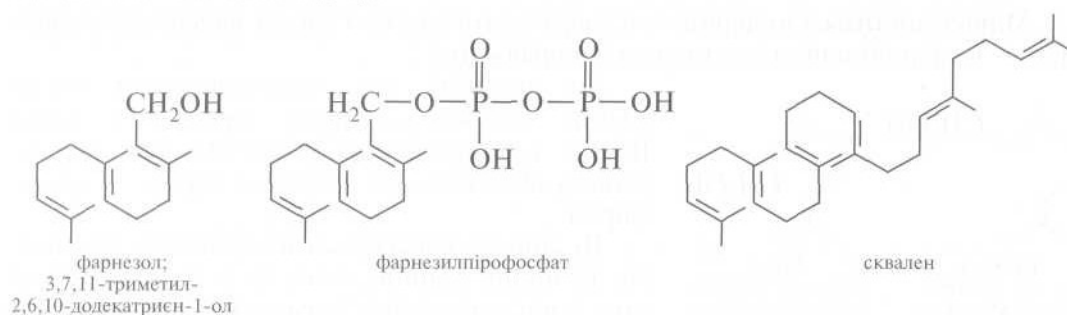
Гераніюл і нерол використовуються як пахучі речовини в парфумерній промисловості. Альдегідами, що добувають при окисненні гераніюлу та неролу, є *цитраль А* та *цитраль В*.

Природний цитраль — це суміш обох форм і знаходиться в багатьох ефірних оліях, особливо в лимонній. Жовта масляниста рідина (т. кип. 228—229 °С) з характерним лимонним запахом.

Виявляє антисептичну, безпечну і проти-запальну дію, у медицині використовується переважно для лікування очей. Як ароматизатор застосовується в парфумерній і харчовій промисловості.

Гераніюл і цитраль виділяють у навколишнє середовище робочі бджоли для приваблення інших особин до джерела їжі, тому ці речовини називають харчовими *атрактантами* (від лат. *attraho* — притягаю). Цитраль же відлякує мурах деяких видів, тобто є для них *репелентом* (від лат. *repello* — відлякую). Природні атрактанти і репеленти об'єднані в групу *феромонів* — летких сполук, здатних впливати на поведінку живих організмів. Таких засобів «хімічного спілкування» відомо безліч — феромони тривоги, харчові, статеві тощо. Використання пасток зі статевими феромонами, що приваблюють самців комах-шкідників сільськогосподарських культур, дозволяє скоротити витрати отрутохімікатів.

Серед різноманітних ациклічних терпенів слід зазначити сесквітерпеновий спирт фарнезол, який зумовлює аромат липи і конвалії, служить атрактантом для деяких комах, а у вигляді пірофосфату — напівпродукт у біосинтезі тритерпенового вуглеводню сквалену  $C_{30}H_{50}$ :



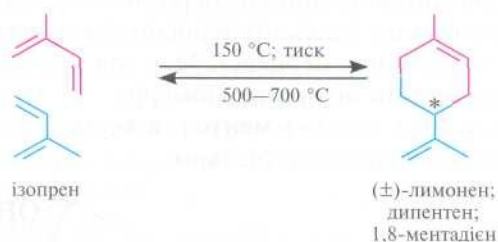
Сквален — безпосередній попередник стероїдів у процесі їх біосинтезу. Він може бути виділений із дріжджів, насіння злаків, маслинової олії. Особливо багатий ним жир печінки акули (до 40% за масою).

**Моноциклічні терпени.** Найважливіші представники моноциклічних терпенів — це *лимонен* і *ментан*.

Молекула лимонену має один асиметричний атом Карбону та існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів. (–)-Лимонен і його рацемічна форма — дипентен містяться в складі скипидару та ефірних олій хвойних порід дерев. (+)-Лимонен міститься в померанцевій олії (до 90%), є компонентом апельсинової, бергамотної, кминної та селерової олій. Він же зумовлює запах лимонної олії.

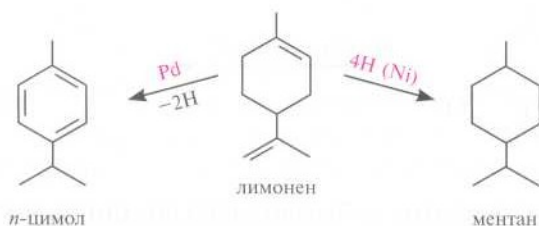
Оптично активні форми лимонену добувають з названих ефірних олій.

(±)-Лимонен (дипентен) можна добути димеризацією ізопрену при нагріванні в запаяній ампулі до 150 °С (С. В. Лебедев, 1908—1913 рр.). При 500—700 °С відбувається зворотний процес — крекінг дипентену з утворенням ізопрену.

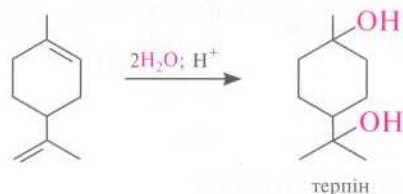


Можливість як ланцюгової, так і циклічної димеризації ізопрену наочно ілюструє генетичний взаємозв'язок ациклічних і циклічних монотерпенів.

Каталітична гідрогенізація лимонену дозволяє добути насичений монотерпеновий вуглеводень ментан, що є родоначальником групи моноциклічних терпеноїдів. Дегідрогенізація лимонену приводить до утворення ароматичного вуглеводню *n*-цимолу<sup>1</sup>.



Гідратація лимонену в кислому середовищі проходить за правилом Марковникова і приводить до утворення двохатомного спирту терпін.



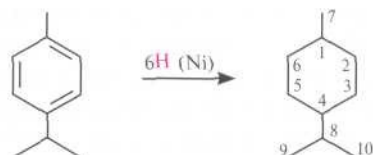
Лимонен використовують як запахну речовину в парфумерній промисловості, а дипентен — ще і як розчинник для лаків, восків тощо.

Як уже згадувалося, в основі будови молекул більшості моноциклічних терпеноїдів лежить скелет ментану (4-ізопропіл-1-метилциклогексан). Як і лимонен,

<sup>1</sup> Цимол міститься в евкаліптовій і кминній ефірних оліях, звідки його виділяють; можна також добути шляхом синтезу з лимонену і  $\alpha$ -пінену.

ментан включає два фрагменти ізопрену, однак, на відміну від лимонену, у молекулі ментану відсутні подвійні зв'язки, і, крім того, останній знайдений лише в деяких ефірних оліях.

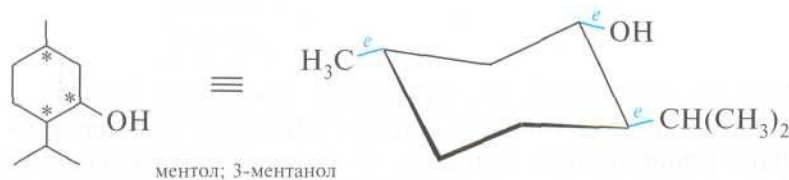
Ментан добувають гідруванням цимолу (*n*-ізопропілметилбензену). Утворюється переважно *цис*-ізомер.



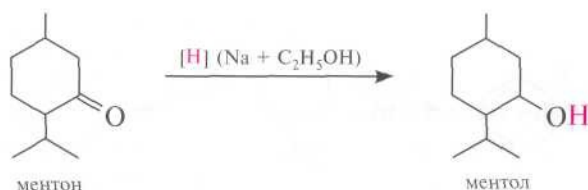
Ментан — рідина, розчинна в етанолі, нерозчинна у воді.

До гідроксипохідних ментану належить терпеноїд **ментол** (3-ментанол) — основний компонент ефірної олії м'яти перцевої. Має три асиметричних центри і тому може існувати у вигляді восьми оптичних ізомерів.

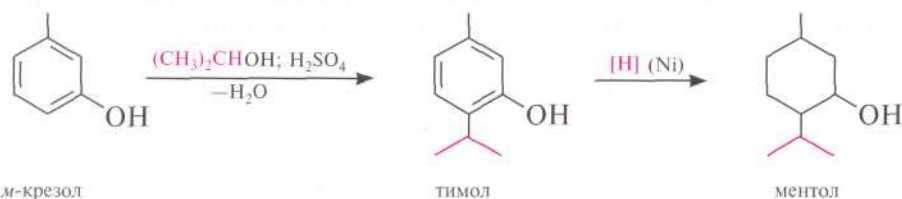
Найбільше значення з них має (–)-ментол, в якого гідроксильна, метильна та ізопропільна групи розташовані екваторіально.



Лівообертаючий ментол добувають виморожуванням м'ятної олії або синтезують відновленням (–)-ментону, до 20% якого міститься в ефірних оліях м'яти.



У промисловості (±)-ментол добувають алкілюванням *m*-крезолу з подальшим гідруванням отриманого тимолу в присутності каталізатора.



Відомі також інші способи добування.

Ментол — легка кристалічна речовина (т. пл. 41–43°C) із сильним м'ятним запахом, холодить ротову порожнину, викликає характерне почуття холоду та поколювання при втиранні в шкіру. Розчиняється в етанолі, обмежено — у воді, переганяється з водяною парою.

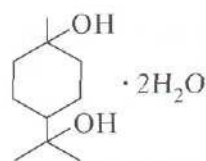
Виявляє хімічні властивості вторинних спиртів.

Використовується як слабкий антисептичний, заспокійливий і знеболюючий засіб у складі цілого ряду лікарських препаратів (*бороментол*, *пектусин* і багато

інших). 30%-вий розчин ментолу в його естері з ізовалеріановою кислотою — ментилізовалеріанат — використовують при стенокардії як судинорозширювальний препарат під назвою «*Валідол*». Завдяки приємному запаху і смаку ментол знайшов широке застосування в кондитерській і парфумерно-косметичній промисловості.

Дигідроксипохідна ментану — терпеноїд **терпін** (1,8-ментандіол). Це двотретинний двохатомний спирт, який існує у вигляді *цис*- і *транс*-ізомерів. У *цис*-ізомері обидві гідроксильні групи знаходяться по один бік циклу, у *транс*-ізомері — по різні. Звичайний терпін є *цис*-формою.

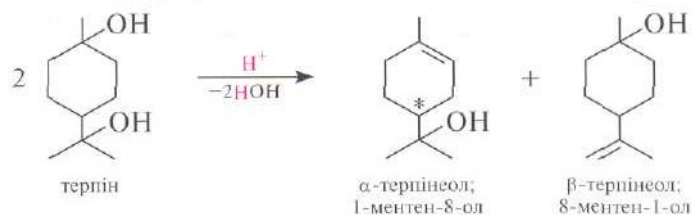
Терпін можна синтезувати гідратацією лимонену. У промисловості ж його добувають з пінену, що у великій кількості міститься в скипидарі. Унаслідок цих реакцій утворюється кристалогідрат терпину, що містить одну молекулу води — *терпінгідрат*.



**Терпінгідрат** (1,8-ментандіол моногідрат) — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 115—117°C), майже без запаху, слабогіркувата на смак, розчинна в етанолі, малорозчинна у воді. При нагріванні до 100°C сублімується.

Використовується в медицині при хронічному бронхіті як відхаркувальний засіб. Виявляє також антисептичну і слабку сечогінну дію.

При обробці терпину розчинами кислот дуже легко відбувається відщеплення однієї молекули води та утворення ненасичених спиртів — *терпінєолів*:



Найбільш розповсюджений у рослинах α-терпінєол містить один асиметричний атом Карбону, через що існує в двох енантіомерних формах, представлених у складі різних олій: геранієвої — (±)-форма, камфорної — (-)-форма, скипидару — (+)-форма.

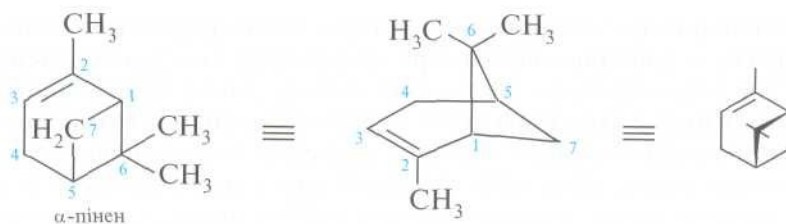
Терпінєоли — низькоплавкі кристалічні речовини з запахом бузку, що зумовило їх застосування в парфумерії.

**Біциклічні терпени.** В основі будови молекул терпеноїдів цієї групи виступають чотири найважливіших представники циклічних терпенових вуглеводнів — *пінан*, *камфан* (борнан), *каран* і *туйан* (сабінан):



Частіше від інших похідних цієї групи терпенів у природі зустрічається α-пінен<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Існує і β-пінен, який відрізняється від α-пінену положенням подвійного зв'язку.

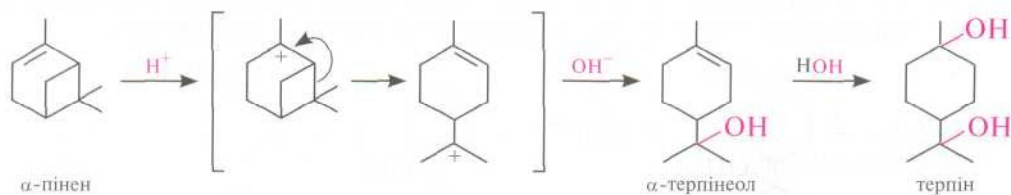


$\alpha$ -Пінен міститься в різних ефірних оліях, але найбільша його кількість знаходиться в терпентинній олії — скипидарі (до 75%).

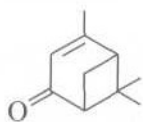
Добувають скипидар перегонкою з водяною парою живиці, яка виділяється при надрізах кори («підсочування») хвойних дерев, переважно сосни. Залишок, який не переганяється, — це суміш смоляних кислот складу  $C_{19}H_{29}COOH$ , її називають *каніфоллю*.

Молекула  $\alpha$ -пінену має оптичну активність і містить два асиметричних центри. Склад терпентинної олії різний і залежить від ботанічного виду рослини. Може переважати лівообертаючий  $\alpha$ -пінен із сосни приморської (*Pinus pinaster*) і правообертаючий — із сосни лісової (*Pinus sylvestris*).

При нагріванні з розведеними мінеральними кислотами (нітратною, сульфатною)  $\alpha$ -пінен перетворюється в  $\alpha$ -терпінеол і терпін.



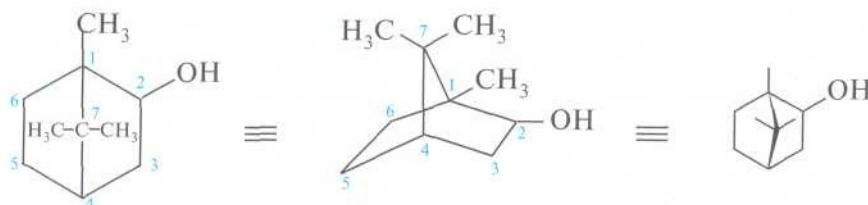
При витримуванні на повітрі пінен і скипидар окиснюються киснем з утворенням пероксиду, який можна виявити за його окисними властивостями (по відношенню, наприклад, до  $H_2$ ). Потім пероксид перетворюється в кетон групи пінану — вербенон, що міститься в деяких ефірних оліях.



Пінен і відповідно скипидар широко використовуються як розчинники для лаків і фарб. Вони виконують роль прискорювачів твердіння (висихання) фарб завдяки присутності домішки вищезгаданих пероксидів, які стимулюють пероксидне окиснення ненасичених ланцюгів вищих жирних кислот і утворення полімерних сполук з жирів (оліфи).

Пінен використовують також як вихідну речовину для одержання синтетичної камфори. Скипидар часто застосовують для втирання в шкіру як подразнюючий, знеболюючий і антисептичний засоби.

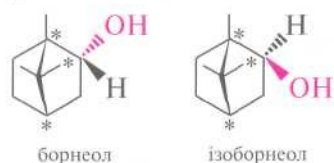
Спиртом борнанового (камфанового) ряду є *борнеол* (борніловий спирт, або 2-камфанол).





Він має три асиметричних атоми Карбону в молекулі, і тому оптичні ізомери в нього представлені, крім енантіомерів, парою діастереомерів — борнеолом і ізоборнеолом.

При кип'ятінні з металічним натрієм у ксилені борнеол і ізоборнеол перетворюються один в одного.



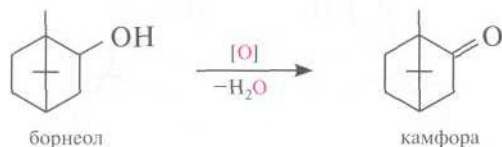
Енантіомерні або рацемічні форми борнеолів містяться в багатьох ефірних оліях як у вільному стані, так і у вигляді естерів. Своєю назвою борнеол зобов'язаний борнійському лавру (*Dryobalanops aromatica*), у виділеннях та ефірній олії якого міститься його правообертаючий ізомер. (–)-Борнеол добувають омиленням

борнілацетату, який у кількості 30–40% входить до складу ялицевої олії (ефірна олія ялиці сибірської (*Abies sibirica*)). Естери борнеолу можна синтезувати, хоча і з невисокими виходами, шляхом приєднання органічних кислот до  $\alpha$ -пінену:

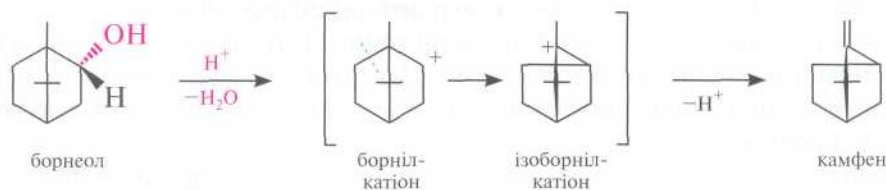


Борнеоли — це безбарвні кристалічні речовини зі специфічним «камфорно-хвойним» запахом, розчинні в спиртах і етері, практично нерозчинні у воді. Сублимуються нижче температури плавлення.

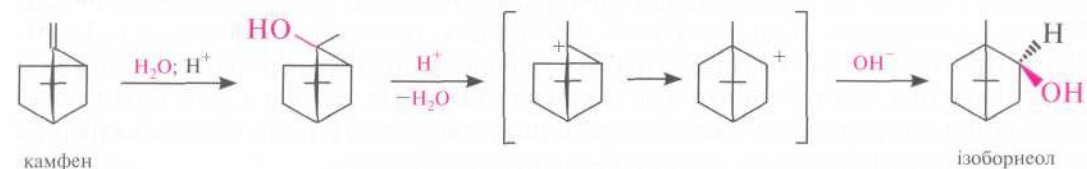
Борнеоли виявляють хімічні властивості вторинних спиртів. При окисненні хроматною кислотою  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  утворюють кетон — камфору.



Під дією кислот борнеоли (особливо ізоборнеол) легко відщепляють воду і перетворюються в камфен. Реакція проходить через стадію перегрупування борніл-катиона, що утворюється, в ізоборніл-катион.



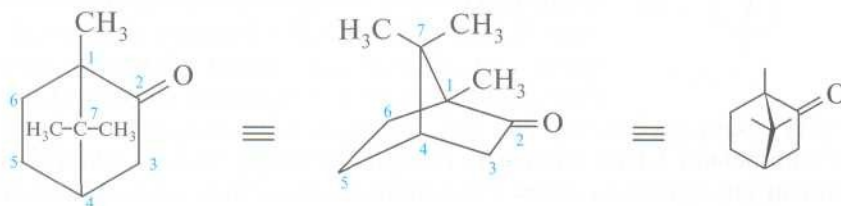
Здобутий камфен здатний гідратуватися в кислому середовищі з утворенням ізоборнеолу.



Ця реакція зворотна до синтезу камфену з борнеолу і називається «перегрупування Вагнера—Месервейна», або «камфенове перегрупування I роду».

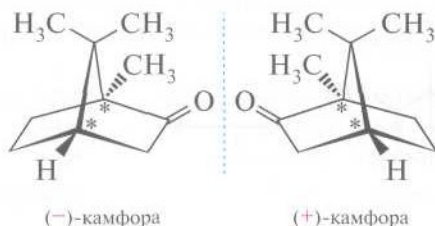
Борнеоли та їх естери використовують як пахучі речовини в парфумерній, миловарній і кондитерській промисловості. Знижують кров'яний тиск, малотоксичні. (–)-Борнеол і (–)-борнілацетат, які виділяють з ялицевої олії, є сировиною для виробництва (–)-камфори.

**Камфора** — біциклічний кетон на основі камфану (борнану).



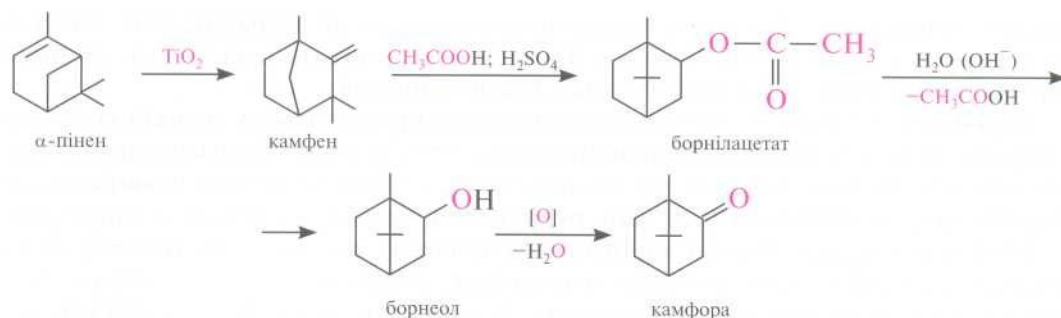
У структурі її молекул міститься два асиметричних атоми Карбону, проте замість чотирьох очікуваних оптичних ізомерів камфори має лише пару антиподів. Відсутність діастереомерів у камфори викликано тим, що асиметричні атоми жорстко зв'язані між собою трьома вуглецевими ланцюгами, що виключає можливість іншої конфігурації тільки в одного з цих атомів зі збереженням попередньої конфігурації в іншого.

Було встановлено, що правообертаючий ізомер камфори стереохімічно відповідає конфігурації *D*-глюкози.



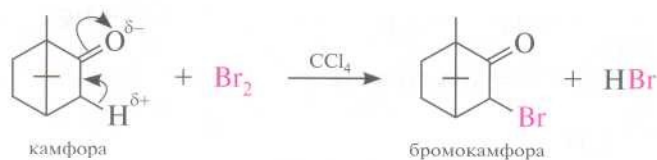
Правообертаючу камфору добувають з деревини камфорного дерева (*Cinnamotum Camphora*), яке росте у В'єтнамі, Китаї, на Тайвані та в Японії. Його культивують у тропічних районах. Камфора також входить до складу ефірних олій сибірської ялиці, васильків, полину, камфорної шавлії тощо. Потреба в камфорі не задовольняється тільки природними її джерелами. Для цього розроблені різні синтетичні і напівсинтетичні методи добування, які часто відрізняються між собою лише вихідною сировиною.

У нашій країні промислове значення набув метод одержання (–)-камфори з ялицевої олії, розроблений М. В. Вершиніним. До складу ялицевої олії входять  $\alpha$ -пінен, камфен, феландрен і 30–40% борнілацетату. Останній при фракційній розгонці одержують, збираючи фракцію, що кипить вище 180°C, піддають омиленню, а (–)-борнеол, який утворився, окиснюють хромовою сумішшю в (–)-камфору. Промисловий синтез рацемічної камфори з пінену здійснюють за способом В. Є. Тищенка. Синтез проходить в кілька стадій. На першій стадії пінен перетворюють (ізомеризують) у камфен за допомогою каталізаторів (борнофосфорної кислоти, титан(IV) оксиду, магній або нікол сульфатів):

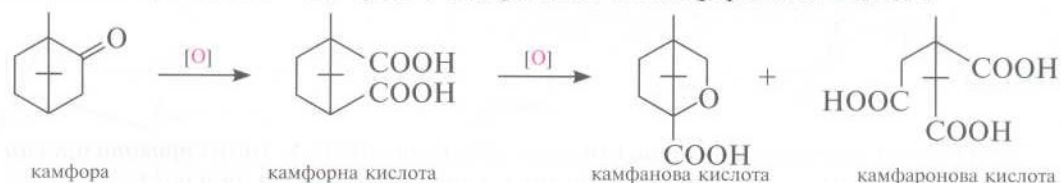


Камфора — безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 178°C) з різким характерним запахом, летка (сублімується), легко переганяється з водяною парою. Легко розчиняється в спирті, малорозчинна у воді. Флуоресцює в УФ-світлі.

За хімічними властивостями камфора — типовий кетон: вона утворює оксими, семікарбазони, фенілгідрозони, дає інші реакції на кетонну групу (див. розд. 21.1.4). Метиленова група в  $\alpha$ -положенні відносно карбонільної групи виявляє СН-кислотні властивості. Камфора взаємодіє з галогенами і утворює галогенокамфору:



Окиснення камфори нітратною кислотою спочатку веде до утворення камфороної кислоти, а потім — до суміші камфанової та камфаронової кислот:



У медицині набули широкого розповсюдження як оптично активні, так і рацемічні форми камфори. Розчини камфори використовують зовнішньо як антисептичний і місцево подразнюючий засіб, підшкірно — стимулюють дихальний і судинорухомий центри, обмінні процеси в серцевому м'язі, запобігають утворенню тромбів тощо. Камфора — вихідна речовина для синтезу бромокамфори.

Крім медичного застосування, камфору широко використовують у промисловості як пластифікатор у виробництві целулоїду, компонента бездимних порохів, є репелентом проти молі, комарів тощо.

Бромокамфора застосовується як заспокійливий засіб при захворюваннях центральної нервової системи, поліпшує серцеву діяльність.

#### КАРОТИНОЇДИ

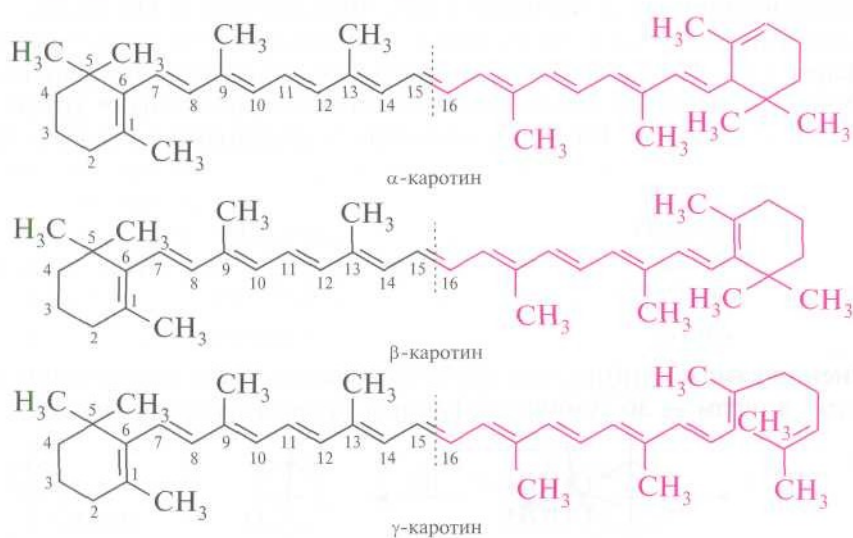
**Каротиноїдами** називають групу природних пігментів, подібних за будовою до каротину (пігмент, уперше виділений з моркви).

Молекули каротиноїдів містять у своєму складі значну кількість кон'югованих подвійних зв'язків, чим і пояснюється їх забарвлення. Подвійні зв'язки мають

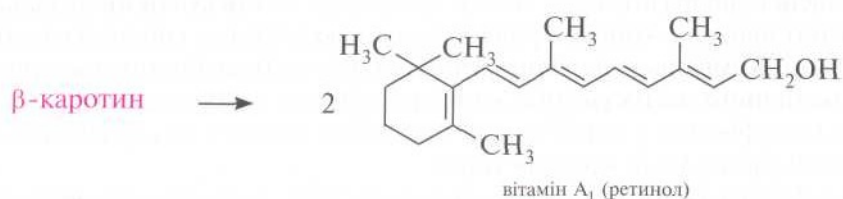
*транс*-конфігурацію. Більшість каротиноїдів належать до тетратерпенів, тобто їх молекули містять 40 атомів Карбону. Каротиноїди розчинні в оліях та тваринних жирах, багато з них легко окиснюються киснем повітря.

**Каротин** — пігмент жовто-червоного кольору, що міститься у великій кількості в моркві, а також у молоці, вершковому маслі, листі рослин і багатьох плодах. Поява жовто-червоного забарвлення на листі дерев восени зумовлено наявністю каротину, що стає помітним унаслідок руйнування зеленого пігменту — хлорофілу.

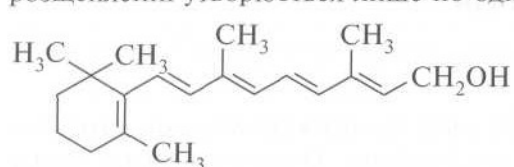
При встановленні будови каротину з'ясувалося, що він — не індивідуальна речовина, а суміш трьох ізомерів:  $\alpha$ -каротину,  $\beta$ -каротину та  $\gamma$ -каротину. Здебільшого в суміші переважає  $\beta$ -каротин. У хімічному відношенні молекули  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -каротинів характеризуються наявністю одного або двох триметилциклогексенових кілець і поліенового вуглецевого ланцюга.



Усі ізомери каротину є попередниками вітамінів групи А, тобто *провітамінами*. Під впливом ферментів в організмі вони розщеплюються по зв'язку С-15—С-16 з утворенням вітаміну А<sub>1</sub> — ретинолу. Найбільшу біологічну цінність має  $\beta$ -каротин, з якого при розкладанні в організмі утворюються дві молекули вітаміну А<sub>1</sub>.



Молекули  $\alpha$ - та  $\gamma$ -каротинів несиметричні, тому при ферментативному їхньому розщепленні утворюється лише по одній молекулі вітаміну А<sub>1</sub>.



**Вітамін А<sub>1</sub>** (ретинол). Міститься тільки в продуктах тваринного походження. Його багатими джерелами є вершкове масло, яєчний жовток, печінка тварин і морських риб, риб'ячий жир. У росли-

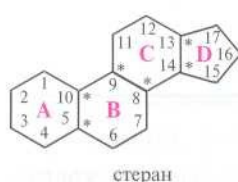
нах вітамін  $A_1$  не зустрічається, але багато з них містять його попередник (провітамін) — каротин, з якого в організмі людини і тварин утворюється вітамін  $A_1$ .

За фізичними властивостями — кристалічна речовина жовтого кольору (т. пл.  $63\text{--}64^\circ\text{C}$ ), легко розчинна в жирах.

Вітамін  $A_1$  вважається фактором росту. При нестачі його в їжі спостерігається затримка росту, схуднення, висихання рогівки (ксерофтальмія), знижується опірність організму до інфекційних захворювань. Ранньою ознакою А-вітамінної недостатності є ослаблення сутінкового зору (куряча сліпота).

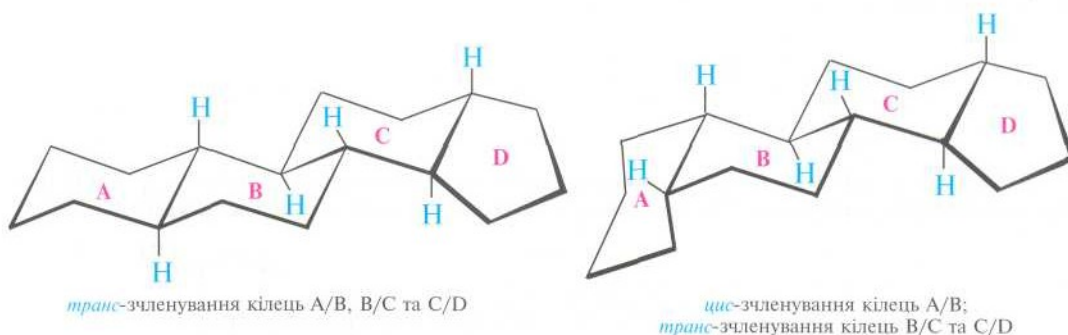
### СТЕРОЇДИ

*До стероїдів належать речовини тваринного та рослинного походження, в основі структури яких знаходиться система циклопентанопергідрофенантрону (стерану).*



Наведена у формулі нумерація атомів Карбону не відповідає правилам систематичної номенклатури циклоалканів, але загальноприйнята в хімії стероїдів.

Циклогексанові кільця А, В і С, які входять у структуру стероїдів, перебувають в конформації «крісло». У природних стероїдах кільця А і В можуть мати *цис*- або *транс*-зчленування; кільця В і С завжди, а кільця С і D майже завжди мають *транс*-зчленування.

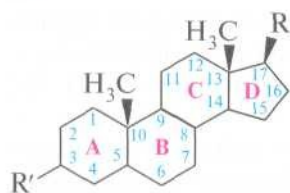


Циклічний скелет стероїдів — це конформаційно жорстка система, тому для нього не характерні конформаційні перетворення.

При написанні формул стероїдів систему циклопентанопергідрофенантрону умовно зображують плоскою.

Незаміщений циклопентанопергідрофенантрен має шість асиметричних атомів Карбону (вузлові атоми С-5, С-8, С-9, С-10, С-13, С-14) і може існувати у вигляді 64 стереоізомерів ( $2^6 = 64$ ). При наявності замісників при невузлових атомах Карбону кількість можливих стереоізомерів значно зростає, проте у природі зустрічається лише невелика кількість з них.

Для позначення конфігурації замісників і атомів Гідрогену при асиметричних центрах циклічного скелета стероїдів застосовують  $\alpha, \beta$ -систему. За цією системою конфігурацію замісників та атомів Гідрогену, розташованих під площиною циклічного скелета, прийнято позначати як  $\alpha$ -конфігурацію, а розташованих над площиною —  $\beta$ -конфігурацію. Зв'язки над площиною зображують суцільною лінією



єю або клином, а під площиною — переривчастою лінією або штриховим клином. У більшості природних стероїдів при атомах Карбону С-10 і С-13 знаходяться «ангулярні» метильні групи, а при С-17 — бічний вуглецевий ланцюг, який має  $\beta$ -конфігурацію. Часто в положенні С-3 міститься гідроксильна або карбонільна група.

У ряду стероїдів розрізняють такі групи сполук:

- стерини;
- жовчні кислоти;
- стероїдні гормони;
- аглікони серцевих глікозидів;
- аглікони стероїдних сапонінів тощо.

**Стерини** (стероли) — це стероїдні спирти, в основі структури яких знаходиться ядро вуглеводню холестерану.



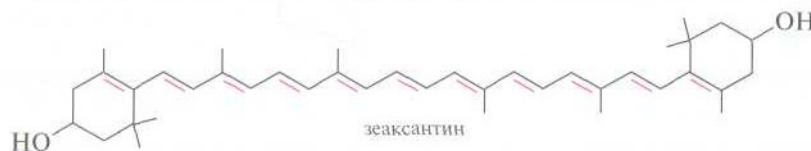
### Полієни як природні барвники

Каротиноїди — група полієнів, які є природними барвниками, що надають жовтих, оранжевих і червоних відтінків великій кількості рослин і деяким тваринним тканинам.

Помідори забарвлені в червоний колір в основному через присутність лікопену ( $\lambda_{\text{макс}} = 469 \text{ нм}$ ).



$\beta$ -Каротин спричиняє появу оранжевого забарвлення в моркви і манго ( $\lambda_{\text{макс}} = 452 \text{ нм}$ ); зеаксантин присутній також у манго і надає жовтого кольору яечним жовткам.

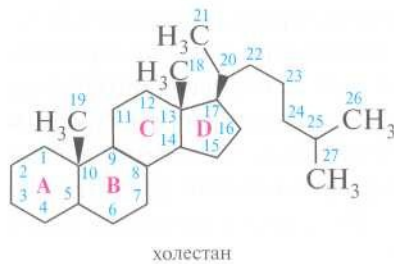


$\alpha$ -Каротин і віолаксантин присутні в апельсинах.



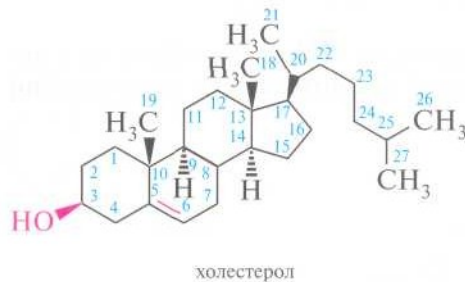
Рожеве забарвлення лосося й омарів пов'язане з присутністю астаксантину.



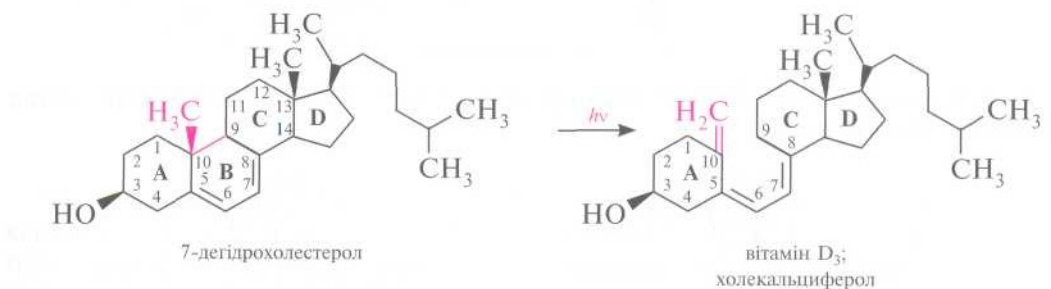


У номенклатурі похідних холестерану прийнята нумерація атомів Карбону, як показано на формулі. Стерини є 3-гідроксипохідними холестерану. Різні стерини відрізняються один від одного рівнем ненасиченості вуглецевого скелета (можуть містити один або кілька подвійних зв'язків), а також різною довжиною вуглецевого ланцюга радикала в С-17 (8—10 атомів Карбону). Розрізняють тваринні стерини (*зоостерини*), рослинні (*фітостерини*) і стерини грибів (*мікостерини*). Зоостерини зустрічаються в організмах людини і тварин. Їх вуглецевий скелет містить 27 атомів Карбону. Фітостерини містяться в рослинах, а мікостерини — у дріжджових грибах. На відміну від зоостеринів їх молекули містять 28 або 29 атомів Карбону. Важливим представником зоостеринів є холестерол.

**Холестерол** (холестерин, 5-холестен-3 $\beta$ -ол) — похідна холестерану, в якому при С-3 знаходиться гідроксильна група в  $\beta$ -конфігурації, а при С-5 — подвійний зв'язок. Таким чином, холестерол — ненасичений спирт. За рахунок гідроксильної групи він виявляє хімічні властивості спиртів, а за подвійним зв'язком — вступає в реакції, властиві алкенам. Холестерол уперше виділено 1775 року з жовчних каменів. Він уходить до складу клітинних мембран, у великих кількостях міститься в нервовій тканині (головному і спинному мозку), присутній у крові і жовчі. Нормальний вміст холестеролу в крові людини становить 180—260 мг%.



УФ-світлом перетворюється у вітамін D<sub>3</sub> (холекальциферол). У процесі ізомеризації розривається зв'язок між С-9 і С-10.



Тому 7-дегідрохолестерол — провітамін D<sub>3</sub>. Близький за будовою до вітаміну D<sub>3</sub> вітамін D<sub>2</sub> (див. нижче).

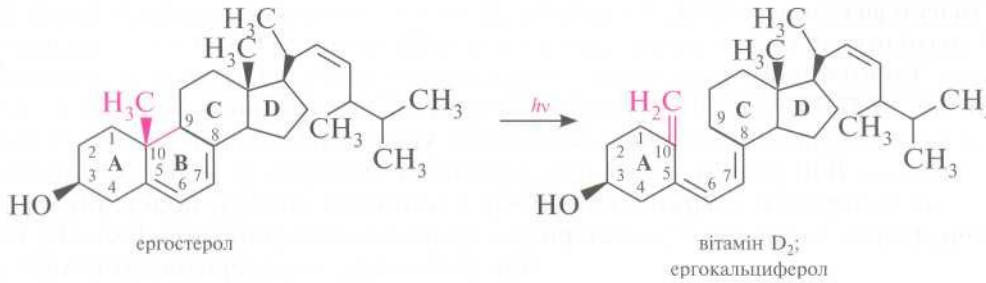
Вітаміни групи D регулюють обмін Кальцію і Фосфору в організмі. При нестачі вітаміну D у раціоні в дітей розвивається захворювання на рахіт.



**Ергостерол** (ергостерин, 24-метил-5,7,22-холестантриен-3 $\beta$ -ол) належить до групи мікостеринів. За хімічною будовою ергостерол, як і холестерол, є одноатомним ненасиченим спиртом. Але ергостерол, на відміну від холестеролу, містить три подвійні зв'язки в положеннях 5, 7 і 22, а також метильну групу в положенні 24.

Під дією УФ-світла ергостерол ізомеризується у вітамін D<sub>2</sub> (ергокальциферол). У процесі ізомеризації відбувається розрив зв'язку між С-9 і С-10.

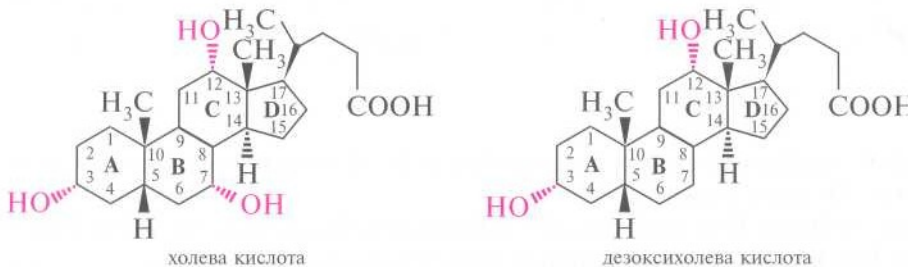
Тому ергостерин є провітаміном D<sub>2</sub>. Він міститься у великій кількості в дріжджах. Вітамін D<sub>2</sub>, як і вітамін D<sub>3</sub>, регулює обмін Кальцію та Фосфору в організмі, а отже, має антирахітичну дію.



**Жовчні кислоти.** Знаходяться в жовчі людини і тварин. Вони виробляються печінкою з холестеролу. За хімічною будовою жовчні кислоти — це гідроксипохідні холанової кислоти.

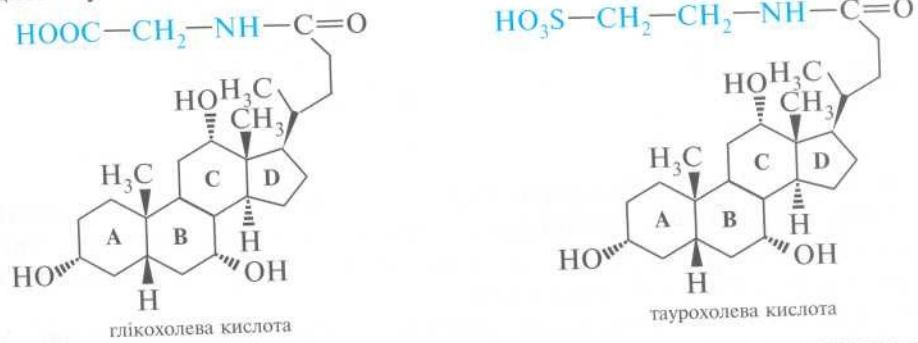


З жовчі людини виділено чотири кислоти, з яких найбільш поширені *холева* і *дезоксихолева* кислоти.





Холева кислота має три спиртових гідроксили в положеннях 3, 7 і 12, дезоксихолева — два в положеннях 3 і 12 (відсутній у положенні 7). Усі гідроксильні групи мають  $\alpha$ -конфігурацію, а цикли А і В — *цис*-зчленування. У жовчі жовчні кислоти знаходяться зазвичай не у вільному стані, а у вигляді амідів з амінокислою гліцином  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  або таурином  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Так, холева кислота знаходиться у вигляді *глікохолевої* і *таурохолевої* кислот.



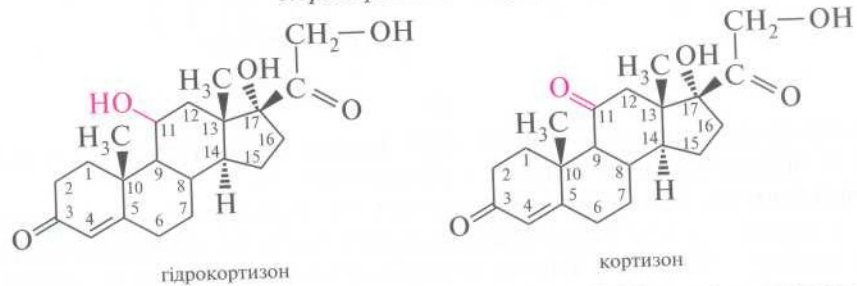
Натрієві та калієві солі цих кислот, завдяки поверхнево-активним властивостям, здатні емульгувати жири і тим самим полегшують їх перетравлювання та всмоктування.

**Стероїдні гормони.** До стероїдних гормонів належать кортикостероїди (гормони кори надниркових залоз) і статеві гормони.



**Кортикостероїди** виробляються в корі надниркових залоз. За хімічною природою вони є похідними вуглеводню *pregнану*. За характером впливу на процеси обміну кортикостероїди поділяють на дві групи: *глюкокортикоїди*, які регулюють вуглеводний обмін, і *мінералокортикоїди*, що впливають на сольовий обмін (обмін  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і води).

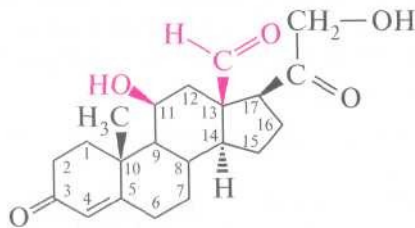
Найважливіші представники глюкокортикоїдів — *гідрокортизон* і *кортизон*.



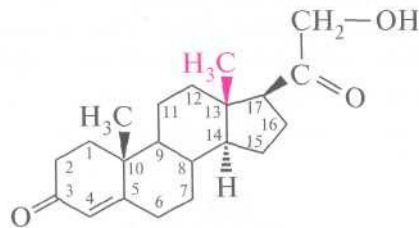
Ці сполуки містять у положеннях С-3 кетонну, С-17 — гідроксильну і гідроксиацетильну групи, а в положенні С-4 — подвійний зв'язок. Гідрокортизон, крім того, має в С-11 гідроксильну групу, а кортизон, на відміну від нього, містить при С-11 карбонільну групу.

Глюкокортикоїди активно впливають на вуглеводний і білковий обмін. Вони підвищують вміст глюкози в крові, сприяють нагромадженню глікогену в печінці, викликають збільшення виділення азоту із сечею. Глюкокортикоїди виявляють протизапальну та антиалергічну дію.

Основні представники мінералокортикоїдів — альдостерон і дезоксикортикостерон.



альдостерон



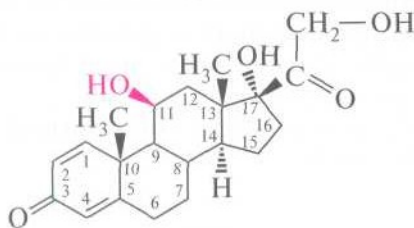
дезоксикортикостерон

Ці сполуки містять у положеннях С-3 — кетонну, С-17 — гідроксиацетильну групи, а в положенні С-4 — подвійний зв'язок. Альдостерон, крім того, має в положенні С-11 гідроксильну групу, а в положенні С-13 — замість метильної групи альдегідну (звідси і походить його назва).

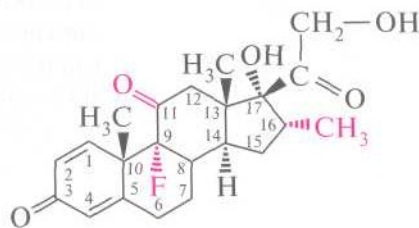
Мінералокортикоїди регулюють переважно обмін Натрію, Калію, Хлору та води. Вони сприяють утриманню іонів Натрію і Хлору в організмі і виведенню із сечею іонів Калію.

З природних кортикоїдів як лікарські засоби застосовують *гідрокортизон*, *кортизон* і *дезоксикортикостерон*.

Нині у медицині широко використовуються синтетичні аналоги кортизону і гідрокортизону — *преднізон*, *преднізолон*, *дексаметазон*, *триамцинолон* тощо. Ці сполуки більш активні, ніж природні кортикостероїди, діють у менших дозах, справляють менший вплив на мінеральний обмін.



преднізолон



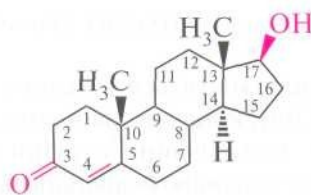
дексаметазон

Характерна особливість хімічної будови дексаметазону і триамцинолону — наявність у їх молекулах атома Флуору в положенні С-9.

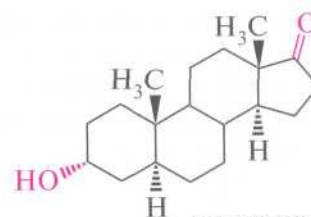
**Статеві гормони.** У чоловіків статеві гормони виробляються в сім'яниках (тестикулах), у жінок — у яєчниках. Чоловічі статеві гормони називають андрогенами (від грец. *андрос* — чоловік). Жіночі статеві гормони поділяють на естрогени, які утворюються у фолікулах яєчників, тому їх ще називають фолікулярними гормонами, і гестагени (гормони вагітності), що утворюються в жовтому тілі яєчників.

Статеві гормони починають вироблятися з періоду статевого дозрівання. Під їх впливом відбувається формування вторинних статевих ознак. Крім того, вони беруть участь у регуляції білкового обміну, сприяють поліпшенню адаптації, підвищують стійкість організму до зміни умов зовнішнього середовища, сповільнюють процеси старіння.

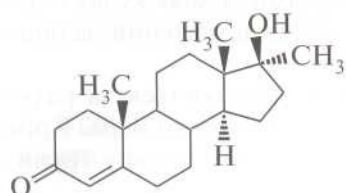
**Андрогени.** Найважливішими андрогенами є *тестостерон* та *андростерон*.



тестостерон



андростерон

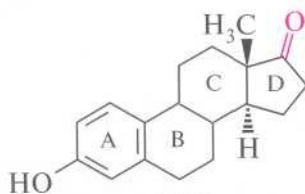


метилтестостерон

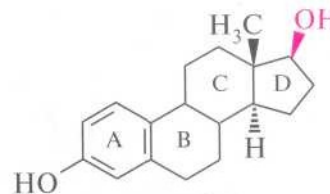
Обидва гормони мають дві ангулярні метильні групи. Тестостерон містить у положеннях С-3 — кетогрупу, С-17 — гідроксильну групу, а в положенні С-4 — подвійний зв'язок. Андростерон має в положенні С-3 — гідроксильну, а в положенні С-17 — карбонільну групи. Андрогени впливають на розвиток вторинних статевих ознак у чоловіків, сприяють формуванню чоловічої статури.

Нині отримано синтетичні стероїди, які мають андрогенну активність (*метилтестостерон*).

**Естрогени.** Найбільш важливі естрогени — *естрон* (фолікулін) і *естрадіол*.



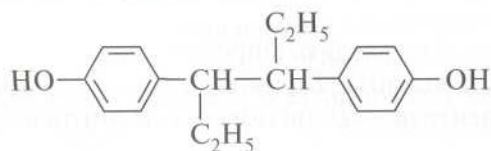
естрон



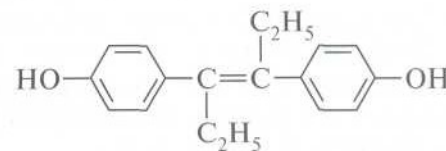
естрадіол

На відміну від андрогенів, у молекулах естрогену та естрадіолу кільце А ароматичне і відсутня ангулярна метильна група в С-10.

Нині відкрито ряд дуже активних синтетичних естрогенів нестероїдної структури (*синестрол*, *діетилстильбестрол*, *диместрол* тощо).

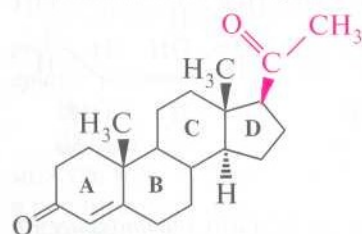


синестрол



діетилстильбестрол

Перевага естрогенів нестероїдної будови полягає в тому, що вони більш стійкі та їх можна застосовувати перорально.



прогестерон

**Гестагени.** Гормоном жовтого тіла є *прогестерон*. За хімічною структурою прогестерон подібний до чоловічого статевого гормону — тестостерону. Прогестерон на відміну від тестостерону в положенні С-17 містить ацетильну групу замість гідроксильної.

Прогестерон сприяє перебігу вагітності. Під його дією припиняється дозрівання фолікулів і овуляція. Для медичного використання він добувається син-

тетично. Прогестерон і його аналоги застосовують при маткових кровотечах, безплідності, недоношуванні вагітності.

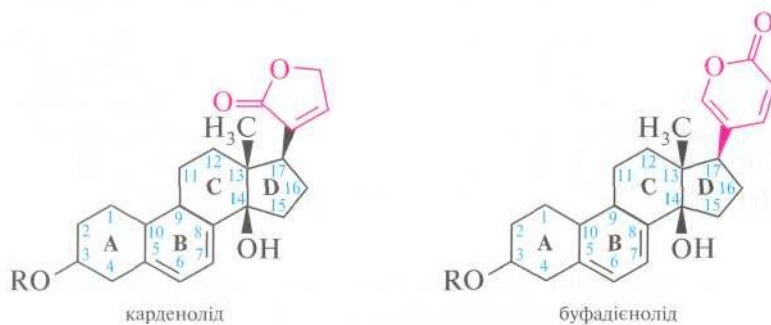
**Аглікони серцевих глікозидів.** Серцеві глікозиди містяться в деяких рослинах, таких як різні види наперстянки, горицвіт весняний, конвалія звичайна, строфант, олеандр тощо. У великих дозах ці сполуки — надзвичайно отруйні речовини, а в дуже малих — справляють кардіотонічну дію (стимулюють діяльність серцевого м'яза).

За хімічною структурою серцеві глікозиди є О-глікозидами, у молекулах яких аглікон має стероїдну структуру, а вуглеводний фрагмент представлений залишками моно-, ди-, три- або тетрасахариду.

Зв'язок між вуглеводом та агліконом β-глікозидний і здійснюється за рахунок гідроксильної групи в С-3 циклопентанопергідрофенантренового ядра. Крім того, аглікони (геніни) містять у С-14 гідроксильну, у С-13 — метильну групи, а в С-17 — ненасичене лактонне кільце.

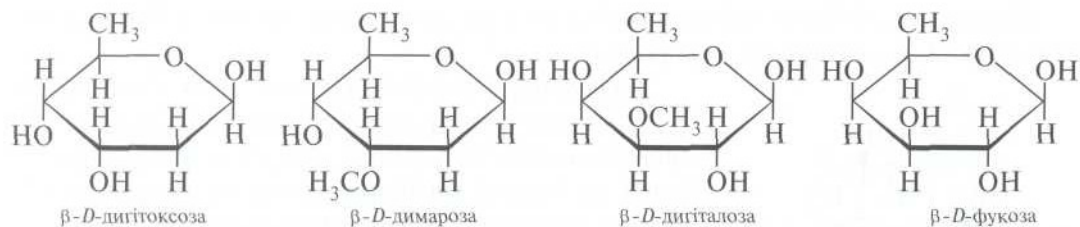
За характером лактонного кільця серцеві глікозиди поділяють на дві групи:

- **карденоліди**, що містять у С-17 п'ятичленне ненасичене лактонне кільце;
- **буфадієноліди**, що мають у С-17 шестичленне ненасичене лактонне кільце.

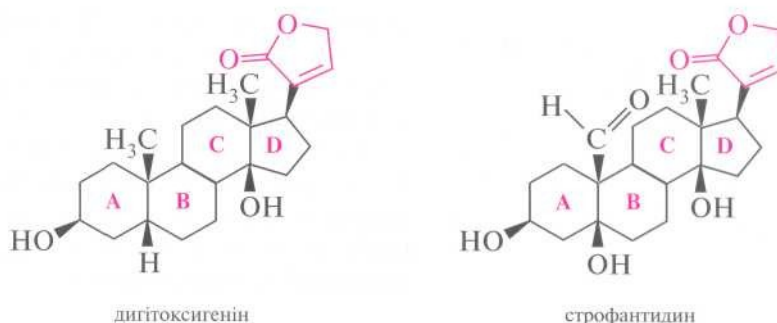


Наявність ненасичених лактонних кілець зумовлює нестійкість серцевих глікозидів у лужних розчинах, які легко гідролізують лактони.

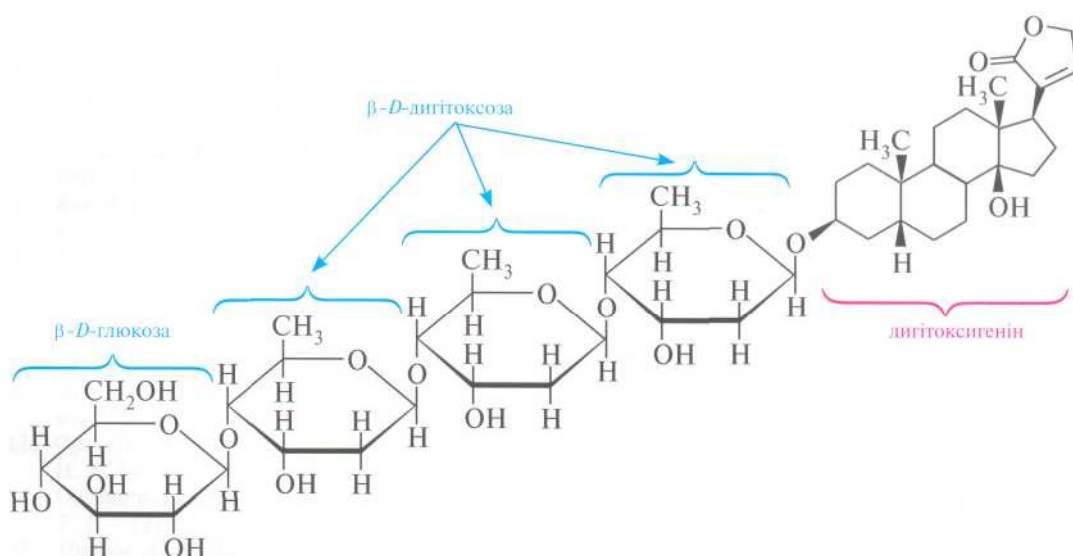
До складу вуглеводного компонента глікозидів входять широко розповсюджені в рослинному світі *D*-глюкоза, *D*-фруктоза, *D*-ксилоза, *D*-рамноза, а також зустрічаються лише в серцевих глікозидах метилпентози — *D*-дигітоксоза, *D*-дигіталоза, *D*-цимароза, *D*-фукоза тощо.



Серцеві глікозиди групи карденолідів часто містять як аглікон *дигітоксигенін* і *строфантидин*.



Приклад серцевого глікозиду — *пурпуреаглікозид А*, виділений з листя наперстянки пурпурової.

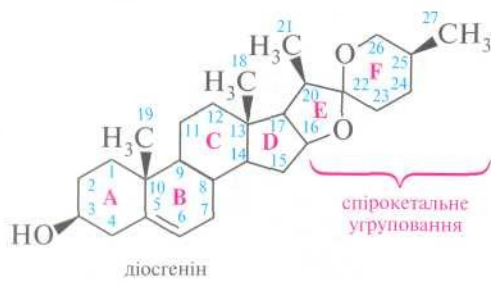


У рослинах карденоліди знаходяться у вигляді так званих первинних (генуїнних) глікозидів, тобто у формі кінцевих продуктів біосинтезу. Після збору листя, і особливо в процесі їх сушіння, під дією ферментативних процесів, що перебігають, відбувається «скорочування» вуглеводного ланцюга. Унаслідок утворюються речовини, які отримали назву «вторинні глікозиди». Так, вторинним глікозидом пурпуреаглікозиду А є *дигітоксин*, що містить як цукровий компонент три залишки  $\beta$ -D-дигітоксози. Дигітоксин використовують в медицині при хронічній серцево-судинній недостатності.

**Стероїдні аглікони сапонінів.** *Сапонінами* (від лат. *sapo* — мило) називають групу рослинних глікозидів, що мають високу поверхневу активність і викликають гемоліз еритроцитів.

Водні розчини сапонінів при струшуванні утворюють значну кількість піни.

За хімічною природою сапоніни є О-глікозидами, в яких аглікони (сапогеніни) можуть мати стероїдну або тритерпенову структуру. Стероїдні сапоніни містяться в рослинах родини лілейних, діоскорейних, ранникових тощо. Більшість агліконів стероїдних сапонінів містять у своєму складі спірокетальне угруповання, яке утворюється внаслідок окиснення бокового ланцюга з восьми атомів Карбону, розмі-



щеного в положенні С-17 і гідроксильної групи — в С-16. До сапогенінів стероїдної природи належить діосгенін, що міститься в кореневищі діоскорей.

Стероїдні сапогеніни використовують як вихідну сировину для виробництва синтетичних стероїдних гормонів. Так, діосгенін застосовують для синтезу гормону вагітності — прогестерону.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии: В 4 т. Пер. с англ./ Под ред. Л. А. Яновской.— М.: ВИНТИ, 1979.—1985.
2. *Артемко А. И.* Органическая химия: Учеб. для вузов.— 5-е изд., испр.— М.: Высш. шк., 2002.— 559 с.
3. *Березин Б. Д., Березин Д. Б.* Курс современной органической химии: Учеб. пособие для вузов.— М.: Высш. шк., 2001.— 768 с.
4. *Бобровик Л. Д., Руденко В. М., Лезенко П. О.* Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл.— К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002.— 544 с.
5. *Грандберг И. И.* Органическая химия: Учеб. для студ. вузов.— 4-е изд., перераб. и доп.— М.: Дрофа, 2001.— 672 с.
6. *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ.— М.: Мир, 1996.— 464 с.
7. *Днепровский А. С., Темникова Т. И.* Теоретические основы органической химии.— Л.: Химия, 1991.— 560 с.
8. *Ким А. М.* Органическая химия: Учеб. пособие.— 2-е изд., испр. и доп.— Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2001.— 814 с.
9. *Ластухін Ю. О., Воронов С. А.* Органічна хімія: Підруч. для вищ. навч. закл.— Львів: Центр Європи, 2001.— 864 с.
10. *Марч Дж.* Органическая химия: В 4 т.— М.: Мир, 1987.— Т. 1.— 381 с.; Т. 2.— 504 с.; Т. 3.— 459 с.; Т. 4.— 486 с.
11. *Нейланд О. Я.* Органическая химия.— М.: Высш. шк., 1990.— 751 с.
12. Общая органическая химия: В 12 т. Пер. с англ. / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса.— М.: Химия, 1985.
13. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн. / В. Л. Белобородов, С. Э. Зарубян, А. П. Лузин, Н. А. Тюкавкина; Под. ред. Н. А. Тюкавкиной.— 2-е изд., стереотип.— М.: Дрофа, 2003.
14. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 т. / В. Ф. Травень.— М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.— Т. 1.— 727 с.
15. *Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т.* Органическая химия: Учеб. для вузов / Под ред. М. Д. Стадничук.— 5-е изд., перераб. и доп.— С.-Пб.: «Иван Федоров», 2002.— 624 с.
16. *Потапов В. М.* Стереохимия.— М.: Химия, 1988.— 463 с.
17. *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* Органическая химия. В 4 частях: Учеб. для студ. вузов.— 2-е изд.— М.: БИНОМ.— Лаборатория знаний, 2004.
18. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии.— М.: Химия, 1991.— 447 с.
19. *Терней А.* Современная органическая химия: В 2 ч.— М.: Мир, 1981.— Т. 1.— 978 с.; Т. 2.— 651 с.
20. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: Зефирова Н. С. и др.— М.: Большая Российская энцикл., 1988—1999.— Т. 1—5.
21. *Черных В. П.* Лекции по органической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений.— Харьков: Изд-во НфаУ; Золотые страницы, 2003.— 456 с.
22. *Шабаров Ю. С.* Органическая химия: Учеб. для вузов.— 3-е изд.— М.: Химия, 2000.— 848 с.
23. *John Mc Murry.* Organic Chemistry.— 6 ed.— Thomson books, 2004.— 1176 p.
24. *Morrison R. T., Boyd R. N.* Organic Chemistry.— 5 ed.— Allyn and Bacon, Inc., 1987.— 1403 p.
25. *Schmid Y. H.* Organic Chemistry.— Mosby, 1996.— 1208 p.
26. *Solomons N. W. Y., Fryhle C. B.* Organic Chemistry.— 7 ed.— N.Y.: John Wiley and Sons, 2000.— 1258 p.