

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Органічна хімія»  
для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня  
зі спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
162 «Біотехнології та біоінженерія»  
за освітньо-професійними програмами  
«Хімічні технології та інженерія», «Біотехнології та біоінженерія»

ЗАТВЕРДЖЕНО:  
редакційно-видавничою секцією  
науково-методичної ради ДДТУ  
24.11. 2019 р., протокол № 9

Кам'янське

2019

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпровського державного технічного університету заборонено.

Конспект лекцій з дисципліни «Органічна хімія» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня зі спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія», 162 «Біотехнології та біоінженерія» за освітньо-професійними програмами «Хімічні технології та інженерія», «Біотехнології та біоінженерія» /Укладач: к. т. н., доцент кафедри ПБЗХ Анацький А.С., Кам'янське, ДДТУ, 2019 р. - 138 с.

Укладач: Анацький А.С. - канд.техн.наук, доцент

Відповідальний за випуск: Корнієнко І.М. – канд.техн.наук, доцент  
завідувач кафедри ПБЗХ

Рецензент: Корнієнко І.М. – канд.техн. наук, доцент  
завідувач кафедри ПБЗХ

Затверджено на засіданні кафедри ПБЗХ  
Протокол № 11 від 11.11 2019 р.

Коротка анотація видання. В конспекті лекцій наведено характеристику основних класів органічних сполук, способи їх одержання, фізичні і хімічні властивості. Розглянуто механізми найважливіших реакцій органічного синтезу.

## ЗМІСТ

Лекція 1. Теоретичні основи органічної хімії	4
Лекція 2. Алкани	10
Лекція 3. Алкени	16
Лекція 4. Алкадієни. Алкіни	24
Лекція 5. Галогенопохідні вуглеводнів. Нітросполуки	33
Лекція 6. Спирти	42
Лекція 7. Альдегіди і кетони	54
Лекція 8. Карбонові кислоти	63
Лекція 9. Аміни. Циклоалкани	72
Лекція 10. Арени	79
Лекція 11. Ароматичні галогенопохідні. Ароматичні нітросполуки	88
Лекція 12. Феноли	95
Лекція 13. Ароматичні альдегіди, кетони, карбонові кислоти	102
Лекція 14. Ароматичні аміни. Діазо-, азосполуки	110
Лекція 15. Гетероциклічні сполуки	119
Лекція 16. Багатоядерні арени з конденсованими та ізольованими бензольними ядрами	126
Список літератури	137

## ЛЕКЦІЯ 1

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

#### Теорія хімічної будови

Фундаментальною основою органічної хімії є теорія хімічної будови органічних сполук, основні положення якої (О.М. Бутлеров):

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

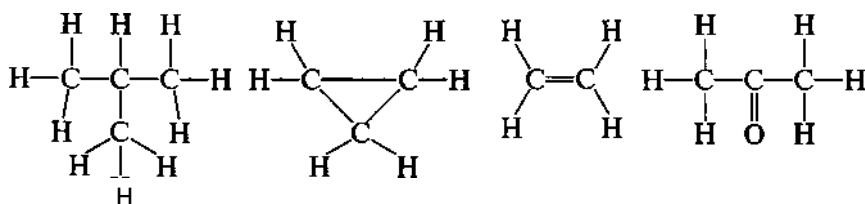
2. Властивості речовини залежать не лише від того, які атоми і в якій кількості входять до складу її молекули, але й від того, в якій послідовності вони зв'язані між собою.

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

4. За реакційною здатністю речовини можна встановити її будову і навпаки, за будовою речовини можна робити висновок про її властивості.

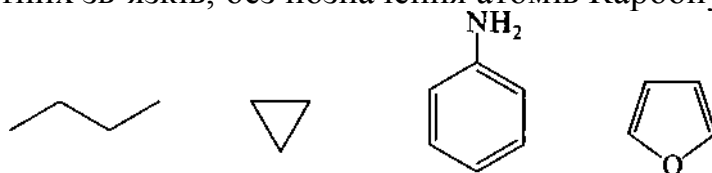
#### Способи зображення органічних молекул

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



В скороченій структурній формулі частина зв'язків не позначається, а наводяться лише ті, які необхідні для однозначного опису структури молекули:  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$

Спрощений спосіб: карбоновий скелет молекули зображують за допомогою валентних зв'язків, без позначення атомів Карбону, зв'язків  $\text{C}-\text{H}$ .



Молекулярна (брутто-) формула показує, які атоми і в якій кількості входять до складу молекули, наприклад  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

При складанні молекулярної формули передусім указують кількість атомів Карбону і Гідрогену, а потім в алфавітному порядку кількість решти елементів, що входять до складу молекули.

Молекулярні формули не дають однозначної відповіді про будову речовини. Так, молекулярну формулу  $C_2H_6O$  мають етиловий спирт  $C_2H_5OH$  і диметиловий етер  $CH_3-O-CH_3$

### Класифікація органічних сполук

Усі органічні сполуки розподіляють на два типи: ациклічні та циклічні.

До ациклічних сполук (аліфатичних) відносять речовини з відкритим (незамкненим) ланцюгом. Насичені сполуки містять тільки прості карбон-карбонів зв'язки, ненасичені мають кратні (подвійні та потрійні) карбон-карбонів зв'язки:



Циклічні органічні сполуки містять у своїй структурі замкнені ланцюги атомів - цикли. У молекулах карбоциклічних сполук цикли складаються лише з атомів Карбону, у гетероциклічних - поряд з атомами Карбону містять атоми інших елементів (найчастіше N, O, S). Гетероциклічні сполуки можуть бути насиченими, ненасиченими і ароматичними. Група карбоциклів об'єднує два ряди органічних сполук: аліциклічні і ароматичні.

Сполуки, молекули яких складаються лише з атомів Карбону і Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. При заміщенні у вуглеводнях одного або декількох атомів Гідрогену на функціональну групу утворюються інші класи органічних сполук (табл.1.1).

Функціональна група - структурний фрагмент молекули, що визначає її хімічні властивості.

**Таблиця 1.1**

### Класи органічних сполук за природою функціональної групи

Функціональна група		Клас	Загальна формула
позначення	назва		
-Hlg	галоген	галогенопохідні вуглеводнів	R-Hlg
-OH	гідроксильна	спирти, феноли	R-OH
>C=O	карбонільна	альдегіди, кетони	
>COOH	карбоксильна	карбонові кислоти	R-COOH
-SO <sub>3</sub> H	сульфогрупа	сульфо кислоти	R-SO <sub>3</sub> H
-NH <sub>2</sub>	аміногрупа	аміни	R-NH <sub>2</sub>
-NO <sub>2</sub>	нітрогрупа	нітросполуки	R-NO <sub>2</sub>

Монофункціональні сполуки містять одну функціональну групу, поліфункціональні — декілька однакових, а гетерофункціональні — декілька різних груп.

Сполуки певних класів об'єднуються в гомологічні ряди.

Гомологічний ряд — це ряд сполук, в якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на групу  $-CH_2-$  - гомологічну різницю.

### Номенклатура органічних сполук

*Тривіальна номенклатура.* Перші назви, які давалися органічним сполукам, були випадковими. Вони відображали способи одержання речовин (пірогалол — продукт піролізу галової кислоти) або природне джерело, з якого сполуки вперше виділялися (мурашина кислота, цитринова та ін.).

*Раціональна номенклатура.* В основу раціональних назв покладено принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди. Всі речовини в певному гомологічному ряду розглядаються як похідні найпростішого представника даного ряду, зокрема, в алканів — метану, в алкенів — етилену, в аренів — бензолу і т.д.

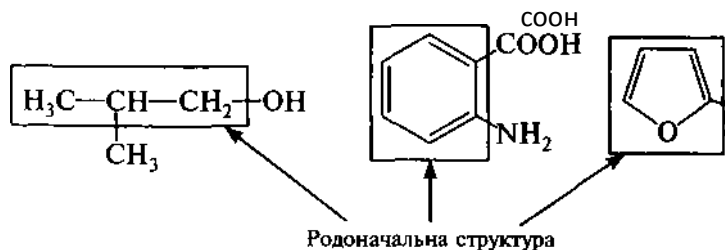
*Міжнародна номенклатура (ІЮПАК)* передбачає кілька варіантів утворення назв органічних сполук: замісниковий та радикало-функціональний.

При утворенні назв за замісничовою номенклатурою органічні сполуки розглядаються як похідні найпростіших вуглеводнів, у молекулі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів (замісники).

1. Визначають, які функціональні групи входять до складу сполуки, і обирають серед них старшу, якщо вона є (табл. 1.2)

У назві органічної речовини старша функціональна група позначається в суфіксі, а всі інші — у префіксі. Деякі функціональні групи не розглядають за старшинством і позначають у назві завжди в префіксі (табл. 1.3).

2. Встановлюють родонаціальну структуру сполуки - структурний фрагмент молекули, що лежить в основі назви. В ациклічних сполуках



родонаначальною структурою є головний карбоновий ланцюг, у карбоциклічних і гетероциклічних - цикл.

За головний карбоновий ланцюг обирається той, який містить максимальну кількість (у порядку зменшення значності) функціональних груп, наведених у табл. 1.2; кратних (подвійних і потрійних) зв'язків; атомів Карбону; замісників.

Замісником називають будь-який атом або групу атомів, які не входять до родонаначальної структури. Поняття «замісник» включає в себе функціональну групу і радикал.

Радикал є залишком молекули вуглеводню, що утворюється в результаті видалення одного або декількох атомів Гідрогену. Вільну валентність у радикалах позначають рискою.

За кількістю вільних валентностей розрізняють одно-, дво- і тривалентні радикали:



Таблиця 1.2

**Функціональні групи, розташовані в порядку зменшення старшинства**

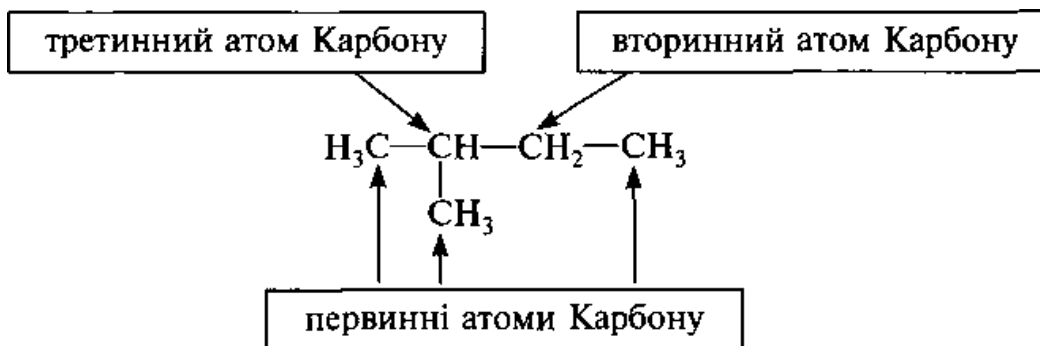
Клас речовини	Функціональна група	Позначення в префіксі	Позначення в суфіксі
Карбонові кислоти	-COOH	карбокси-	-карбонова кислота -ова кислота
Сульфокислоти	-SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфонова кислота
Альдегіди	-COH	форміл-	-карбальдегід -аль
Кетони	>CO	оксо-	-он
Спирти, феноли	-OH	гідрокси-	-ол
Аміни	-NH <sub>2</sub>	аміно-	-амін

Таблиця 1.3

**Функціональні групи, які позначають тільки в префіксі**

Функціональна група	Позначення в префіксі	Функціональна група	Позначення в префіксі
-Cl	хлор-	-Br	бром-
-F	фтор-	-O-	окси
-I	йод-	-NO <sub>2</sub>	нітро-

Розрізняють первинні, вторинні й третинні радикали. Первинним називається атом Карбону, безпосередньо зв'язаний тільки з одним атомом Карбону, вторинним - з двома, третинним - з трьома.



3. Визначивши родоначальну структуру, нумерують її атоми так, щоб старша група дістала якомога менший номер. Якщо сполука не має старшої групи, перевагу при нумерації (менші номери) віддають положенням кратних зв'язків, а за їх відсутності — замісникам.

4. Складають назву всієї сполуки, дотримуючись послідовності: спочатку вказують в алфавітному порядку функціональні групи, крім старшої,



та вуглеводневі радикали (префікс), потім — назву родоначальної структури (корінь), у кінці — кратні зв'язки і старшу функціональну групу (суфікс).

Подвійний зв'язок у назві позначається суфіксом -ен, потрійний -ін.

Положення замісників і кратних зв'язків указують цифрами або буквами (локанти), які розташовують перед префіксом і після суфіксу. За наявності в молекулі декількох однакових замісників або кратних зв'язків для їх позначення використовують множинні префікси: ди-, три-, тетра-, пента-.

В основі радикало-функціонального варіанту утворення назв лежить назва функціонального класу (спирт, етер, кетон та ін.), якому передують назви вуглеводневих радикалів, наприклад: діетиловий етер  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ , етиловий спирт  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , диметилкетон  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

### Ізомерія органічних сполук

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. Вирізняють структурну і просторову ізомерію.

Структурні ізомери відрізняються один від одного послідовністю зв'язування атомів у молекулі, тобто структурою.

Ізомерія карбонового ланцюга зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів, які утворюють карбоний скелет молекули.

Для органічних сполук циклічної будови ізомерія ланцюга може бути зумовлена різною величиною циклу.

Ізомерія положення зумовлена різним положенням однакових функціональних груп або кратних зв'язків при тому ж самому карбонівому скелеті молекули.

Ізомерією функціональних груп називають вид структурної ізомерії, де ізомери відрізняються функціональними угрупованнями.

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.

### Механізми органічних реакцій

Механізм реакції - загальний шлях, яким відбувається перехід від вихідних речовин до кінцевих продуктів реакції.

Гомолітичний (вільнорадикальний) - механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах у кожному з фрагментів, що утворюються (радикали), залишається по одному електрону:  $A-B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$

Гетеролітичний (іонний) - механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах обидва електрони залишаються на одному з фрагментів, що утворюються (іони):  $A-B \rightarrow A^+ + :B^-$ .

Залежно від електронної природи атакуючого реагента реакції, що відбуваються за іонним механізмом, поділяють на нуклеофільні та електрофільні.

Нуклеофільними називаються реагенти (нуклеофіли), які віддають електронну пару при утворенні хімічного зв'язку із субстратом:

- молекули, які містять одну або кілька неподілених пар електронів;
- молекули, які мають центри з підвищеною електронною густиною.

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

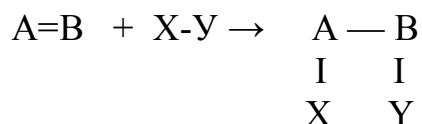
Електрофільними називаються реагенти (електрофіли), які приймають електронну пару від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку:

- катіони та нейтральні молекули, які мають вакантну орбіталь або центри з пониженою електронною густиною.

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.

### Типи органічних реакцій

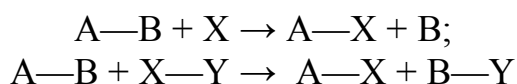
#### 1. Реакції приєднання:



Вони характерні для сполук, які мають кратні зв'язки між атомами Карбону, Карбону і Оксигену, Карбону і Нітрогену, Нітрогену і Нітрогену, а також сполук, що містять атоми з неподіленими електронними парами і вакантними орбіталями. Реакції приєднання можуть відбуватися за такими механізмами:

- а) електрофільне приєднання;
- б) нуклеофільне приєднання;
- в) вільнорадикальне приєднання.

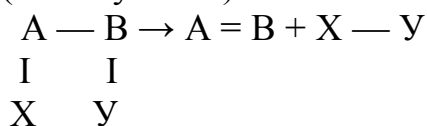
#### 2. Реакції заміщення:



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

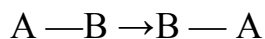
- а) електрофільне заміщення;
- б) нуклеофільне заміщення;
- в) вільнорадикальне заміщення.

3. Реакції відщеплення (елімінування):



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

4. Перегрупування:



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.

За кількістю молекул, які беруть участь у стадії, що визначає швидкість реакції, розрізняють мономолекулярні та біномолекулярні реакції. У лімітуючій (найповільнішій) стадії мономолекулярної реакції беруть участь молекули одного реагенту, у біномолекулярній - молекули двох реагентів.

#### Контрольні питання

1. Сформулюйте основні положення теорії хімічної будови А.М. Бутлерова.
2. Наведіть приклади різних способів зображення хімічних формул органічних сполук.
3. Перелічіть правила утворення назв органічних сполук за міжнародною номенклатурою
4. Надайте визначення поняттям «функціональна група», «радикал», «гомологічний ряд».
5. Охарактеризуйте основні типи хімічних реакцій в органічній хімії.

## ЛЕКЦІЯ 2

### АЛКАНИ

Алкани (насичені вуглеводні) - вуглеводні аліфатичного ряду, в молекулах яких атоми Карбону зв'язані між собою тільки простими ковалентними зв'язками (σ-зв'язками). Загальна формула  $C_nH_{2n+2}$ .

Починаючи з бутану  $C_4H_{10}$ , алкани можуть мати як нерозгалужений карбоновий ланцюг (н-алкани), так і розгалужений.

#### Номенклатура

Перші чотири члени гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви. Назви наступних вуглеводнів з нерозгалуженим ланцюгом утворюються від назв грецьких або латинських числівників, що вказують на кількість атомів Карбону в молекулі, з додаванням суфікса -ан.

За основу назви беруть назву вуглеводню, якому відповідає найдовший нерозгалужений ланцюг (головний ланцюг); якщо у вуглеводні є декілька

ланцюгів однакової довжини, то головним з них вважається той, що має найбільшу кількість розгалужень.

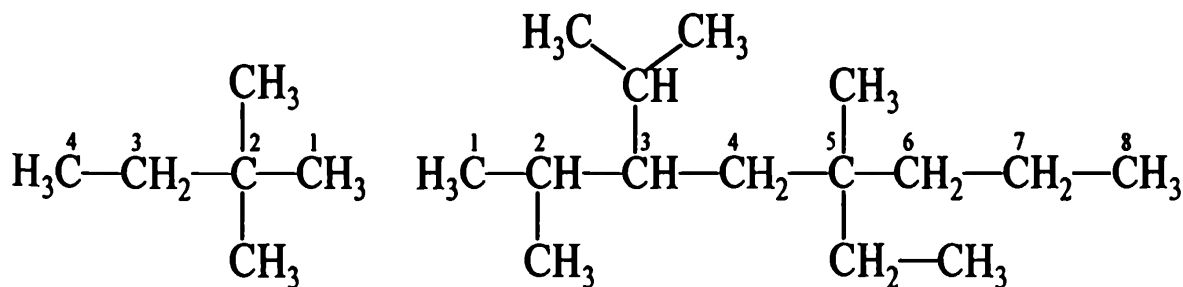
Нумерують атоми Карбону головного ланцюга, починаючи з того кінця, до якого ближче розташований замісник; якщо в молекулі алкану замісники розміщені на однаковій відстані від обох кінців, починають нумерацію з того кінця, до якого ближче знаходиться замісник з назвою, що стоїть в алфавітному порядку раніше.

Повну назву сполуки складають так:

Спочатку перелічують в алфавітному порядку назви замісників, указуючи цифру (локант), що відповідає положенню кожного замісника в головному карбоновому ланцюзі. Якщо вуглеводень містить декілька однакових замісників, то їх кількість позначають множними префіксами ди- (ді-), три-, тетра- тощо, а положення кожного з них у головному ланцюзі - цифрами. Потім називають вуглеводень, якому відповідає головний карбоновий ланцюг у сполуці, що розглядається.

Замісниками при головному карбоновому ланцюзі в алканах є одновалентні залишки алканів, так звані алкільні групи. Назви алкільних груп утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс -ан на -іл (-ил).

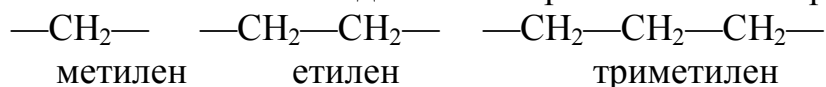
Для утворення назв складних розгалужених радикалів вдаються до нумерації карбонового ланцюга радикалу, причому починають нумерацію завжди з атома Карбону, який має вільну валентність.



**2,2-диметилбутан**

**5-етил-3-ізопропіл-2,5-диметилоктан**

Назви залишків молекул алканів, які мають дві вільні валентності, утворюють від назв відповідних алканів шляхом заміни суфікса -ви на -ілен (-імен), якщо вільні валентності знаходяться біля різних атомів Карбону:



За раціональною номенклатурою алкани розглядають як похідні першого представника цього гомологічного ряду — метану.

### **Ізомерія**

Структурна ізомерія алканів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (ізомерія ланцюга). Вона можлива, починаючи з бутану, який має два структурні ізомери. Гексан  $C_6H_{12}$  має 5 ізомерів, гептан  $C_7H_{16}$  — 9, ейкозан  $C_{20}H_{42}$  — 366319.

### **Способи добування**

*Природні джерела*

Основні природні джерела алканів — нафта і природний газ. Природний газ складається з газоподібних алканів — переважно метану (до 95 %), етану, пропану і бутану.

Для одержання з нафти суміші алканів та інших вуглеводнів її піддають фракційній перегонці. Шляхом перегонки одержують декілька фракцій, кожна з яких — це суміш вуглеводнів, що киплять у певному інтервалі температур (табл 2.1).

**Таблиця 2.1**

**Фракції, які одержують перегонкою нафти**

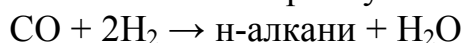
Фракція	Температура кипіння, °С	Суміш алканів
Петролейний етер	20-60	C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub>
Бензин	60-180	C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>
Гас	180-230	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>
Дизельне паливо	230-300	C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub>
Мазут	Понад 300	C <sub>18</sub> і вище

З мазуту перегонкою під вакуумом або з водяною парою одержують солярове масло (C<sub>18</sub>-C<sub>25</sub>), мастила (вуглеводні C<sub>28</sub>-C<sub>38</sub>), вазелін та парафін. Подальшою перегонкою фракцій нафти можна здобути індивідуальні алкани.

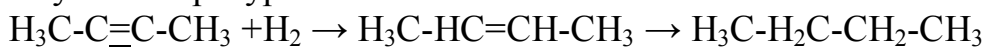
Природний газ розділяють на складові компоненти шляхом зрідження з подальшою фракційною перегонкою.

*Синтетичні методи добування*

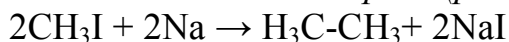
*Каталітичне гідрування карбон (II) оксиду.* Пропускаючи суміш карбон (II) оксиду і водню над залізним або кобальтовим каталізатором при 180-300°C, одержують суміш вуглеводнів, що складається переважно з нормальних алканів, молекули яких містять 6-10 атомів Карбону:



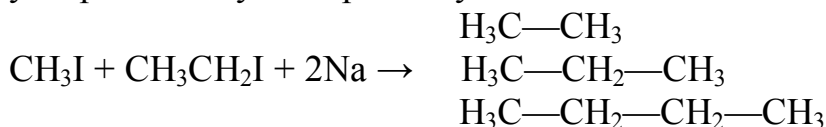
*Каталітичне гідрування алкенів і алкінів.* Як каталізатори застосовують тонкоздрібнені метали — платину, паладій або нікель. Реакція відбувається при звичайних тиску і температурі:



*Взаємодія галогеналканів з металічним натрієм (реакція Вюрца):*

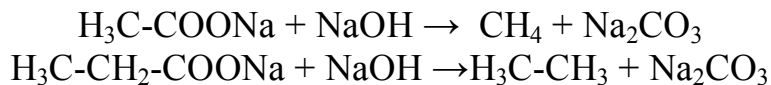


Якщо вихідні речовини - два різні галогеналкани, то в результаті реакції утворюється суміш трьох- вуглеводнів:



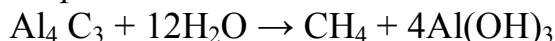
Замість натрію в цій реакції можуть бути використані Zn, Mg. Найлегше реакція Вюрца проходить з первинними йодалканами, важче — з бром- і хлоралканами. Вторинні і третинні галогенопохідні в умовах реакції Вюрца практично не утворюють алканів. У цьому випадку переважно відбувається реакція з утворенням алкенів.

Сплавляння солей карбонових кислот з лугами. Використовують солі карбонових кислот з лужними металами і натрій гідроксид. При сплавлянні утворюється алкан, який має на один атом Карбону менше, ніж у вихідній карбоновій кислоті:

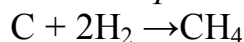


Специфічні методи добування метану.

Дія води на алюміній карбід:



Згорання вуглецю в атмосфері водню при температурі електричної дуги:



### Фізичні властивості

За звичайних умов чотири перші члени гомологічного ряду - газоподібні речовини. Нормальні алкани з кількістю атомів Карбону від 5 до 17 - рідини, далі йдуть тверді речовини.

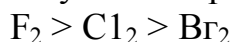
Зі збільшенням молекулярної маси алканів у гомологічному ряду зростають температури плавлення і кипіння. Ізомери з розгалуженим карбоновим ланцюгом мають нижчі температури кипіння, ніж нормальні алкани. Газоподібні і тверді алкани не мають запаху, рідкі — мають характерний «бензиновий» запах. Усі алкани легші за воду і практично не розчиняються в ній. Але вони добре розчиняються в неполярних розчинниках: діетиловому етері, чотирьохлористому вуглеці, бензені та інших, причому зі збільшенням молекулярної маси розчинність зменшується.

### Хімічні властивості

За звичайних умов алкани мало реакційні: стійкі до дії кислот, лугів і окисників. Хімічна інертність зумовлена високою міцністю  $\sigma$ -зв'язків С-С і С-Н, які також практично неполярні і тому алкани не схильні до гетеролітичного розриву, але здатні розщеплюватися гомолітично з утворенням вільних радикалів.

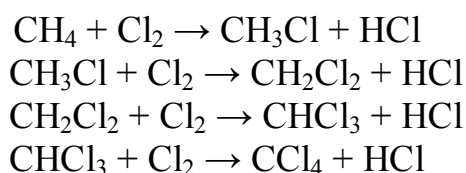
Хімічні перетворення алканів частіше супроводжуються гомолітичним розщепленням зв'язків С-Н з подальшим заміщенням атома Гідрогену на інші атоми або групи атомів, тобто для них характерні *реакції заміщення*, які відбуваються за радикальним механізмом.

*Галогенування.* Алкани легко реагують з галогенами (крім йоду), утворюючи суміші моно- і полігалогеналканів. За реакційною здатністю в реакціях з алканами галогени розташовуються в ряд:



Із фтором реакція набуває характеру вибуху. Енергія, яка виділяється при заміщенні атома Гідрогену на Флуор, перевищує енергію дисоціації зв'язку С-С. Тому при фторуванні алканів поряд із заміщенням атомів Гідрогену Флуором відбувається розрив кар-бон-карбонових зв'язків, унаслідок чого утворюється складна суміш фторопохідних.

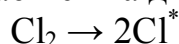
Реакція з хлором значно менш екзотермічна, вона проходить при УФ-опроміненні або нагріванні (300°C). При взаємодії метану з хлором атоми Гідрогену поступово заміщуються на атоми Хлору:



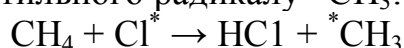
Реакція відбувається за вільнорадикальним механізмом (М. М. Семенов).

У ланцюговому процесі виділяють три стадії: ініціювання; розвиток ланцюга; обрив ланцюга.

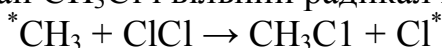
*I. Ініціювання.* Під дією енергії квантів світла або нагрівання молекула хлору активується і розпадається на два вільні радикали:



*II. Розвиток ланцюга.* Утворені радикали хлору атакують зв'язок С-Н у молекулі метану, відщеплюючи при цьому атом Гідрогену з утворенням хлороводню HCl і вільного метильного радикалу  $^*\text{CH}_3$ :



Метильний радикал, у свою чергу, атакує молекулу хлору, відриває атом галогену і утворює хлорометан  $\text{CH}_3\text{Cl}$  і вільний радикал хлору:

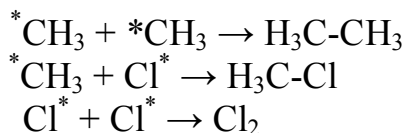


Утворений радикал хлору повторює цикл перетворень, тобто відбувається ланцюговий процес, в якому атом Хлору, витрачений на попередній стадії зростання ланцюга, сприяє вивільненню нового радикалу хлору на наступній.

Таким чином утворюється суміш моно-, ди-, три- і тетрахлоропохідних метану:

Ланцюговий процес припиняється тільки після зникнення всіх вільних радикалів, що утворюються в процесі реакції.

*III. Обрив ланцюга* відбувається в процесі рекомбінації (димеризації) вільних радикалів:

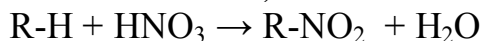


Заміщення атому Гідрогену на атом Галогену в алканах відбувається здебільшого вибірково: у першу чергу заміщується атом Гідрогену при третинному атомі Карбону, потім - при вторинному і в останню чергу - при первинному.

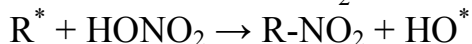
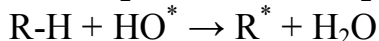
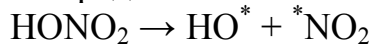
Така послідовність заміщення зумовлена стійкістю вільних радикалів, які утворюються при відщепленні атома Гідрогену, та енергією зв'язку С-Н. Легше розривається зв'язок С-Н у третинного атома Карбону ( $E_{\text{зв}} = 376$  кДж/моль), потім - у вторинного (390 кДж/моль), затим — у первинного (415 кДж/моль). Чим стійкіший вільний радикал, тим легше він утворюється. Оскільки третинні алкільні радикали стабільніші за вторинні, а тим паче - за первинні, реакційна здатність зв'язків С—Н при галогенуванні алканів збільшується в ряду: первинний < вторинний < третинний атом Карбону.

*Нітрування.* Реакція ґрунтується на взаємодії алканів з нітратною кислотою. Концентрована нітратна кислота за звичайних умов не взаємодіє з алканами; при нагріванні вона діє переважно як окисник. При нагріванні алканів з розведеною кислотою (140°C) відбувається заміщення одного з атомів

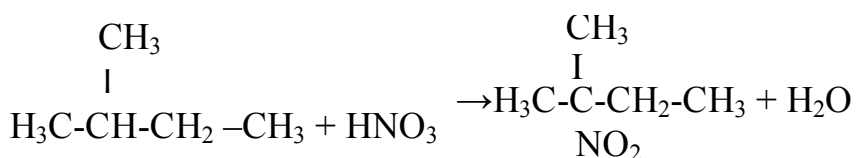
Гідрогену нітрогрупою (реакція Коновалова):



Реакція відбувається за вільнорадикальним механізмом:



При нітруванні найлегше заміщується Гідроген біля третинного атома Карбону, потім — біля вторинного і, нарешті,— біля первинного.



Для реакції нітрування також використовують димер  $N_2O_4$ , який під час розриву зв'язку N—N утворює радикали:  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ .

*Крекінг*

Крекінг алканів — це процес термічного розщеплення алканів.

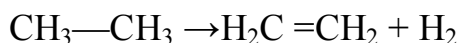
Під дією високих температур алкани розкладаються з розривом зв'язків C—C і C—H. При цьому одночасно відбуваються процеси дегідрування, ізомеризації та циклізації. Чим більша молекулярна маса алкану, тим легше він розщеплюється.

Термічний крекінг проводять при  $800^\circ\text{C}$  і 2-7 МПа, каталітичний - при  $450-500^\circ\text{C}$  у присутності алюмосилікатних каталізаторів) при атмосферному тискові.

Найстійкіший до термічного розкладу метан. При температурі  $1500^\circ\text{C}$  він піддається розпаду з утворенням ацетилену:



Етан розкладається при  $700^\circ\text{C}$ :



Вищі алкани під час термічного крекінгу розкладаються з утворенням складної суміші нижчих алканів і алкенів. Розрив ланцюга молекули може статися в будь-якому місці.

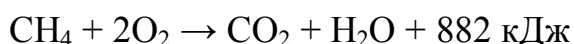
Термічний крекінг відбувається за радикальним механізмом. При каталітичному крекінгу розщеплення зв'язків C—C супроводжується переважно ізомеризацією n-алканів в алкани з розгалуженим ланцюгом.

### Окремі представники

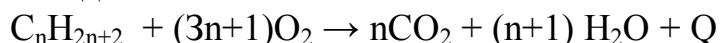
*Метан.* За нормальних умов це газ, що не має запаху, малорозчинний у воді. Метан є основною складовою частиною природного газу. З нього добувають багато речовин для органічного синтезу, окиснюючи киснем повітря в присутності деяких каталізаторів:



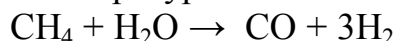
За умов надлишку кисню або на повітрі метан (алкани) згорають з виділенням великої кількості теплоти:



У загальному вигляді:



Важливе практичне значення має реакція метану з водяною парою (конверсія метану) при високій температурі і за наявності каталізатора:



а також при неповному згоранні:  $CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$

отримують суміш газів (CO, H<sub>2</sub>), які є найважливішою сировиною для органічного синтезу.

*Етан* C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *пропан* C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *бутан* C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. За нормальних умов це безбарвні гази, без запаху, легко зріджуються, що дозволяє використовувати їх у побуті як паливо (балонний зріджений газ). Застосовуються як сировина для здобування етилену, пропілену, бутадієну та ін.

*Вазелінове масло*. Це безбарвна масляниста рідина без запаху і смаку, не розчинна у воді. За хімічною структурою — суміш алканів з кількістю атомів Карбону до 15. Використовується в медицині, у фармації, парфумерно-косметичній промисловості.

*Вазелін*. Безбарвна або світло-жовтого кольору однорідна речовина, практично нерозчинна у воді, являє собою суміш рідких і твердих алканів C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub>. Широко застосовується у фармації як основа для виготовлення мазей.

*Парафін*. Біла тверда маса без запаху і смаку, жирна на дотик, нерозчинна у воді. Складається із суміші твердих алканів C<sub>19</sub>-C<sub>35</sub>. Застосовується у фармації як основа для виготовлення мазей.

### Контрольні питання

1. Назвіть фракції вуглеводнів, які отримують при перегонці нафти. Чим вони відрізняються між собою?
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання алканів.
3. На підставі хімічної будови молекул охарактеризуйте хімічні властивості алканів.
4. Опишіть механізм реакцій галогенування та нітрування алканів.
5. Надайте характеристику окремим представникам алканів та їх промислового застосування.

## ЛЕКЦІЯ 3

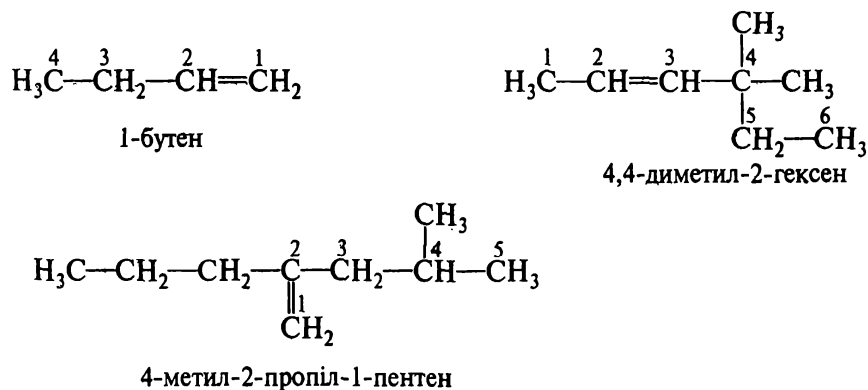
### АЛКЕНИ

Алкенами називаються вуглеводні аліфатичного ряду загальної формули C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, які містять один подвійний зв'язок.

**Номенклатура** Назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс -ан на -ен і вказуючи положення подвійного зв'язку в ланцюзі карбонових атомів.

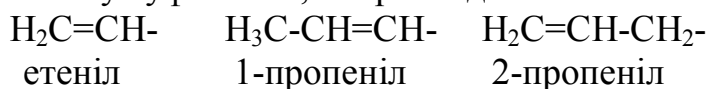
1. Вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що включає подвійний зв'язок (головний карбоновий ланцюг). Атоми Карбону головного ланцюга нумерують з того кінця ланцюга, до якого ближче подвійний зв'язок;

2. Перелічують в алфавітному порядку вуглеводневі замісники і вказують їх положення в головному ланцюзі. Потім називають вуглеводень, якому відповідає головний карбоновий ланцюг, а перед назвою через дефіс ставлять цифру, яка свідчить про положення подвійного зв'язку (номер першого з двох атомів Карбону, які утворюють подвійний зв'язок).

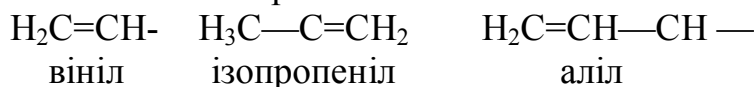


Для нижчих членів ряду алкенів застосовують також тривіальні назви - етилен, пропілен, бутилен.

Назви одновалентних радикалів, утворених з алкенів, отримують додаванням до назви алкену суфікса -іл, наприклад:



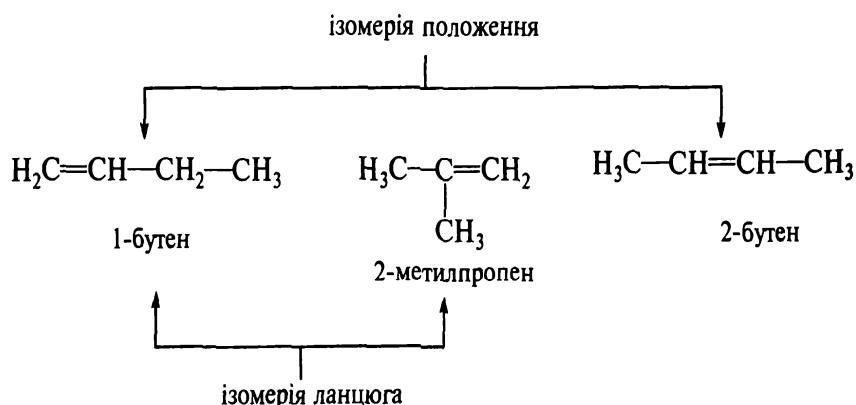
Деякі радикали мають також тривіальні назви:



За раціональною номенклатурою алкени розглядають як похідні етилену, в якому один або кілька атомів Гідрогену заміщені на радикали.

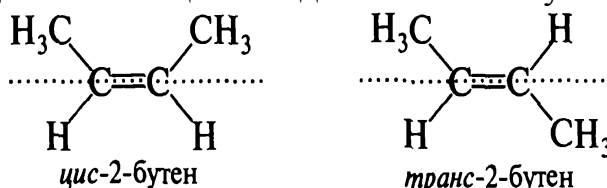
### Ізомерія

Структурна ізомерія алкенів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (ізомерія ланцюга) і різним положенням подвійного зв'язку (ізомерія положення). Бутен  $\text{C}_4\text{H}_8$  може існувати у вигляді трьох структурних ізомерів:



Крім того, у ряду алкенів має місце геометрична (цис-транс-) 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.

Поява цього виду ізомерії зумовлена неможливістю вільного обертання навколо подвійного зв'язку в молекулі і різним розміщенням атомів або груп атомів у просторі відносно площини подвійного зв'язку.



Геометричні ізомери з подвійним зв'язком мають високу стійкість, до того ж транс-ізомери стійкіші за цис-ізомери. Перетворення одного ізомеру в інший відбувається за жорстких умов (висока температура, опромінювання УФ) і вимагає розриву  $\pi$ -зв'язку.

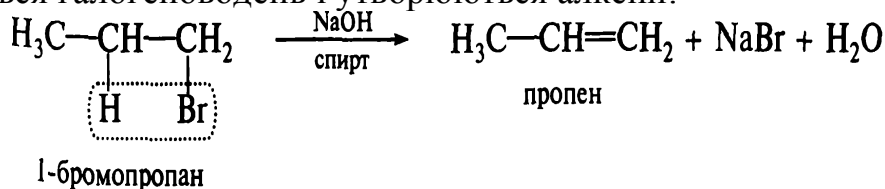
Геометричні ізомери мають різні фізичні властивості (температури плавлення, кипіння, розчинність і т. д.).

### Способи добування

У невеликих кількостях алкени зустрічаються в деяких родовищах нафти і природного газу, з яких можуть бути виділені в чистому вигляді. Алкени утворюються також при термічному крекінгу вищих алканів.

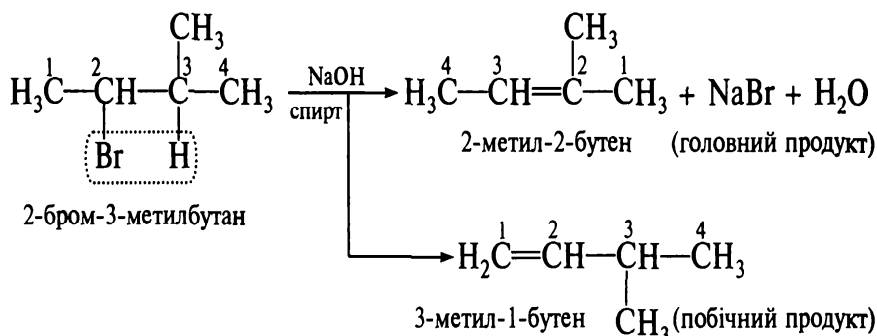
Більшість синтетичних методів добування ґрунтується на елімінуванні (відщепленні) атомів або груп атомів від молекул алканів, галогеналканів і спиртів.

*Дегідрогалогенування моногалогеналканів.* При нагріванні моногалогеналканів зі спиртовим розчином натрій (калій) гідроксиду відщеплюється галогеноводень і утворюються алкени:



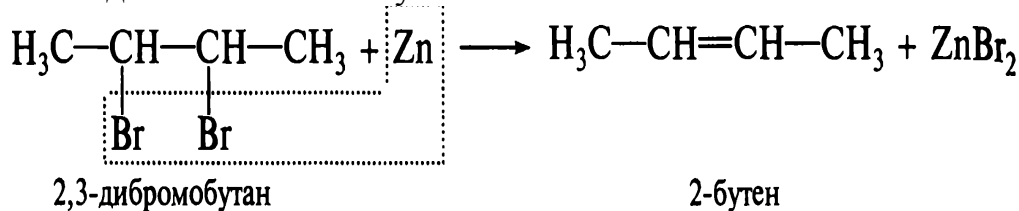
Порядок відщеплення галогеноводню від вторинних і третинних галогеналканів визначається переважно за правилом Зайцева:

Якщо в молекулі галогеналкану є альтернативні шляхи відщеплення галогеноводню, то реалізується переважно той, де подвійний зв'язок утворюється при найбільш заміщеному атомі Карбону. Тобто разом з галогеном від найменш гідрогенованого сусіднього атома Карбону відходить атом Гідрогену.

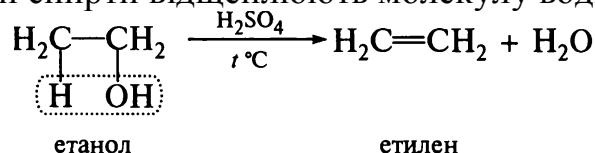


*Дегалогенування дигалогеналканів.* Дигалогеналкани з атомами галогену біля

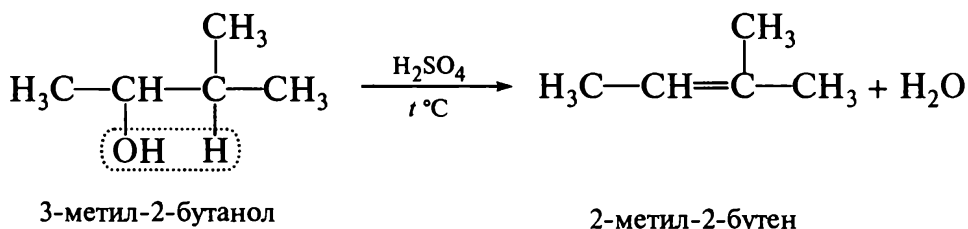
сусідніх атомів Карбону при дії цинку або магнію у водно-спиртовому розчині відщеплюють два атоми галогену:



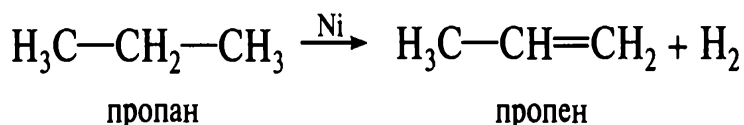
Дегідратація насичених спиртів. При нагріванні із сильними мінеральними кислотами спирти відщеплюють молекулу води:



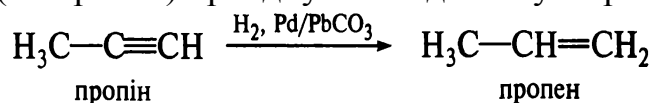
Легше відщеплюють воду вторинні і особливо третинні спирти. Відщеплення води в молекулах таких спиртів відбувається за правилом Зайцева:



Дегідрування алканів (промисловий метод). При температурі 300-500°C у присутності каталізаторів (тонкоздрібнені нікель, хром (III) оксид) алкани відщеплюють водень:



Селективне гідрування алкінів. У присутності каталізаторів зі зменшеною активністю (Fe, частково дезактивовані, «отруєні» солями важких металів Pd і Pt) алкіни селективно (вибірково) приєднують водень з утворенням алкенів:



### Фізичні властивості

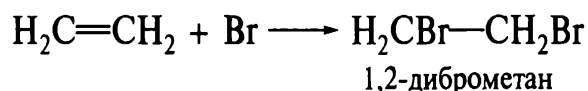
Чотири перші представники гомологічного ряду алкенів за нормальних умов - гази, далі йдуть рідини (C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>), потім - тверді речовини. Усі алкени практично нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках. Температури кипіння н-алкенів, як правило, вищі, ніж їх ізомерів з розгалуженим ланцюгом атомів Карбону; цис-ізомери здебільшого мають вищі температури кипіння і нижчі температури плавлення порівняно з транс-ізомерами.

### Хімічні властивості

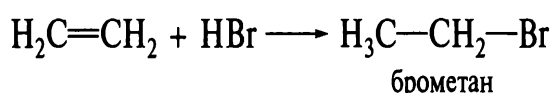
Головною структурною особливістю, що визначає реакційну здатність алкенів, є наявність в їх молекулі подвійного карбон-карбонового зв'язку.

Алкени досить легко вступають у реакції приєднання, характерні також реакції окиснення, відновлення і полімеризації.

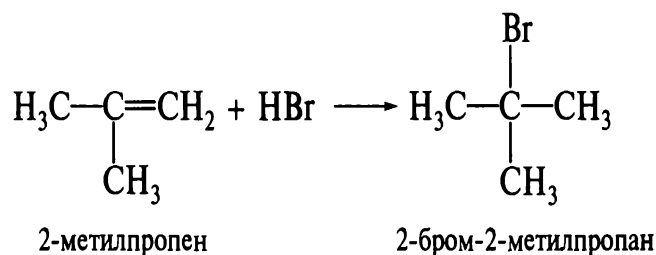
*Приєднання галогенів (галогенування).* Алкени досить легко приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку хлор і бром, важче - йод з утворенням дигалогенопохідних алканів, що містять атоми галогену біля сусідніх атомів Карбону:



*Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування)* з утворенням галогеналканів:

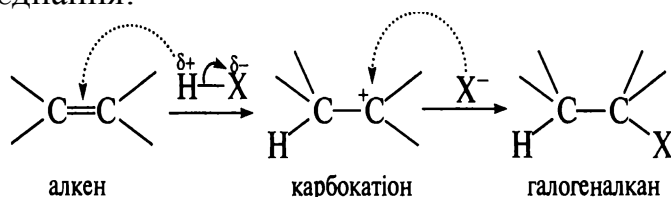


Згідно з правилом В.В. Марковникова при взаємодії галогеноводнів і споріднених з ними сполук з несиметричними алкенами атом Гідрогену приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку до більш гідрогенізованого атома Карбону, тобто до атома Карбону, який зв'язаний з більшою кількістю атомів Гідрогену.



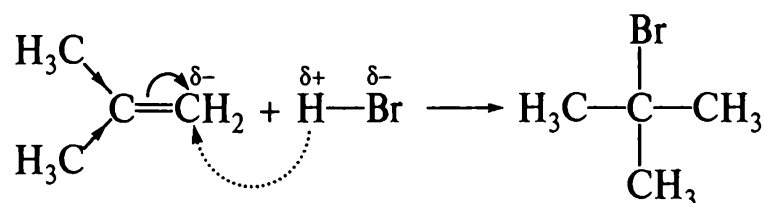
Приєднання галогеноводнів до алкенів, як і приєднання галогенів, відбувається за гетеролітичним електрофільним механізмом.

Спочатку електронодефіцитний атом Гідрогену молекули галогеноводню ( $\text{H}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ ) атакує  $\pi$ -електрони подвійного зв'язку алкену з утворенням карбокатиона, який потім реагує з галогенід-іоном, утворюючи кінцевий продукт приєднання:

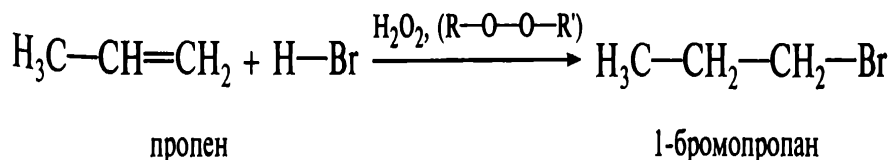


Реакційна здатність галогеноводнів з алкенами зростає в ряду:  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .

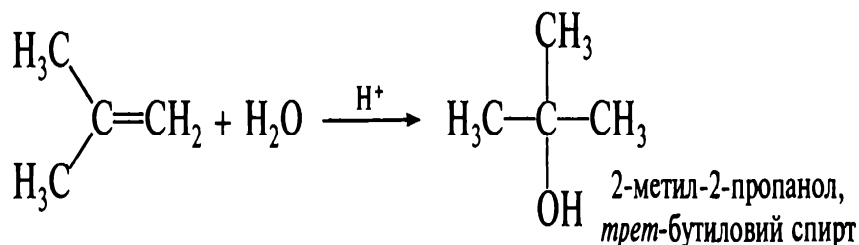
Такий напрямок приєднання визначається поляризацією молекули несиметричного алкену в nereагуючому стані (статичний фактор) і відносною стійкістю карбокатиона, який утворюється на стадії I реакції (динамічний фактор).



Правило Марковникова не завжди виконується. У присутності пероксидів приєднання бромоводню до несиметричних алкенів відбувається так:

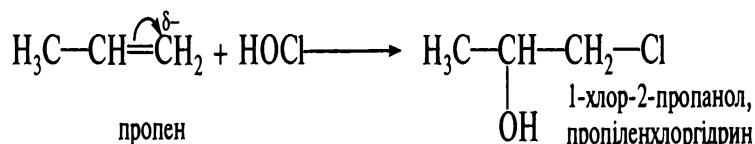


Приєднання води (гідратація) у присутності мінеральних кислот (сульфатна, нітратна, хлорна та ін.). Реакція відбувається за правилом Марковникова і приводить до утворення спиртів:



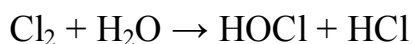
Гідратація алкенів відбувається подібно до приєднання галогеноводнів, з первісною атакою протона.

Приєднання гіпогалогенних кислот (гіпогалогенування) - HOCl, HOBr, HOI з утворенням галогеногідринів:

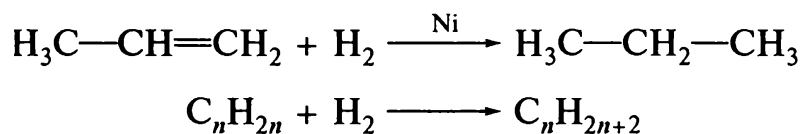


Приєднання відбувається за електрофільним механізмом згідно з правилом Марковникова, тобто позитивно заряджений іон галогену спрямовується до більш гідрогенізованого атома Карбону при подвійному зв'язку.

Гіпогалогенування звичайно проводять дією на алкен водного розчину галогену:



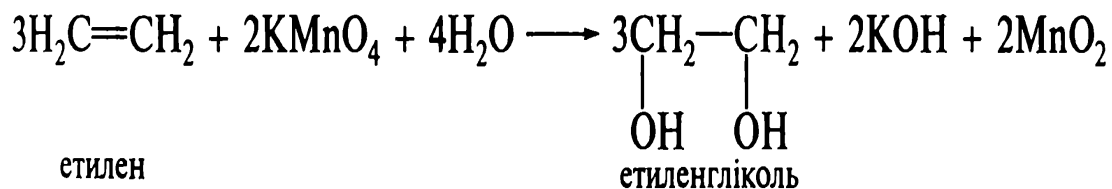
Відновлення алкенів (гідрування) у присутності каталізаторів (тонкоздрібнені Pt, Pd або NiO):



Відновлення алкенів у промисловості проводять у присутності тонкоздрібненого нікелю при температурі 150-300°C.

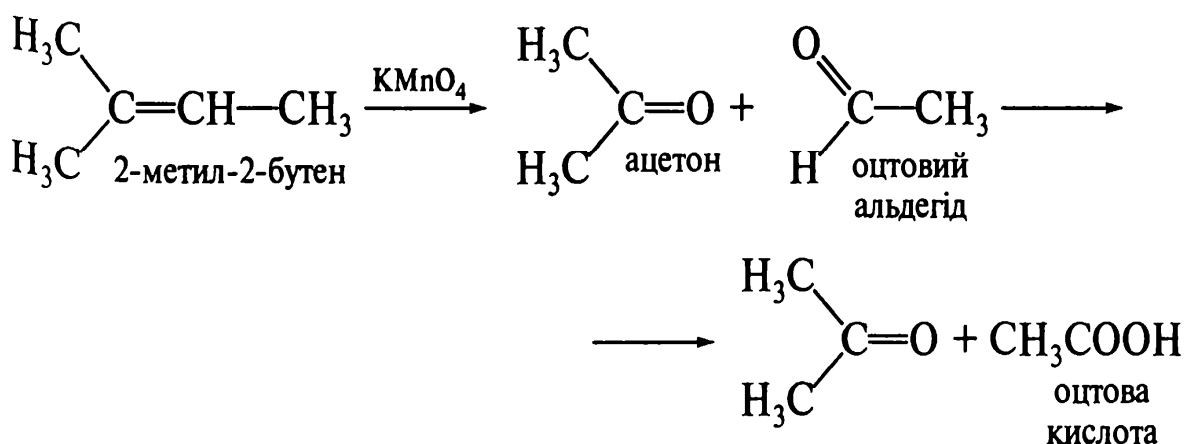
**Окиснення алкенів.** Окиснюються алкени досить легко. Напрямок реакції залежить від природи окисника і умов проведення реакції.

Окиснення калій перманганатом (реакція Вагнера). Розбавлений розчин  $\text{KMnO}_4$  у нейтральному або слаболужному середовищі окиснює алкени до двоатомних спиртів (гліколів). При цьому знебарвлюється рожевий розчин  $\text{KMnO}_4$  і випадає коричневий осад манган (IV) оксиду:

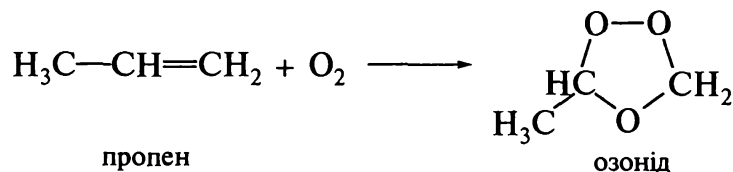


Для доведення наявності подвійного зв'язку застосовують реакцію алкенів з розчином бром у хлороформі або чотирьохлористому вуглеці (спостерігається знебарвлення розчинів бром) і реакцію окиснення розведеним розчином  $\text{KMnO}_4$  у нейтральному або лужному середовищі (спостерігається зникнення рожево-фіолетового забарвлення калій перманганату).

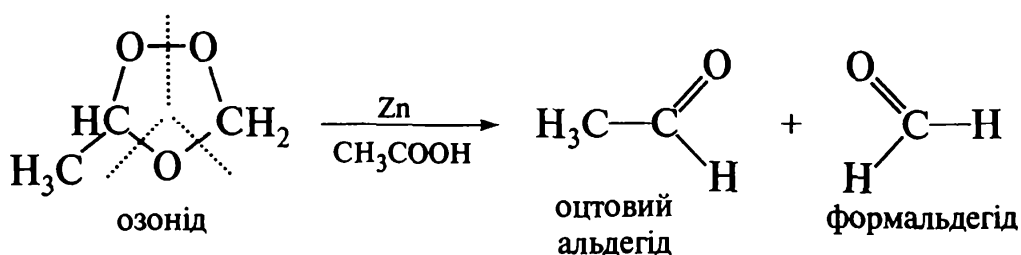
Концентровані розчини  $\text{KMnO}_4$  окиснюють алкени з розривом зв'язку. Залежно від структури алкену утворюються кетони і альдегіди, причому останні окиснюються далі, до карбонових кислот:



**Озонування алкенів** проходить за складним механізмом з утворенням озонідів:

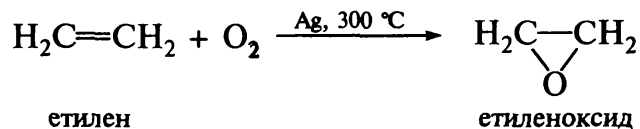


Багато озонідів вибухонебезпечні. При дії цинку в оцтовій кислоті озоніди розкладаються, утворюючи карбонільні сполуки:

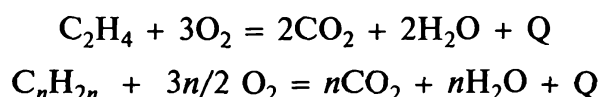


Одержані карбонільні сполуки можуть бути ідентифіковані, що дозволяє застосовувати реакцію озонування для визначення положення подвійного зв'язку. Реакцію можна застосувати для встановлення кількості подвійних карбон-карбонівих зв'язків у молекулі.

Окиснення алкенів киснем повітря в присутності срібного каталізатора з утворенням епоксидів:



При високотемпературному окисненні в кисні або на повітрі алкени згорають:

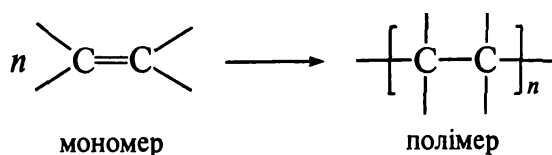


### Полімеризація алкенів

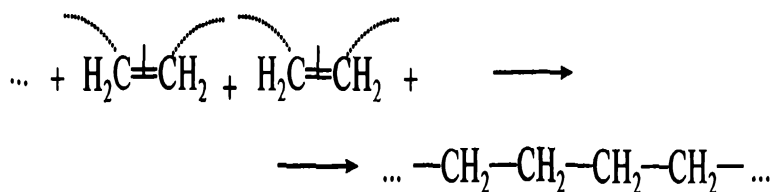
Полімеризацією називається процес утворення високомолекулярних сполук (полімерів) з низькомолекулярних речовин (мономерів).

У реакцію полімеризації можуть вступати молекули одного й того ж мономера, а також молекули двох і більше різних мономерів.

Полімеризація алкенів являє собою процес послідовного зв'язування молекул алкену одна з одною внаслідок розриву подвійного зв'язку.



Процес полімеризації здійснюється в присутності каталізаторів (ініціаторів) і включає три основні стадії: зародження ланцюга (ініціювання), зростання ланцюга, обрив ланцюга



Полімеризація алкенів відбувається при високих тиску і температурі, а також у присутності різноманітних каталізаторів (пероксидних сполук, металоорганічних комплексів та ін.).

Поліетилен — твердий, білого кольору, жирний на дотик, нагадує парафін. Розчини кислот, лугів, окисників на нього не діють. Концентрована нітратна кислота руйнує поліетилен. Це діелектрик, тому придатний для ізоляції електродотів та кабелів. Використовується також як пакувальний

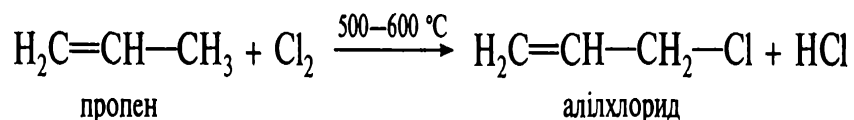
матеріал, з нього виготовляють деталі в хімічному приладобудуванні, ємкості для зберігання й транспортування агресивних рідин.

Поліпропілен має багато спільного з поліетиленом: твердий, жирний на дотик, білого кольору. Стійкий до агресивних середовищ, міцний. З поліпропілену виготовляють ізоляційний матеріал, труби, хімічні прилади, технічні тканини, канати. Вироби з поліпропілену витримують більш високі температури (до 140°C), ніж вироби з поліетилену.

Політетрафторетилен (фторопласт-4, тефлон) — речовина молочно-білого кольору; абсолютно хімічно стійкий, не змінює свої фізичні властивості від -269 до +200°C; зберігає властивості діелектрика від -60 до +200°C. Предмети, виготовлені з нього, гнучкі, але міцні. З тефлону виготовляють хімічне обладнання.

Алільне галогенування алкенів

При дії на алкени Cl<sub>2</sub>, у присутності ініціаторів процесу утворення вільних радикалів (УФ-світло) відбувається не приєднання галогену за місцем розриву подвійного зв'язку, а вільнорадикальне заміщення на галоген атома Гідрогену, який знаходиться при атомі Карбону в α-положенні до подвійного зв'язку (алільне положення). Так, при температурі 500—600°C пропен реагує з хлором, утворюючи алільхлорид:



### Контрольні питання

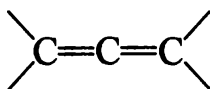
1. Які види ізомерії характерні для алкенів? Наведіть приклади.
2. Напишіть рівняння хімічних реакцій отримання алкенів з органічних сполук різних класів.
3. Охарактеризуйте хімічні зв'язки в молекулах алкенів та їх вплив на хімічні властивості.
4. Наведіть приклади типових хімічних реакцій алкенів, що відбуваються за подвійним зв'язком.
5. В чому полягає сутність реакції полімеризації? Які полімери знаходять широке застосування у народному господарстві?

## ЛЕКЦІЯ 4

### АЛКАДІЄНИ. АЛКІНИ

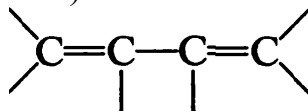
Алкадієнами називаються вуглеводні аліфатичного ряду загальної формули C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, які містять два подвійні зв'язки. За взаємним розміщенням подвійних зв'язків розрізняють:

Алкадієни з кумульованими подвійними зв'язками (біля одного атома Карбону):

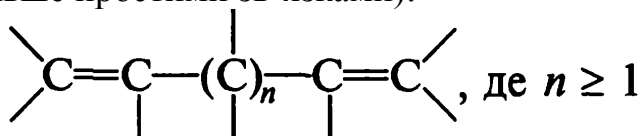


Такі сполуки ще називають аленами за тривіальною назвою найпростішого представника цього ряду — алену  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ .

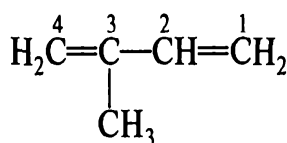
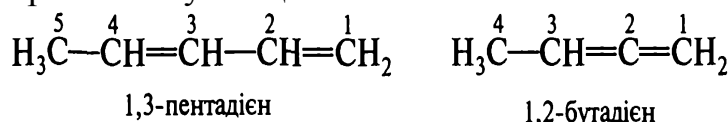
Алкадієни зі спряженими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком):



Алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені двома або більше простими зв'язками):



Назви алкадієнів утворюють аналогічно назвам алкенів. Наявність двох подвійних зв'язків позначають суфіксом -дієн, указуючи положення кожного з них у головному карбоновому ланцюзі:

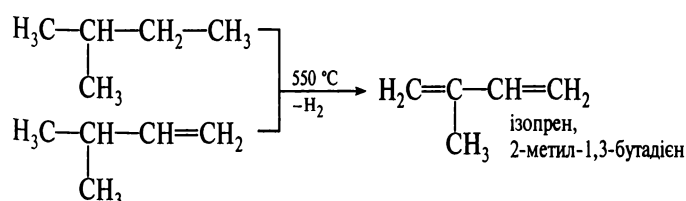
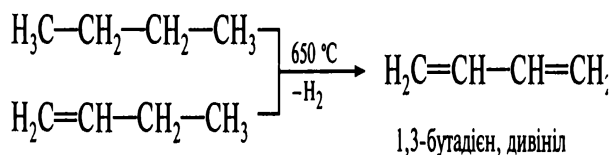


2-метил-1,3-бутадієн

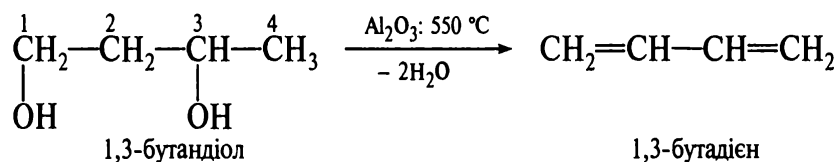
### Алкадієни зі спряженими зв'язками

#### Способи добування

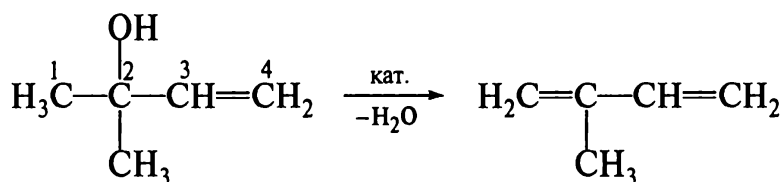
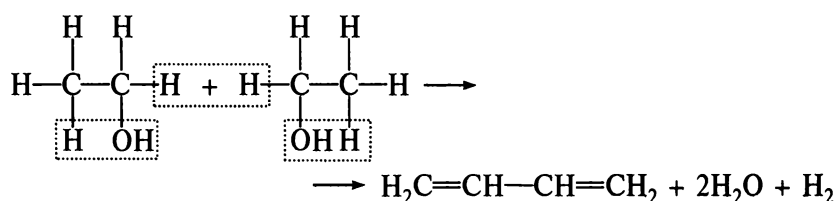
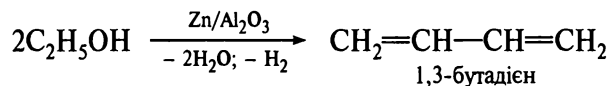
*Дегідрування алканів і алкенів у присутності алюмохромового каталізатора.*



*Дегідратація діолів (гліколів).* 1,3- та 1,4-діоли в присутності мінеральних кислот або алюміній оксиду відщеплюють воду з утворенням спряжених алкадієнів:



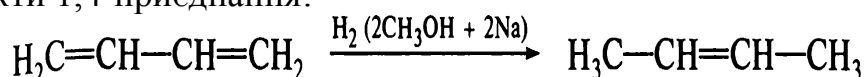
*Дегідратація спиртів.* Метод має важливе промислове значення для здобування 1,3-бутадієну та ізопрену (С. В. Лебедєв):



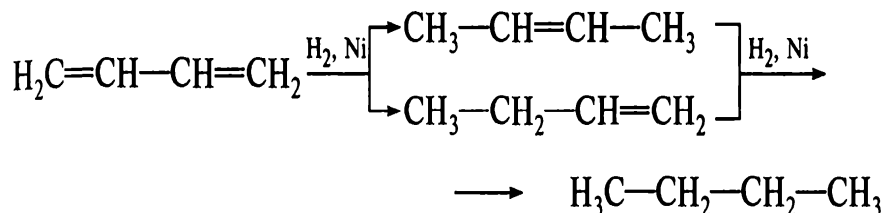
### Хімічні властивості

Для алкадієнів зі спряженими зв'язками характерні реакції приєднання і полімеризації, властиві алкенам. Порівняно з алкенами спряжені дієни виявляють вищу реакційну здатність. У реакціях електрофільного приєднання найчастіше утворюється два продукти, з яких один є результатом приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку (1,2-приєднання), а другий — по кінцях спряженої системи (1,4-приєднання). Співвідношення цих продуктів залежить від умов перебігу реакції, природи електрофільного реагенту.

*Гідрування.* Водень в момент виділення утворює з 1,3-алкадієнами, як правило, продукти 1,4-приєднання:

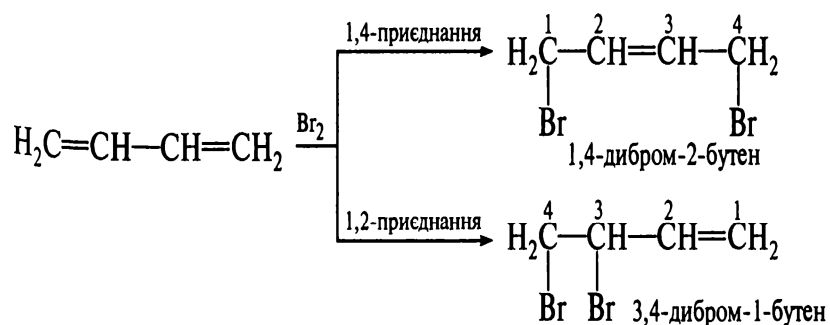


У присутності каталізаторів (Ni, Pt) 1,3-алкадієни приєднують Гідроген в 1,2- і 1,4-положеннях з утворенням відповідних алкенів, які піддаються подальшому гідруванню — до алканів:

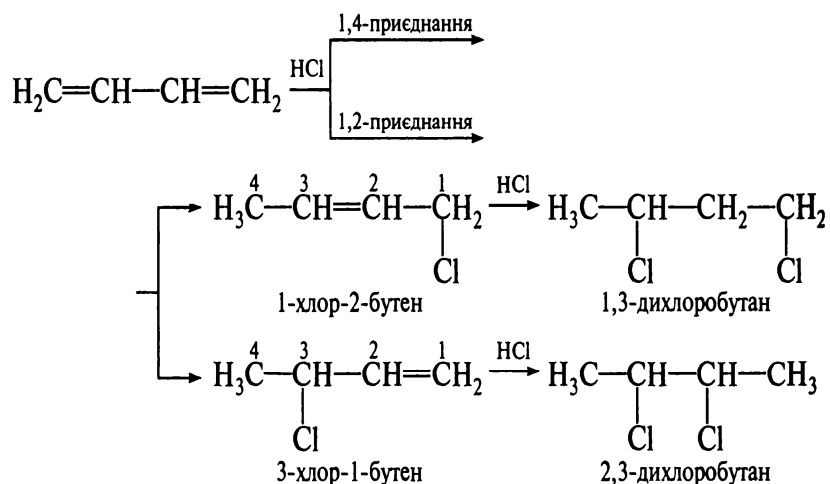


*Приєднання галогенів* до спряжених дієнів призводить до утворення суміші продуктів 1,2- і 1,4-приєднання, склад якої залежить від природи галогену, структури дієнового вуглеводню і умов проведення реакції.

Зазвичай при підвищенні температури і переході від хлору до йоду збільшується вихід продукту 1,4-приєднання.

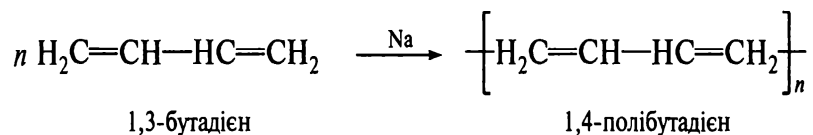
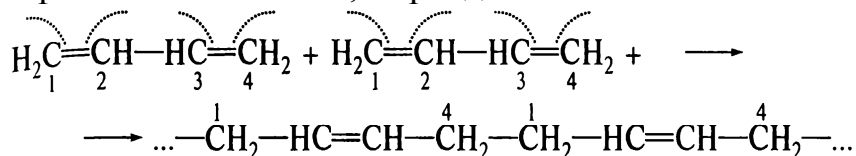


Приєднання галогеноводнів відбувається з утворенням продуктів 1,2- і 1,4-приєднання:

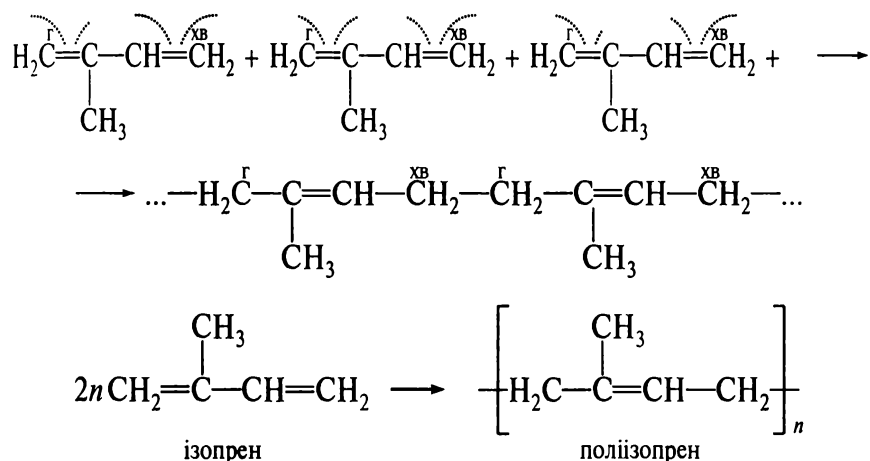


Подальше приєднання хлороводню відбувається за правилом Марковникова (до продукту 1,2-приєднання) та згідно із значенням індуктивного ефекту (до продукту 1,4-приєднання).

*Полімеризація.* Як ініціатори застосовують органічні та неорганічні перокси, металоорганічні сполуки, лужні метали. Утворення полімеру відбувається переважно за типом 1,4-приєднання:



При полімеризації заміщених дієнів 1,4-приєднання відбувається за принципом «голова до хвоста»:



### Окремі представники

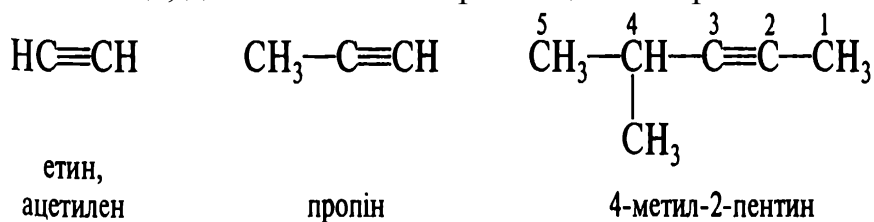
Бутадієн (дивініл). Безбарвний газ із характерним запахом. При 20°C існує переважно у вигляді транс-ізомеру. Добре розчиняється в етері і бензені, не розчиняється у воді. При температурі 420°C самозаймається. Використовується для одержання синтетичних каучуків, пластиків.

2-метил-1,3-бутадієн (ізопрен). Безбарвна рідина (т. кип. 34,1°C), не розчиняється у воді, добре розчинна у більшості вуглеводневих розчинників. Ізопрен - основа багатьох природних сполук, таких, як натуральний каучук, терпени, стероїди. Широко використовується в промисловості для одержання ізопренового каучуку, ароматичних речовин, лікарських засобів.

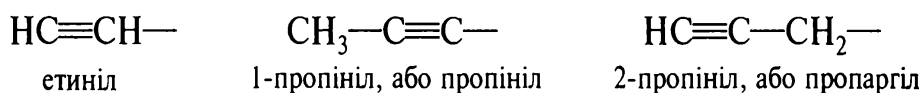
### Алкіни

Алкінами називаються вуглеводні аліфатичного ряду загальної формули  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , які містять один потрійний зв'язок.

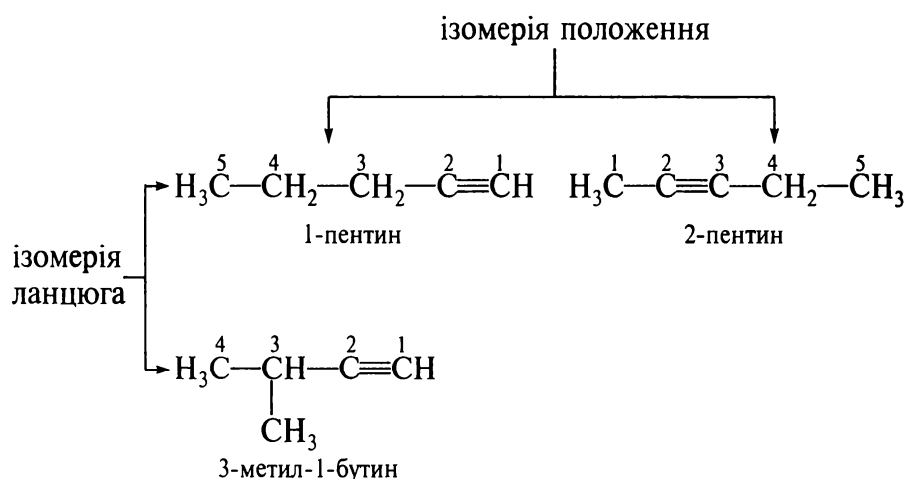
За номенклатурою ІЮПАК назви алкінів утворюють від назв відповідних алканів заміною суфікса -ан на -ин (-ін), указуючи положення потрійного зв'язку в карбоновому ланцюзі. Нумерацію головного карбонового ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розміщено потрійний зв'язок:



Назви вуглеводневих залишків (радикалів) алкінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса -іл:

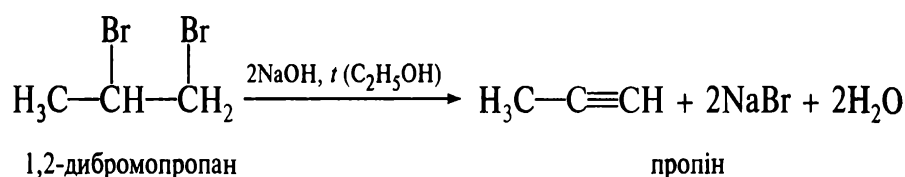
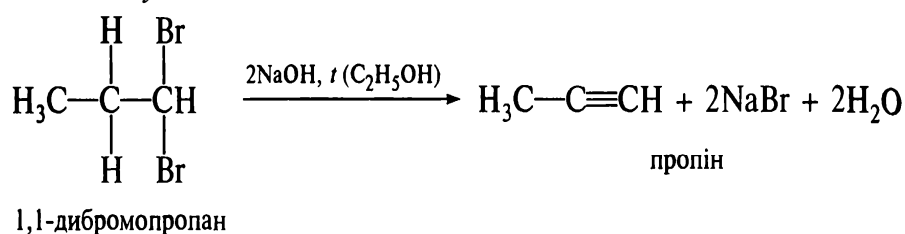


Для алкінів характерна структурна ізомерія, зумовлена різною структурою карбонового ланцюга і різним положенням потрійного зв'язку:

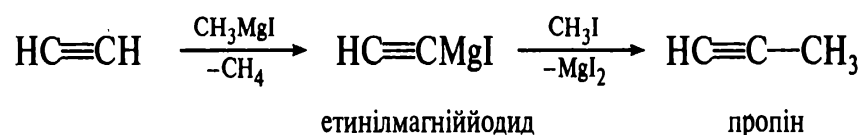
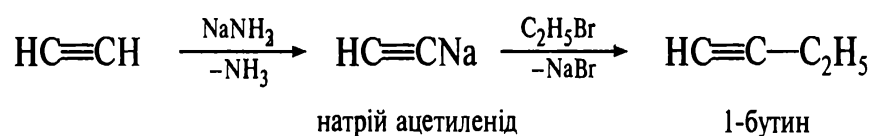


### Способи добування

Дегідрогалогенування дигалогеналканів і галогеналкенів:



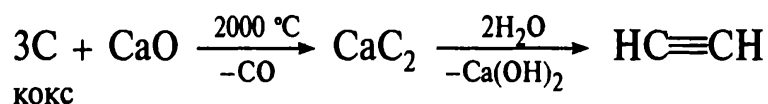
Алкілуванням ацетилену можна здобути його гомологи. Спочатку дією на ацетилен натрій амідом у рідкому амоніаку або алкілмагнійгалогенідами, наприклад, метилмагніййодидом у етері, добувають натрій ацетиленід або етинілмагнійгалогенід відповідно, які потім обробляють галогеналканом:



Добування ацетилену з метану (промисловий метод):



Добування ацетилену з кальцій карбїду (промисловий метод):



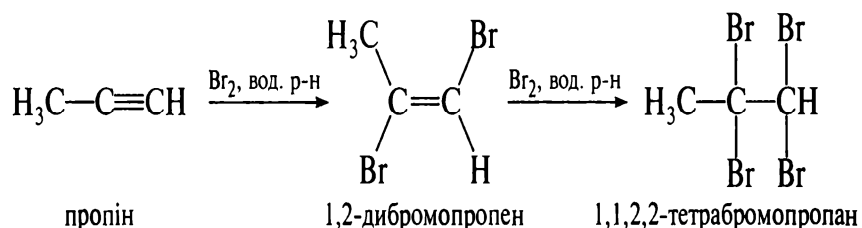
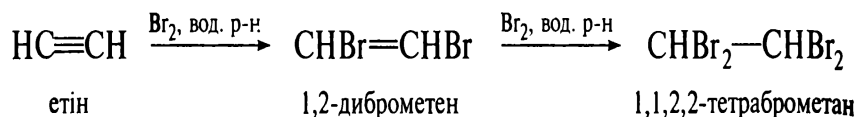
### Фізичні властивості

Три перші представники гомологічного ряду алкінів за нормальних умов являють собою гази, далі йдуть рідини ( $C_5-C_{15}$ ), а починаючи з вуглеводню  $C_{16}H_{30}$  алкіни є твердими речовинами.

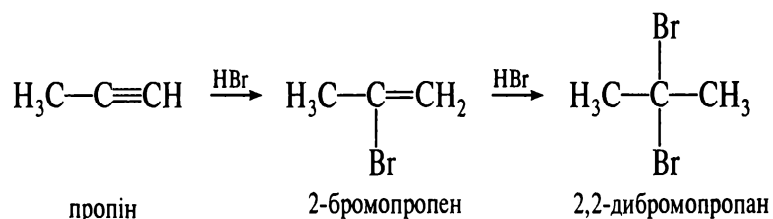
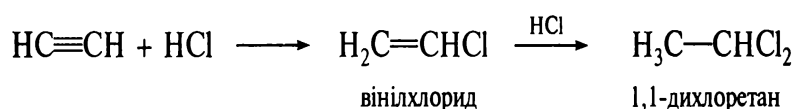
### Хімічні властивості

Хімічні властивості алкінів зумовлені наявністю в їх структурі потрійного зв'язку. Для алкінів характерні реакції елекгрофільного приєднання за місцем розриву  $\pi$ -зв'язків. Ці реакції відбуваються у дві стадії. Після приєднання однієї молекули реагенту алкін перетворюється на заміщений алкен, який може приєднувати за місцем розриву  $\pi$ -зв'язку другу молекулу реагенту.

*Галогенування.* Алкіни досить легко приєднують за місцем розриву потрійного зв'язку хлор і бром. У реакцію можуть 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 й спостерігається знебарвлення бромної води (що є якісною реакцією на кратний зв'язок):

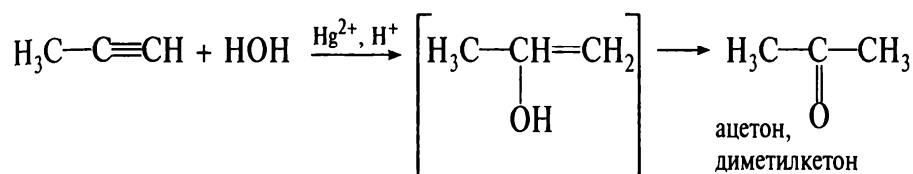
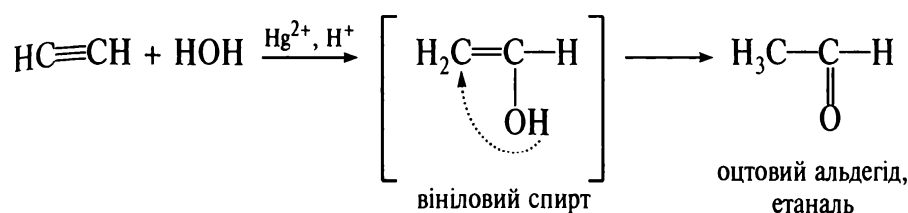


*Гідрогалогенування.* Алкіни можуть приєднувати одну або дві молекули галогеноводню ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) з утворенням відповідно моногалогенозаміщених алкенів або гемінальних дигалогеналканів. Приєднання до гомологів ацетилену відбувається за правилом Марковникова:



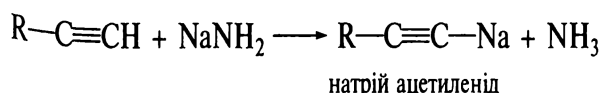
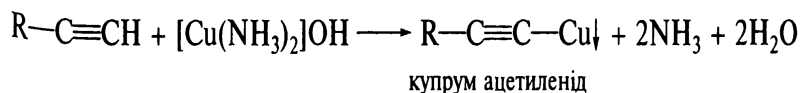
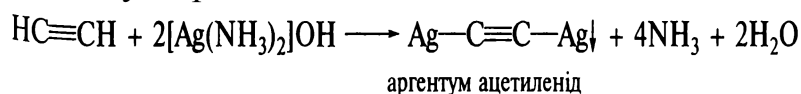
*Гідратація* (реакція Кучерова). У присутності солей Меркурію (II) як каталізатора алкіни приєднують воду. Приєднання відбувається за правилом Марковникова. При цьому з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, інші алкіни утворюють кетони. Гідратація алкінів проходить стадію утворення ненасичених спиртів, які містять гідроксильну групу при атомі Карбону з по-

двійним зв'язком. Такі спирти (еноли) є нестійкими сполуками внаслідок відштовхування неподілених електронних пар Оксигену та  $\pi$ -електронів подвійного зв'язку. У процесі утворення вони ізомеризуються у карбонільні сполуки — альдегіди або кетони.

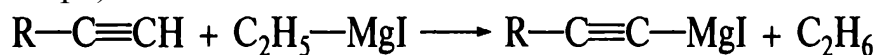


Реакції заміщення характерні для ацетилену і алкінів з кінцевим потрійним зв'язком  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , які мають назву термінальні алкіни.

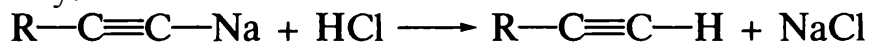
*Утворення ацетиленідів.* Ацетилен та інші алкіни з кінцевим потрійним зв'язком вступають у реакцію з деякими основами, такими, як натрій амід у рідкому амоніаку, солі Купруму (I) і Аргентуму у водно-аміачному розчині. При цьому Гідроген при атомі Карбону з потрійним зв'язком заміщується на метал, унаслідок чого утворюються солі — ацетиленіди:



Аналогічно відбувається реакція з магнійорганічними сполуками (реактивами Грін'єра):

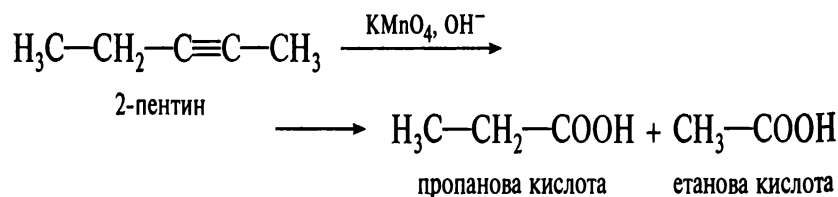
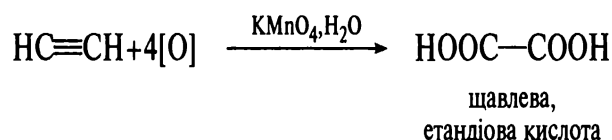


Під дією хлоридної кислоти ацетиленіди розкладаються з виділенням вихідного алкіну:

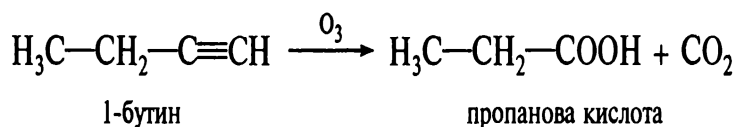


Цю реакцію застосовують для виділення алкінів у чистому вигляді із сумішей з іншими вуглеводнями.

*Окиснення алкінів.* Як окисник використовують калій перманганат в нейтральному або лужному середовищі, озон. При цьому відбувається розщеплення молекули алкіну за місцем розриву потрійного зв'язку і утворюються карбонові кислоти:

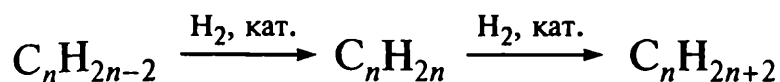


Алкіни з кінцевим потрійним зв'язком при окисненні за цих умов утворюють карбонову кислоту і карбон (IV) оксид:



Наявність кратного зв'язку в структурі алкінів, як і алкенів, виявляють реакціями з розчином броду або калій перманганату (спостерігається знебарвлення). Для того, щоб відрізнити алкіни з кінцевим потрійним зв'язком від алкенів, застосовують реакцію утворення ацетиленідів.

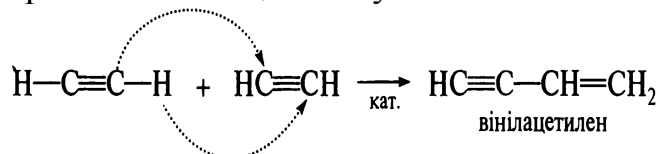
Відновлення алкінів у присутності каталізаторів Pd, Pt або Ni з утворенням алканів. Приєднання водню здійснюється ступінчасто:



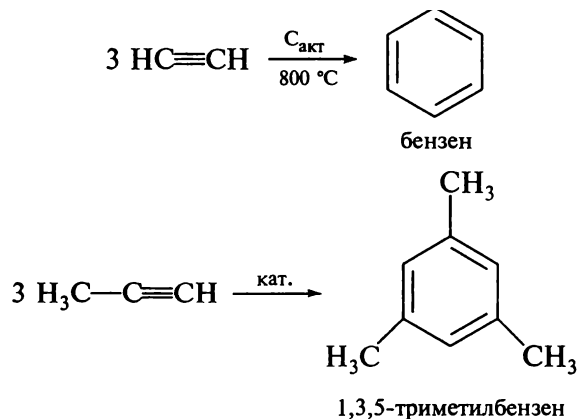
Утворений як проміжний продукт алкен не вдається виділити через його швидке перетворення на алкан.

#### Димеризація і тримеризація алкінів

У присутності купрум (I) хлориду і амоній хлориду ацетилен димеризується з утворенням вінілацетилену:



При нагріванні в присутності каталізаторів, наприклад активованого вугілля, алкіни піддаються циклотримеризації з утворенням бензену і заміщених бензенів:



### **Окремі представники**

Ацетилен. У чистому вигляді це безбарвний газ, без запаху. За звичайних умов ацетилен розчиняється у воді в співвідношенні 1:1,3, підвищенням тиску розчинність зростає. З повітрям утворює вибухові суміші. При згоранні ацетилену в кисні виділяється велика кількість тепла (температура полум'я досягає 3000°C), це дозволяє використовувати ацетилен для автогенного зварювання і різання металів.

У промисловості його використовують для здобування оцтового альдегіду і хлорвінілу, з якого потім одержують оцтову кислоту і поліхлорвініл відповідно.

Полівінілхлорид — білий негорючий порошок. На основі ПВХ виробляють пластмаси тверду (вініпласт) і м'яку (пластикат).

Вініпласт — міцний, діелектрик, має протикорозійні властивості, тому з нього виготовляють вентиляційне обладнання, хімічну апаратуру.

Пластикат має високу еластичність і використовується для виготовлення шлангів, ізоляційного матеріалу, лінолеуму, штучної шкіри.

Велика кількість ацетилену необхідна в техніці для здобування вінілацетилену, який потім дією хлороводню перетворюють на хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадієн), а частковим гідруванням – на бутадієн.

Хлоропрен і бутадієн - цінна сировина для одержання синтетичного каучуку. Полімеризацією хлоропрену одержують хлоропреновий каучук, а полімеризацією 1,3-бутадієну - бутадієновий каучук.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть структурні формули алкадієнів з різним розміщенням двох подвійних зв'язків.
2. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють хімічні властивості алкадієнів.
3. Назвіть способи отримання ацетилену та його гомологів.
4. Охарактеризуйте хімічні зв'язки в молекулах алкінів. Які хімічні реакції характерні для алкінів?
5. Які полімери отримують з алкадієнів, в чому полягає їх застосування у народному господарстві?

## **ЛЕКЦІЯ 5**

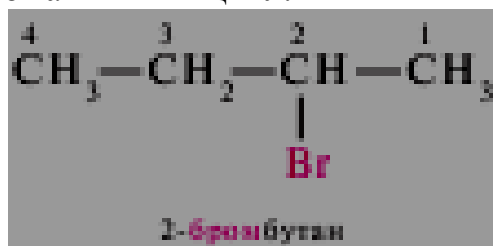
### **ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ. НІТРОСПОЛУКИ**

Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти заміщення у вуглеводнях одного або декількох атомів водню атомами галогенів (моно-, ді-, три- і полігалогенопохідні вуглеводнів).

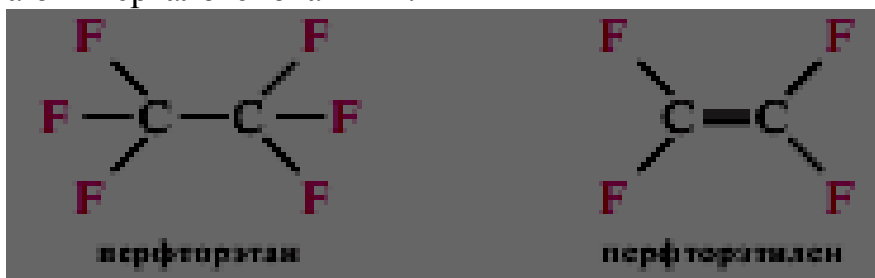
#### **Номенклатура**

За замісничовою номенклатурою ІЮПАК назви галогенопохідних вуглеводнів складають аналогічно назвам відповідних вуглеводнів. Присутні у їх складі атоми галогенів позначають у назві у вигляді префікса, до якого додають назву родоначальної структури. За родоначальну структуру в

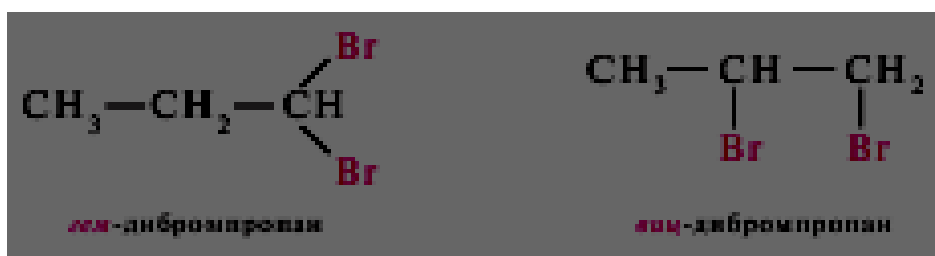
аліфатичних галогенпохідних вуглеводнів приймається головний вуглецевий ланцюг, в аліциклічних і ароматичних - цикл.



Повністю галогеновані вуглеводні (всі атоми водню заміщені атомами галогену) називають пергалогенованими.



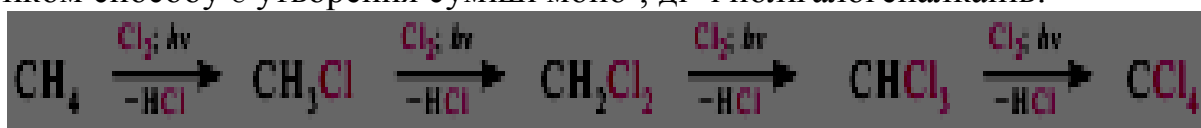
Дігалогенопохідні вуглеводнів з атомами галогенів у одного і того ж атома вуглецю називають гемінальними, у сусідніх атомів вуглецю - віцинальними.



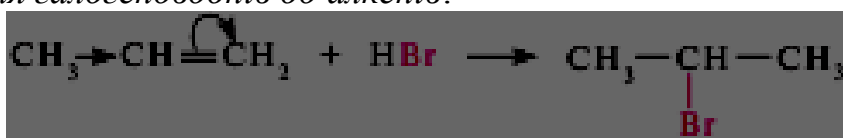
## Галогеналкани

### Способи добування

Галогенування алканів відбувається при УФ-опроміненні за вільнорадикальним механізмом. Метод дозволяє отримати хлор- і бромалкани. Недоліком способу є утворення суміші моно-, ді- і полігалогеналканів:

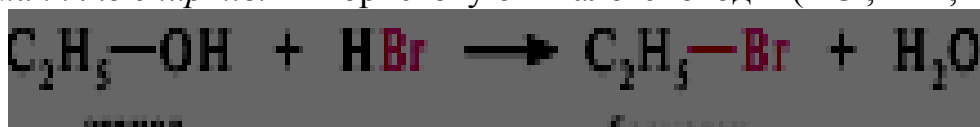


Приєднання галогеноводнів до алкенів:

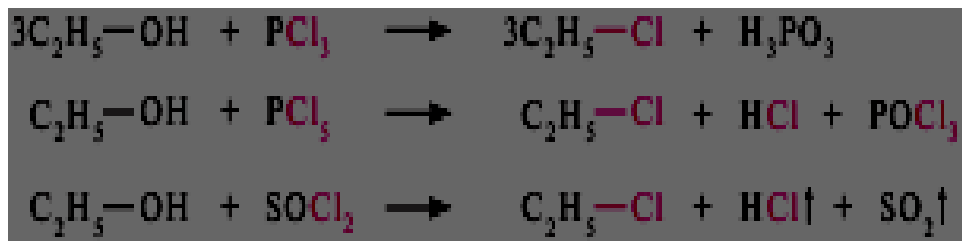


Метод дозволяє отримати фтор-, хлор-, бром- і йодалкани.

Отримання із спиртів. Використовують галогеноводні (HCl, HBr, HI):



З більш високими виходами галогеналкани утворюються при взаємодії спиртів із фосфору (III) або фосфору (V) галогенідами, а також з тіоніл хлоридом.



*Взаємодія галогеналканів з солями галогенводневих кислот* (реакція Фінкельштейна). При дії на хлор- або бромалкани натрій йодиду у середовищі ацетону відбувається заміщення атома хлору або бромову на йод:



Реакцію використовують для отримання йодалканів з більш доступних хлор- або бромпохідних вуглеводнів.

### Фізичні властивості

Нижчі галогеналкани - безбарвні гази або рідини зі своєрідним солодкуватим запахом, середні - рідини, вищі - тверді речовини.

Температура кипіння зростає зі збільшенням атомної маси галогену, числа атомів галогену (за винятком фторпохідних) і довжини вуглецевого ланцюга молекули. Нижчі галогеналкани практично не розчиняються у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Деякі з них самі є хорошими розчинниками.

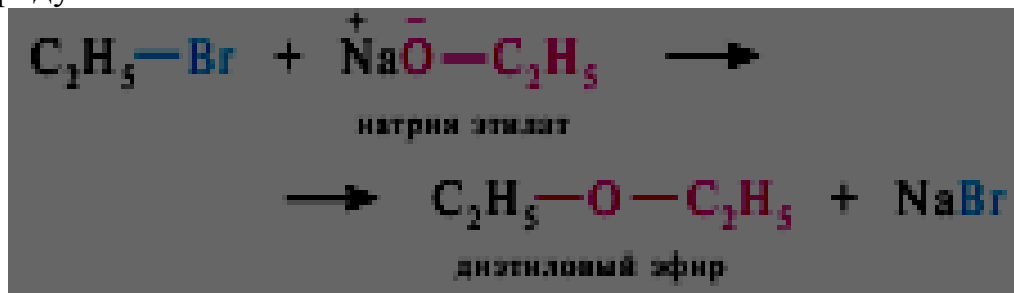
### Хімічні властивості

Галогеналкани є досить реакційноздатними речовинами. Найбільш характерні для них реакції нуклеофільного заміщення і відщеплення.

*Гідроліз галогеналканів.* Реакція з водою перебігає повільно і є зворотною, тому гідроліз проводять в присутності водних розчинів лугів або карбонатів лужних металів:



*Взаємодія з алкоголями і фенолями* (реакція Вільямсона). Утворюються прості ефіри. Третинні галогеналкани утворюють в якості побічних продуктів алкени:



*Взаємодія з солями карбонових кислот.* В середовищі апротонного полярного розчинника (диметилформамід, диметилсульфоксид) з високими виходами утворюються складні ефіри:



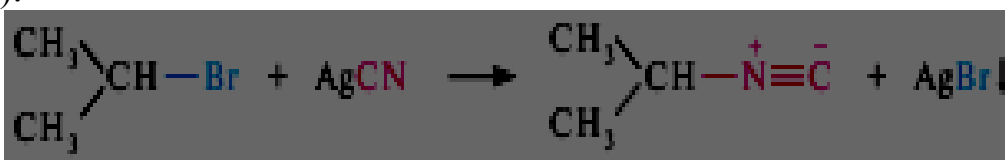
*Взаємодія з аміаком, алкіл- і аренамінами.* При взаємодії галогеналканів з надлишком аміаку утворюється суміш первинних, вторинних і третинних амінів, а також солі четвертинних амонієвих основ:



*Взаємодія з солями синильної кислоти.* Первинні і вторинні галогеналкани з солями KCN, NaCN у середовищі апротонного полярного розчинника утворюють нітрили:



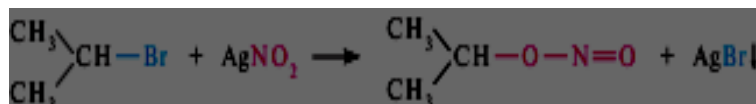
Основними продуктами реакції вторинних і третинних галогеналканів із срібла ціанідом у середовищі протонного полярного розчинника є ізонітрили (ізоціаніди):



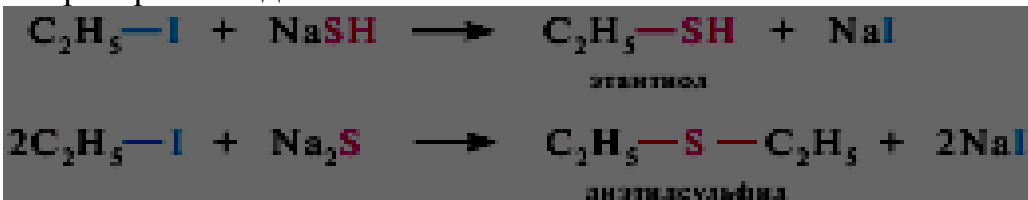
*Взаємодія з солями азотистої кислоти.* Первинні і вторинні галогеналкани утворюють переважно нітросполуки:



Вторинні і третинні галогеналкани з AgNO<sub>2</sub> утворюють ефіри азотистої кислоти:



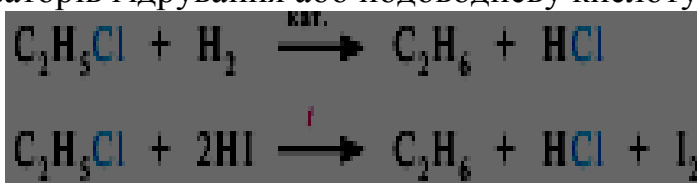
*Взаємодія з солями галогенводневих кислот (реакція Фінкельштейна)* дозволяє замінити в молекулі галогеналкану один атом галогену іншим. Реакція має практичне значення для отримання первинних фтор-і йодалканів з більш доступних хлор-і бромпохідних:



*Взаємодія з металами.* При взаємодії з металічним магнієм у середовищі безводного діетилового ефіру утворюються магнійорганічні сполуки, відомі як реактиви Гриньяра (достатньо реакційноздатні речовини):



*Відновлення галогеналканів.* В якості відновників використовують водень в присутності каталізаторів гідрування або йодоводневу кислоту:

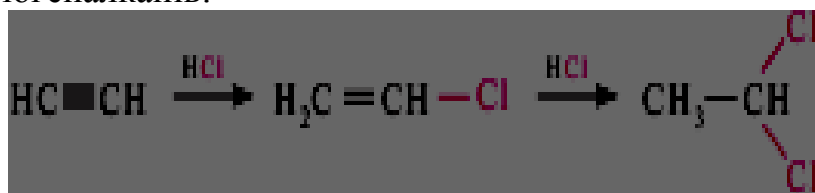


### Дігалогеналкани

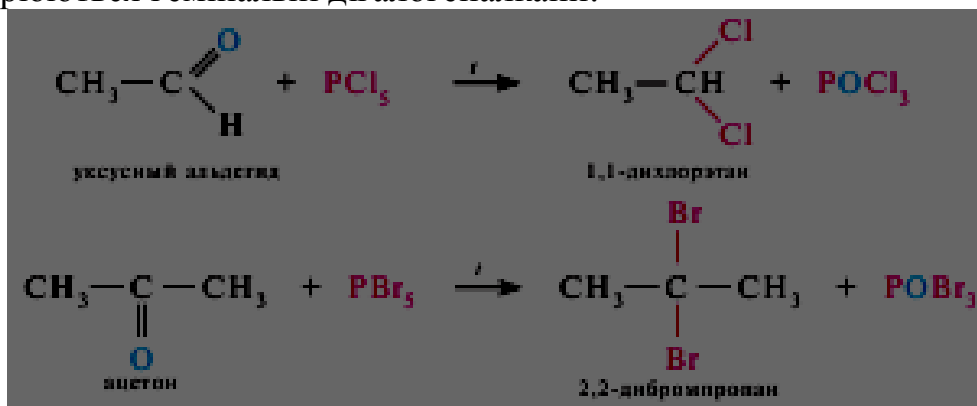
Дігалогеналкани містять у своєму складі два атома галогену. Атоми галогенів можуть знаходитись у одного і того ж атома вуглецю (гемінальні дігалогеналкани), у сусідніх атомів вуглецю (віцинальні дігалогеналкани) або розділені декількома вуглець-вуглецевими зв'язками.

### Способи отримання

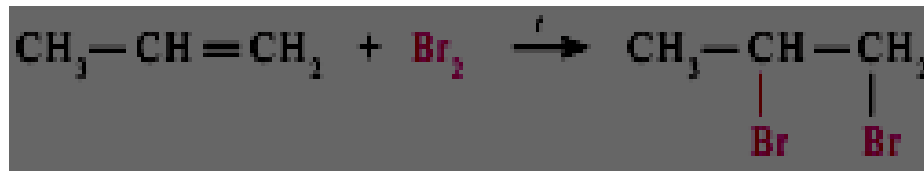
*Приєднання галогеноводнів* до алкінів призводить до утворення гемінальних дігалогеналканів:



*Взаємодія альдегідів і кетонів з фосфору пентагалогенідами.* В процесі реакції утворюються гемінальні дігалогеналкани:



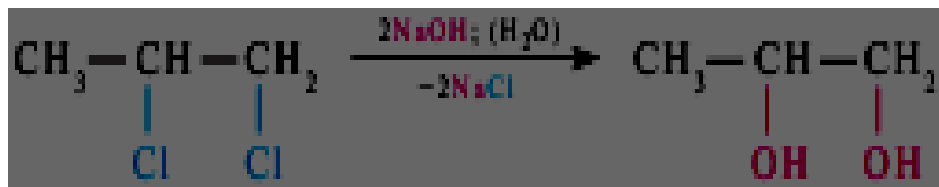
*Приєднання галогенів до алкенів* веде до утворення віцинальних дігалогеналканів.



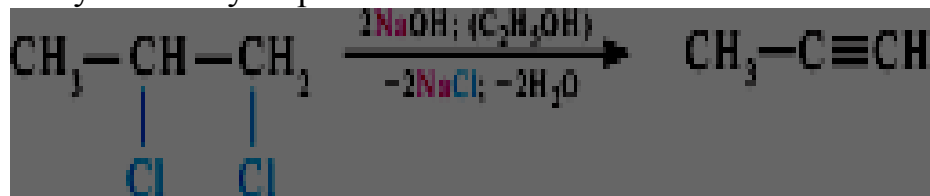
### Хімічні властивості

Дігалогеналкани вступають в реакції нуклеофільного заміщення і відщеплення.

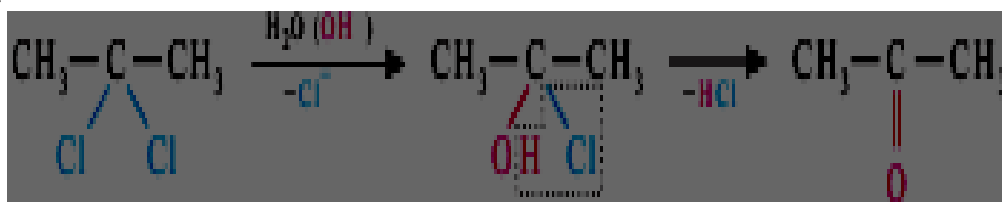
При лужному гідролізі дігалогеналканів, в яких атоми галогену знаходяться при різних атомах вуглецю, утворюються двохатомні спирти - гліколі:



У присутності спиртових розчинів лугів при нагріванні дігалогеналкани підлягають елімінуванню з утворенням алкінів:



При лужному гідролізі гемінальні дігалогеналкани утворюють альдегіди або кетони:



### Галогеналкени

Галогеналкенами називають похідні алкенів, в яких один або декілька атомів водню заміщені атомами галогенів. За взаємним розташуванням подвійного зв'язку і атома галогену розрізняють:

вінілгалогеніди - сполуки, що містять атом галогену при атомі вуглецю, що утворює подвійний зв'язок:



алілгалогеніди - сполуки, в яких атом галогену знаходиться в α-положенні до атома вуглецю, що утворює подвійний зв'язок:



з'єднання, в яких атом галогену і атом вуглецю, який утворює подвійний зв'язок, розділені двома і більш простими С-С зв'язками:

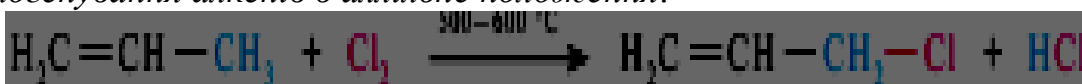


### Способи отримання

*Гідрогалогенування алкінів:*



*Галогенування алкенів в алільне положення:*



*Взаємодія галогенуючих реагентів з ненасиченими спиртами:*

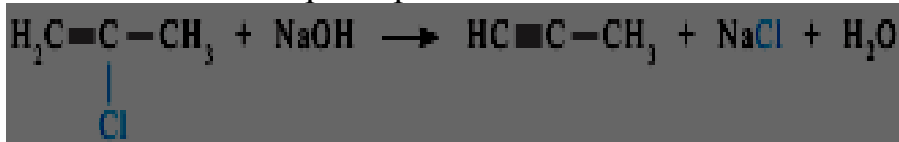


### Хімічні властивості

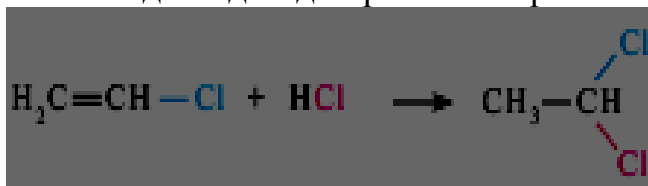
Галогеналкени по подвійному зв'язку здатні вступати в реакції, характерні для алкенів (приєднання, полімеризація та ін.), а по зв'язку вуглець - галоген - в реакції заміщення і відщеплення, властиві галогеналканам. Якщо в сполуці атом галогену і подвійний зв'язок віддалені один від одного (розділені двома і більш простими вуглець - вуглецевими зв'язками), то кожна з цих функціональних груп поводить незалежно від іншої.

Разом з тим галоген алкени, що містять атом галогену при атомі вуглецю, який утворює подвійний зв'язок (вінілгалогеніди), внаслідок взаємного впливу функціональних груп характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку C- Hal і подвійного зв'язку. Атом галогену в цих сполуках малорухливий і з великими труднощами заміщується на інші атоми і групи. Реакції приєднання по подвійному зв'язку також йдуть важче, ніж в алкенах.

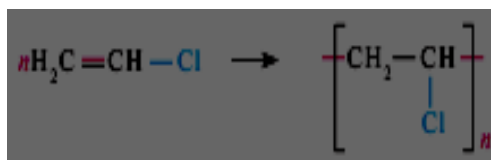
У присутності концентрованих розчинів лугів вінілгалогеніди відщеплюють галогеноводень і перетворюються в алкіни:



В молекулі вінілгалогеніду атом галогену за рахунок сильного від'ємного індуктивного ефекту зменшує електронну густину подвійного зв'язку і тим самим знижує її реакційну здатність в реакціях електрофільного приєднання. 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 в реакції полімеризації:



В молекулах аллілгалогенідів, на відміну від вінілгалогенідів, атом галогену має підвищену рухливість. Аллілгалогеніди вступають в реакції нуклеофільного заміщення легше, ніж галогеналкани.

### Нітросполуки

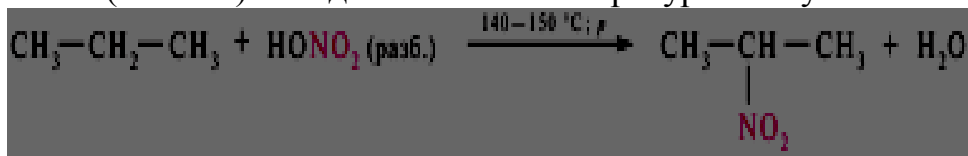
Нітросполуками називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі одну або декілька нітрогруп  $-\text{NO}_2$ .

Назви нітроалканів утворюють додаванням префікса нітро- до назви родоначального вуглеводню із зазначенням положення нітрогрупи у вуглецевому ланцюзі.

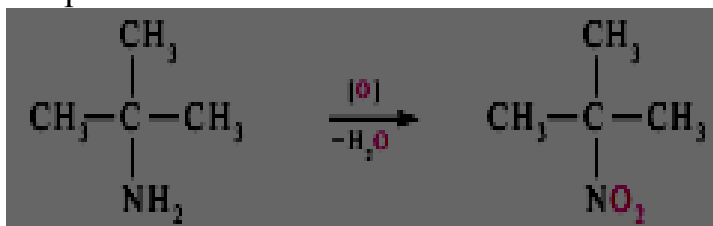
### Нітроалкани

#### Способи отримання

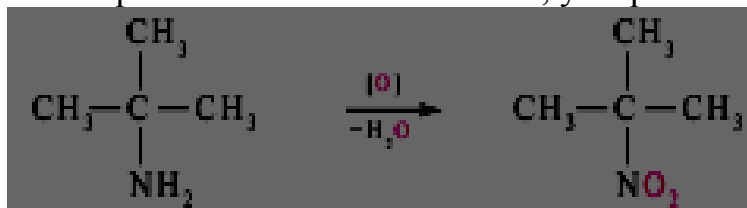
*Нітрування алканів* (реакція Коновалова) при дії на алкани розведеною азотною кислотою (10-25%) за підвищених температур і тиску:



*Взаємодія галогеналканів з солями азотистої кислоти* дозволяє отримати первинні та вторинні нітроалкани



*Окисленням трет-алкіламінів* отримують тільки третинні нітросполуки. Первинні аміни, що містять трет-алкільний вуглеводневий залишок, в присутності органічних пероксикислот окислюються, утворюючи нітроалкани:



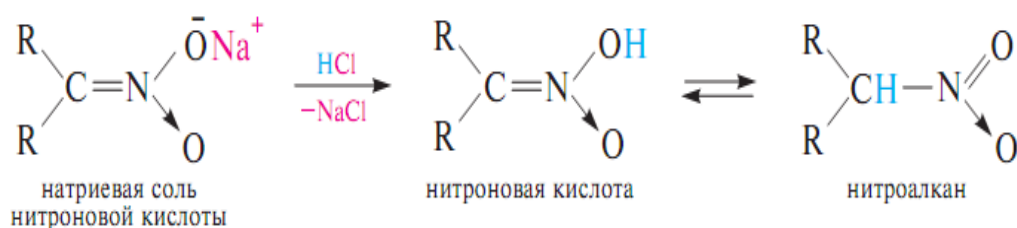
### Фізичні властивості

Нітроалкани - безбарвні або злегка жовтуваті рідини з приємним запахом, отруйні. Вони малорозчинні у воді, розчиняються у більшості органічних розчинників. Це полярні сполуки. Температури кипіння нітроалканів вище, ніж відповідних спиртів або карбонільних сполук.

### Хімічні властивості

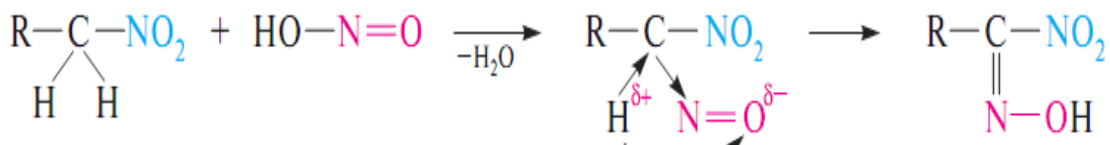
Реакційна здатність нітроалканів визначається наявністю в їх структурі нітрогрупи. Внаслідок сильних електроноакцепторних властивостей нітрогрупа активує атоми водню при  $\alpha$ -вуглецевому атомі вуглеводневого радикалу. Хімічні перетворення нітроалканів відбуваються за участю нітрогрупи і  $\alpha$ -вуглецевого атому.

Якщо лужний розчин нітроалкану обробити мінеральною кислотою, спочатку утворюється розчинна у воді нестійка нітронова кислота, яка потім перетворюється у нерозчинний у воді нітроалкан:

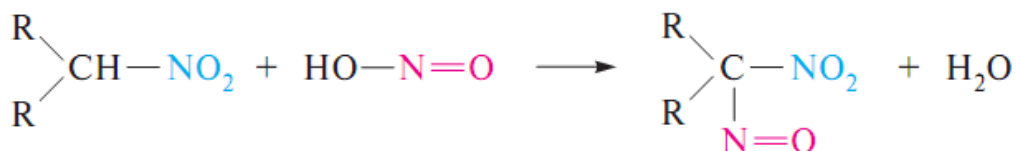


Третинні нітроалкани не розчиняються у водних розчинах лугів.

*Реакція з азотистою кислотою.* Первинні нітроалкани реагують з азотистою кислотою з утворенням алкілнітролових кислот:



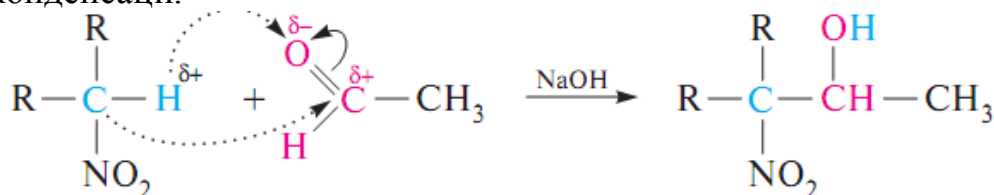
Вторинні нітроалкани реагують з азотистою кислотою з утворенням псевдонітролів:



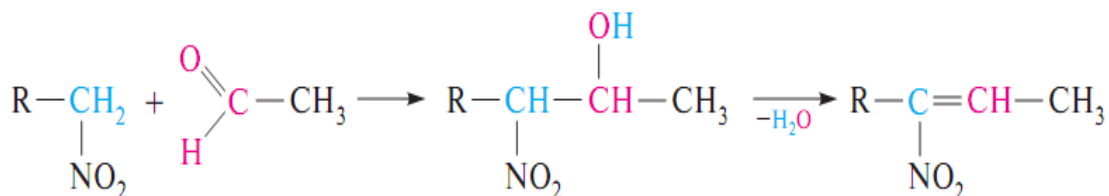
Третинні нітросполуки з азотистою кислотою не реагують.

Реакцію з азотистою кислотою використовують для розрізнення первинних, вторинних і третинних нітросполук одна від одної.

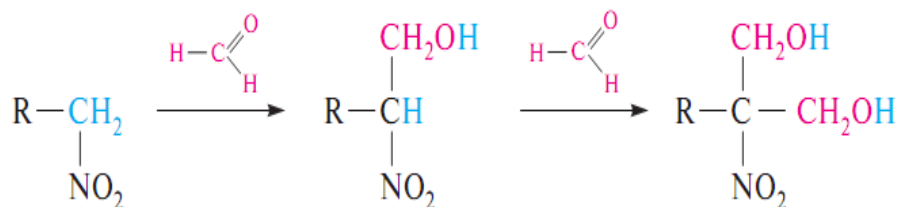
*Реакція з альдегідами і кетонами.* Первинні і вторинні нітроалкани у слабо лужному середовищі вступають в реакцію конденсації з альдегідами і кетонами, утворюючи нітроалканоли. Ця реакція відбувається по типу альдольної конденсації.



Нітроалканоли в більшості випадків відщеплюють молекулу води і реакція завершується утворенням ненасичених нітросполук:



З формальдегідом первинні нітроалкани часто утворюють продукти конденсації з двома, а нітрометан - з трьома молекулами альдегіду:



*Відновлення нітроалканів.* Утворюються алканаміни. Як відновники застосовують олова (II) хлорид, залізо в присутності хлороводневої кислоти, сульфіді лужних металів та ін.



### Контрольні питання

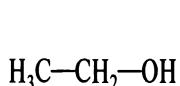
1. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання галогенлаканів, дигалогеналканів, галогеналкенів.
2. Як впливає наявність атомів галогену на хімічні властивості сполук? Наведіть приклади.
3. В чому полягає взаємний вплив подвійного зв'язку та атому галогену в молекулах аглогеналкенів?
4. Наведіть промислові і синтетичні способи отримання нітросполук?
5. Охарактеризуйте хімічні властивості нітросполук.

## ЛЕКЦІЯ 6

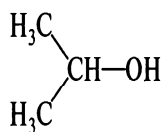
### СПИРТИ

Залежно від кількості гідроксильних груп у молекулі розрізняють одно-, дво-, три- та поліатомні спирти.

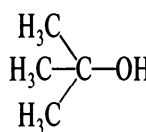
**Номенклатура.** За розміщенням гідроксильної групи в карбоновому ланцюзі спирти поділяють на первинні (група -ОН розміщена при первинному атомі Карбону), вторинні (група -ОН розміщена при вторинному атомі Карбону) і третинні (група -ОН знаходиться при третинному атомі Карбону):



первинний спирт

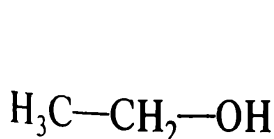


вторинний спирт

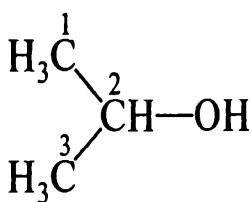


третинний спирт

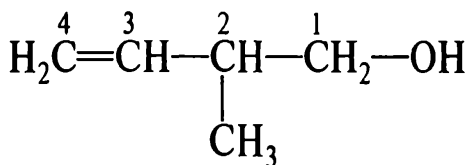
Назву спирту утворюють від назви вуглеводню, що відповідає головному карбоновому ланцюгу, до якого додають суфікс -ол, вказуючи положення гідроксильної групи в ланцюзі карбових атомів. Нумерацію головного ланцюга починають з того кінця, до якого ближче гідроксильна група.



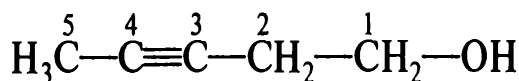
етанол



2-пропанол



2-метил-3-бутен-1-ол

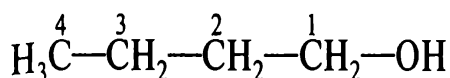


3-пентин-1-ол

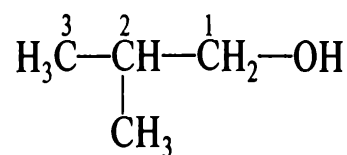
За радикало-функціональною номенклатурою назви спиртів утворюють від назви карбонового радикала, зв'язаного з гідроксильною групою, до якого додають суфікс -овий та слово спирт.

## Ізомерія

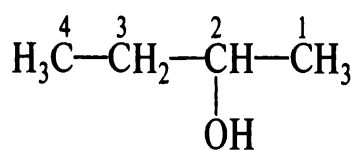
Для насичених спиртів характерна структурна ізомерія, зумовлена різною будовою карбонового скелета, а також різним положенням гідроксильної групи в карбоновому ланцюзі.



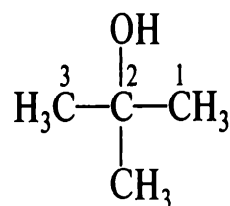
1-бутанол



2-метил-1-пропанол

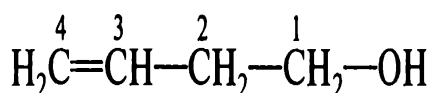


2-бутанол

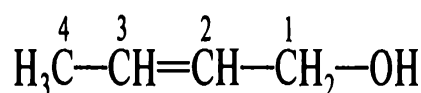


2-метил-2-пропанол

Для ненасичених спиртів структурна ізомерія може зумовлюватися й положенням кратного зв'язку:



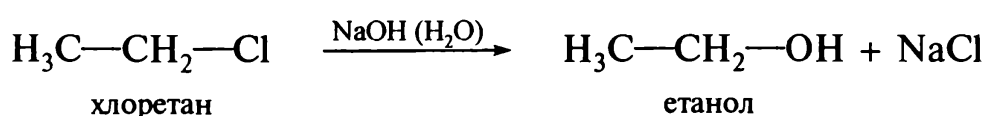
3-бутен-1-ол



2-бутен-1-ол

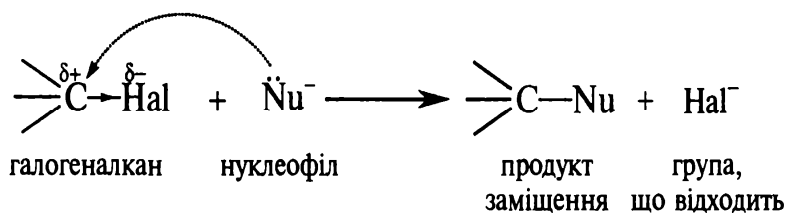
## Способи добування

*Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів.* у присутності водних розчинів лугів при нагріванні:



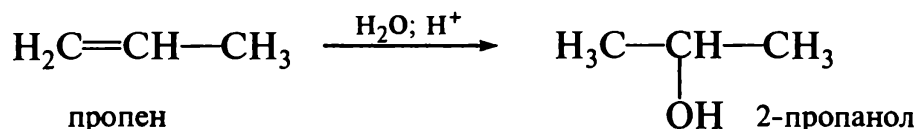
Галогеналкани є електрофільними реагентами, їх електрофільні властивості зумовлені полярністю зв'язку С-Нlg. Оскільки атом галогену виявляє більшу електронегативність, ніж атом Карбону, електронна густина зв'язку С-Нlg зміщена до атома галогену. Тому атом галогену набуває часткового негативного, а атом Карбону — часткового позитивного заряду. Електронодефіцитний атом Карбону стає електрофільним центром молекули галогеналкану і може бути атакований нуклеофільним реагентом. У процесі атаки нуклеофіль надає пару електронів для утворення хімічного зв'язку з електронодефіцитним атомом Карбону, а атом галогену відщеплюється від

молекули галогеналкану з електронною парою зв'язку C-Hlg:



Таку реакцію називають реакцією нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ). Нуклеофільним реагентом у реакції гідролізу виступає молекула води, тому що містить атом з неподіленими електронними парами.

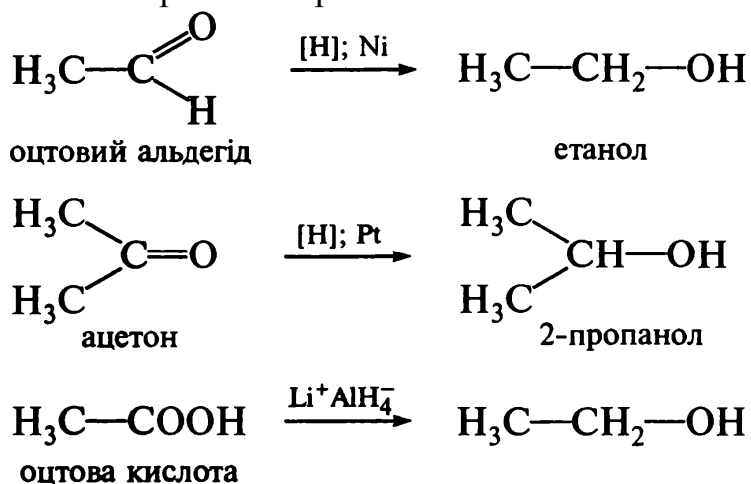
Гідратація алкенів приводить до утворення насичених спиртів:



Оскільки приєднання води до алкенів відбувається за правилом Марковникова, то залежно від будови вуглеводню за цією реакцією утворюються вторинні і третинні спирти. З первинних спиртів цим способом можна отримати тільки етанол.

Відновлення карбонільних сполук - альдегідів, кетонів, карбонових кислот. Найчастіше застосовують гідрування карбонільних сполук натрієм в етанолі, каталітичне гідрування в присутності нікелю Ренея, платини, паладію та ін. Крім того, використовують комплексні гідриди металів (натрій борогідрид, літій алюмогідрид).

При відновленні альдегідів, карбонових кислот утворюються первинні, а при відновленні кетонів — вторинні спирти:



Взаємодія карбонільних сполук з магнійорганічними сполуками. (реактивами Гріньяра). Застосовують 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 зумовлюється полярністю карбонільної групи та полярністю зв'язку  $\text{C}-\text{Mg}$  у реактиві Гріньяра. На другій стадії алкоголят, що утворився, піддають гідролізу у результаті якого утворюється спирт:

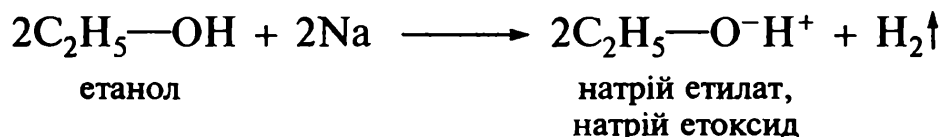


температуру кипіння, тому що агрегати, які утворюються, мають більшу молекулярну масу.

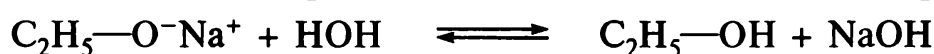
### Хімічні властивості

Для спиртів характерні реакції з участю зв'язку O-H, зв'язку C-O і реакції окиснення. Присутність у молекулі спирту кратних зв'язків не змінює принципово хімічні властивості гідроксильної групи, а надає спиртам властивостей, характерних для ненасичених сполук.

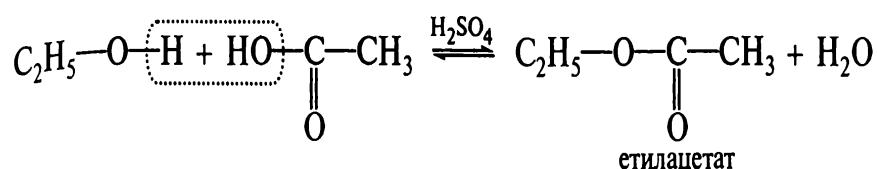
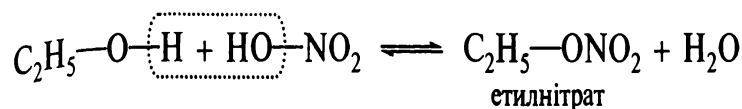
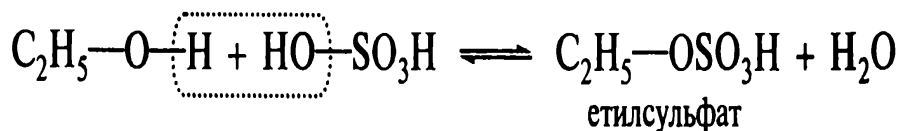
*Взаємодія з лужними металами* - утворюються алкоголяти (алкоксиди):



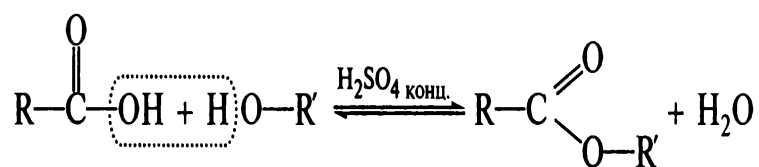
Алкоголяти легко розкладаються водою до вихідних спиртів.



*Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами* - реакція естерифікації (етерифікації).



Реакція естерифікації зворотна. Для зміщення рівноваги вправо або беруть надлишок одного з реагентів (часто спирту), або видаляють один з продуктів реакції. Взаємодія спиртів з карбоновими кислотами відбувається в присутності каталізатора, найчастіше використовують концентровану  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

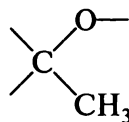


*Дегідратація спиртів* відбувається при нагріванні спиртів у присутності концентрованої сульфатної кислоти, безводної фосфатної кислоти або при пропусканні парів спирту над каталізатором — алюміній оксидом. Залежно від природи спирту та умов проведення реакція дегідратації може відбуватись міжмолекулярно і внутрішньомолекулярно.

При міжмолекулярній дегідратації спиртів утворюються прості ефіри:

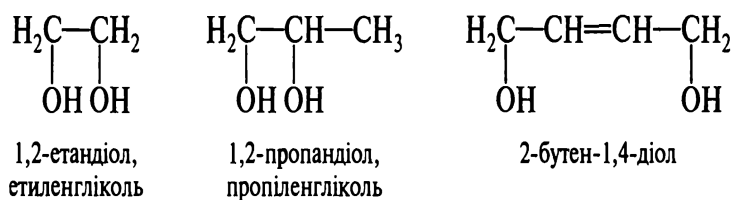




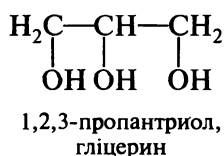


### Дво-і триатомні спирти

**Номенклатура.** Двоатомні спирти (містять дві гідроксильні групи) називаються діолами, або гліколями. Назви гліколів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс -діол і вказуючи положення гідроксильних груп у карбоновому ланцюзі. За радикало-функціональною номенклатурою назви α-гліколів утворюють від назви відповідного двовалентного радикала, до якої додають суфікс- гліколь:



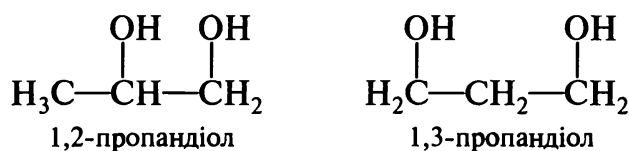
Триатомні спирти називають триолами, або гліцеринами.



Спирти, що містять більше трьох гідроксильних груп, називають поліолами, або просто багатоатомними спиртами.

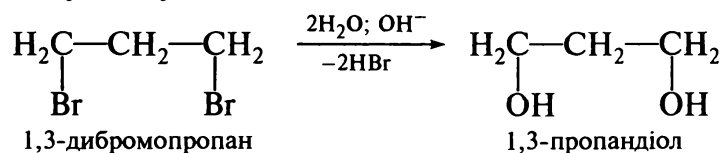
### Ізомерія.

Для дво- і триатомних спиртів характерна структурна ізомерія. Вона зумовлена різною будовою карбонового скелета, різним розміщенням гідроксильних груп:



### Способи добування

Гідроксильні похідні вуглеводнів з двома та трьома гідроксильними групами можна здобути тими ж способами, що й одноатомні спирти, використовуючи як вихідні речовини ди- та три- функціональні похідні. Наприклад, *гідролізом дигалогенопохідних*, які містять атоми галогенів при різних атомах Карбону, добувають гліколі:



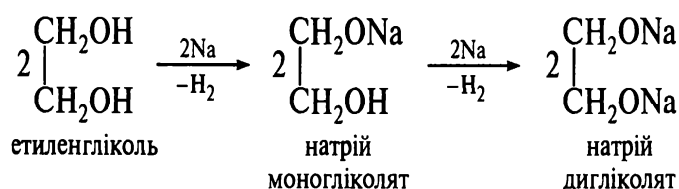
Для здобування α-гліколів придатні такі реакції.

*Окиснення (гідроксилування) алкенів* проводять, діючи на алкени водним розчином калій перманганату на холоді (реакція Вагнера):



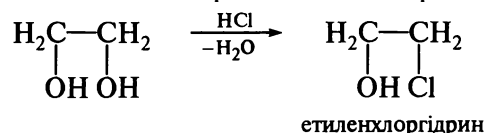
Двоатомні спирти вступають у ті ж реакції, що й одноатомні, але вони можуть проходити з участю однієї або двох гідроксильних груп. Ще більший вихід продуктів можливий для реакцій з участю три- та поліатомних спиртів. Гліцерин утворює три ряди похідних: моно-, ди- та тризаміщені. Причому, для моно- та дизаміщених можливі структурні ізомери, що зумовлено різним положенням замісників.

*Утворення алкоголятів.* Реакція відбувається з лужними і з іншими активними металами (алюміній, магній), а також з лугами та гідроксидами важких металів:

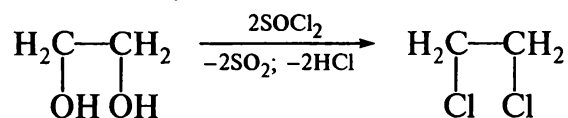


Гліцерин має більш виражені кислотні властивості, ніж етиленгліколь. У водному розчині лугу гліцерин легко утворює моногліцерати.

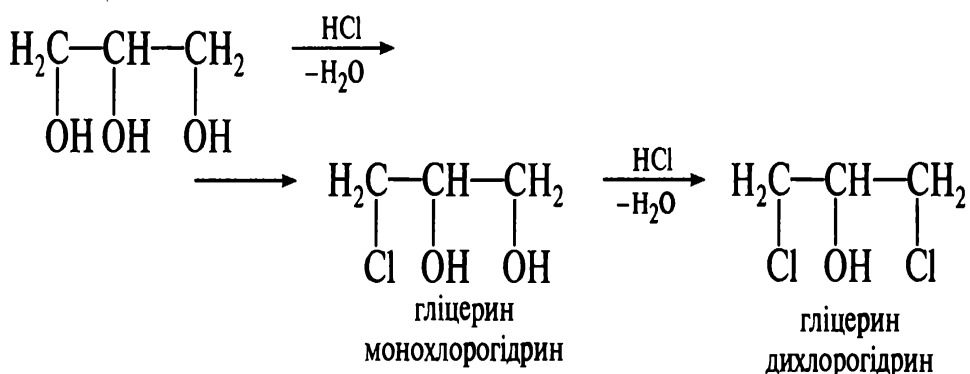
*Взаємодія з галогеноводнями.* Утворюються хлоро- або бромогідрини:



Друга гідроксильна група заміщується на атом галогену важче (доцільно використовувати  $\text{PCl}_5$  або  $\text{SOCl}_2$ ):

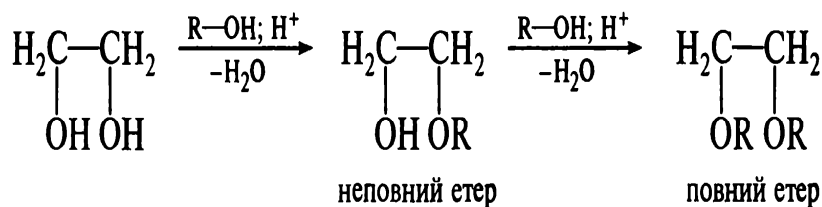


При взаємодії гліцерину з галогеноводнями утворюється суміш моно- та дигалогенозаміщених:

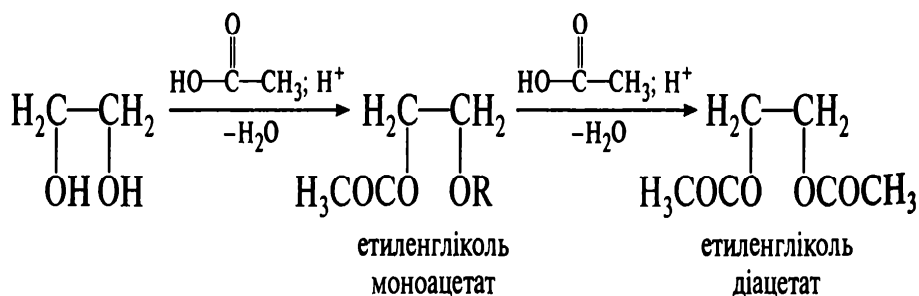
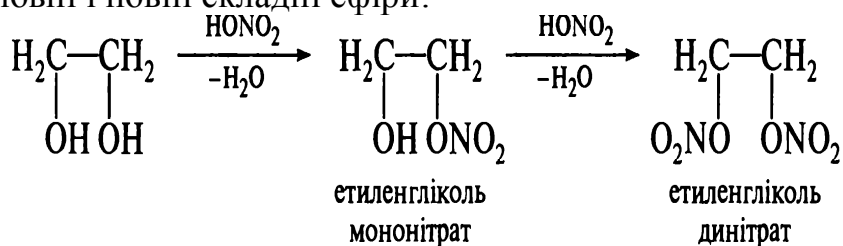


*Утворення простих і складних ефірів.* При взаємодії гліколів зі спиртами, мінеральними або органічними кислотами утворюється два ряди похідних:

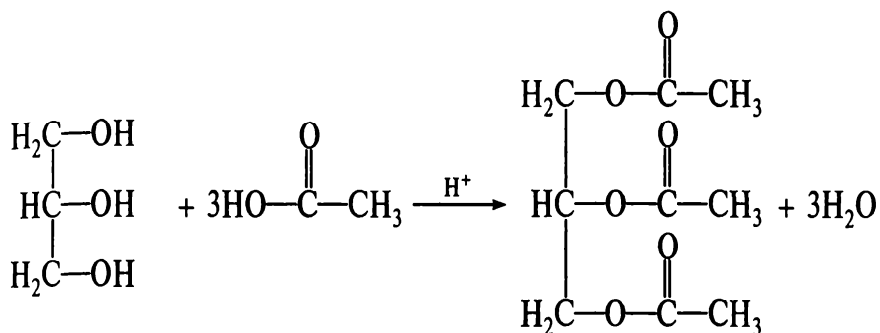
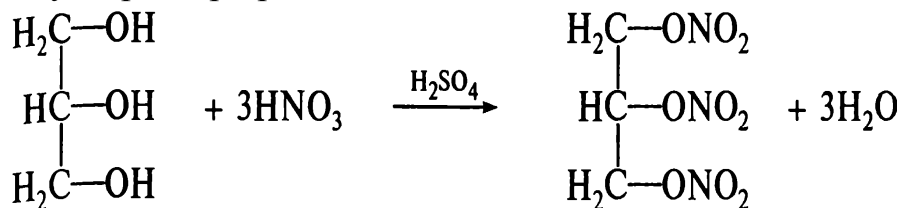
а) неповні і повні прості ефіри:



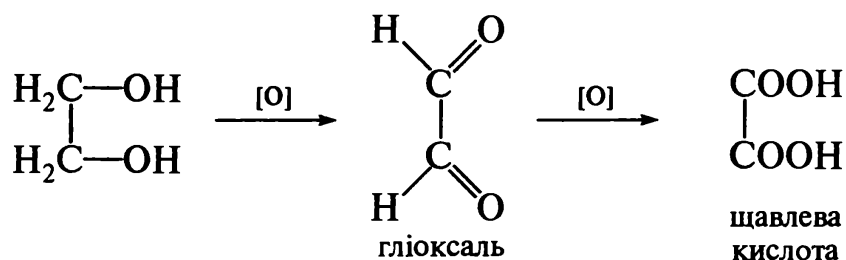
б) неповні і повні складні ефіри:



Гліцерин утворює три ряди похідних.

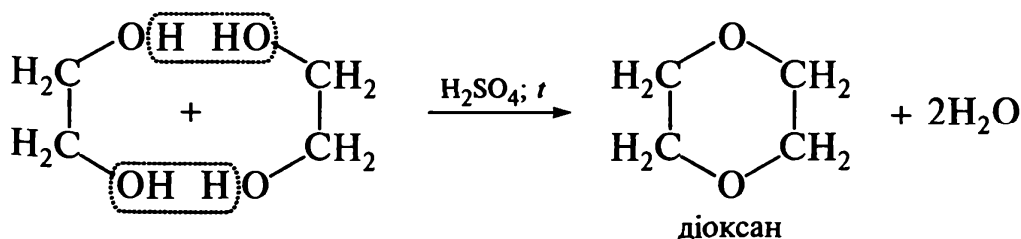


Окиснення  $\alpha$ -гліколів. При окисненні  $\alpha$ -гліколів утворюється суміш продуктів окиснення:

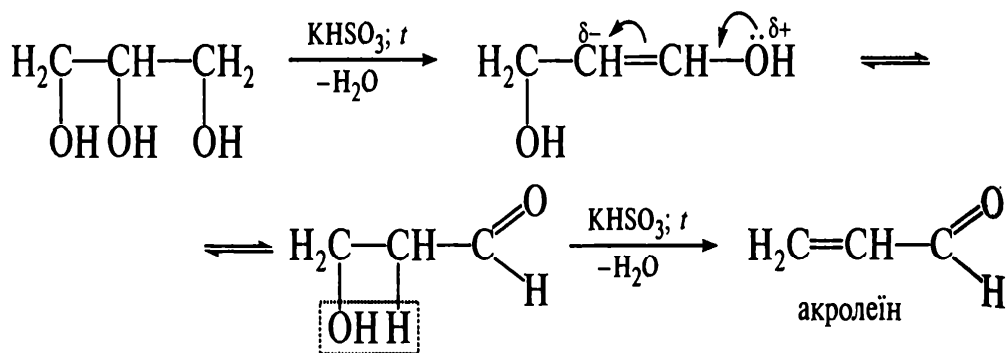


*Дегідратація етиленгліколю та гліцерину.* Під дією водовіднімаючих реагентів етиленгліколь, як і одноатомні спирти, піддається внутрішньомолекулярній або міжмолекулярній дегідратації. Напрямок дегідратації залежить від умов проведення реакції.

Так, при нагріванні етиленгліколю в присутності концентрованої сульфатної кислоти відбувається міжмолекулярна дегідратація і утворюється циклічний простий дієтер — діоксан:



Гліцерин при нагріванні з калій гідросульфитом або іншими водовіднімаючими засобами піддається внутрішньомолекулярній дегідратації з утворенням акролеїну:



### Контрольні питання

1. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання одно-і багатоатомних спиртів.
2. Як впливає наявність гідроксильної групи на фізичні і хімічні властивості спиртів? Наведіть приклади.
3. Напишіть механізми типових хімічних реакцій спиртів.
4. Які хімічні реакції є якісними на гідроксильну групу?
5. Охарактеризуйте хімічні властивості етиленгліколю і гліцерину.

## ЛЕКЦІЯ 7

### АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

Альдегідами і кетонами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі карбонільну групу  $>C=O$ .

В альдегідах карбонільна група зв'язана з вуглеводневим радикалом і атомом Гідрогену:  $R-CH=O$ . У кетонів карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими радикалами:  $R-CO-R$ .

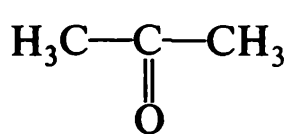
Альдегіди і кетони поділяють на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні. Серед аліфатичних альдегідів і кетонів розрізняють насичені та ненасичені

#### Номенклатура та ізомерія

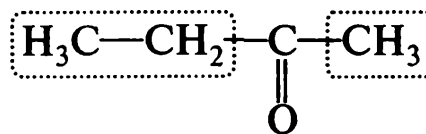
Назви альдегідів утворюють від назви вуглеводню з такою ж самою кількістю атомів Карбону в головному ланцюзі (включаючи Карбон альдегідної групи) додаванням суфікса -аль.

Нумерацію головного карбонового ланцюга починають з атома Карбону альдегідної групи.

Для назв кетонів широко користуються радикало-функціональною номенклатурою, за якою до назв в алфавітному порядку вуглеводневих радикалів при карбонільній групі додають суфікс -кетон:

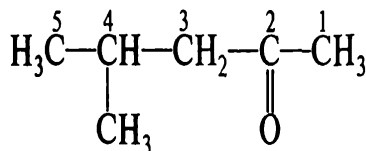


диметилкетон

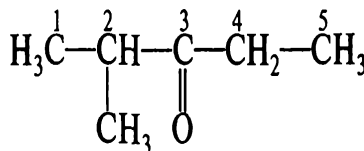


етилметилкетон

При утворенні назв кетонів за замісничовою номенклатурою обирається найдовший карбоновий ланцюг, до складу якого входить кетогрупа. Нумерацію здійснюють так, щоб атом Карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер. Потім називають в алфавітному порядку замісники, вказуючи їх положення, цифрою позначають атом Карбону, який входить до кетогрупи, і до назви насиченого вуглеводню, що містить ту ж саму кількість атомів Карбону, додають суфікс -он:

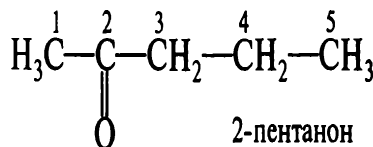


4-метил-2-пентанон

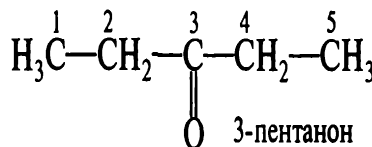


2-метил-3-пентанон

Для карбонільних сполук характерна структурна ізомерія, пов'язана з різною структурою карбонового ланцюга:



2-пентанон



3-пентанон

Альдегіди й кетони, які містять однакову кількість атомів Карбону, ізомерні між собою. Наприклад, пропанон і пропаналь є структурними ізомерами.

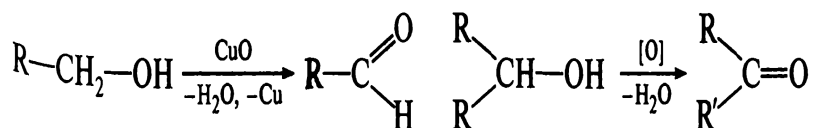
Таблиця 7.1

Приклади назв карбонільних сполук

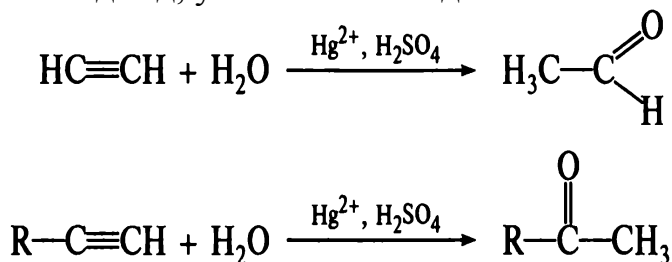
Структурна формула	Назва за номенклатурою	
	тривіальною	замісниковою
	мурашиний альдегід, формальдегід	метаналь
	оцтовий альдегід, ацетальдегід	етаналь
	пропіоновий альдегід	пропаналь
	масляний альдегід	бутаналь
	ізомасляний альдегід	2-метил-пропаналь
	валеріановий альдегід	пентаналь
	ізовалеріановий альдегід	3-метил-бутаналь

Способи добування

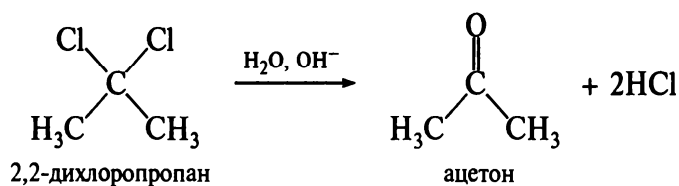
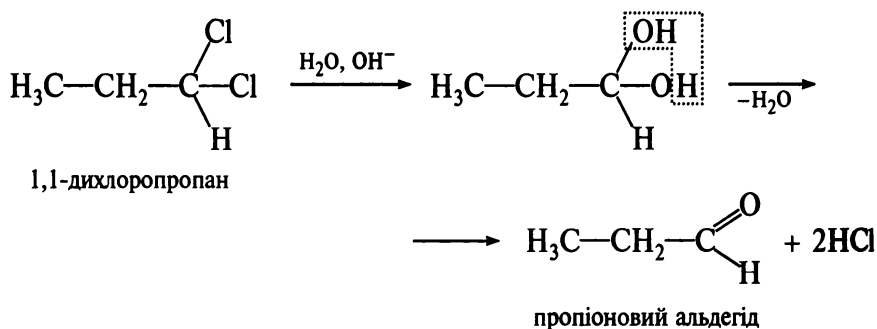
Окиснення спиртів. Первинні спирти окислюються до альдегідів, а вторинні — до кетонів:



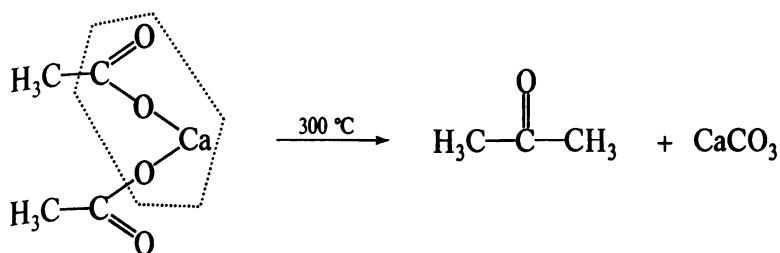
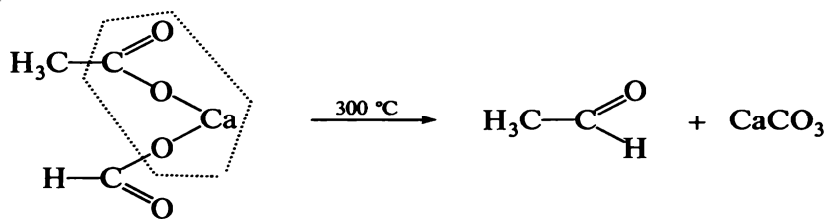
Гідратація алкінів (реакція Кучерова). З ацетилену за певних умов реакції утворюється оцтовий альдегід, усі інші алкіни дають кетони:



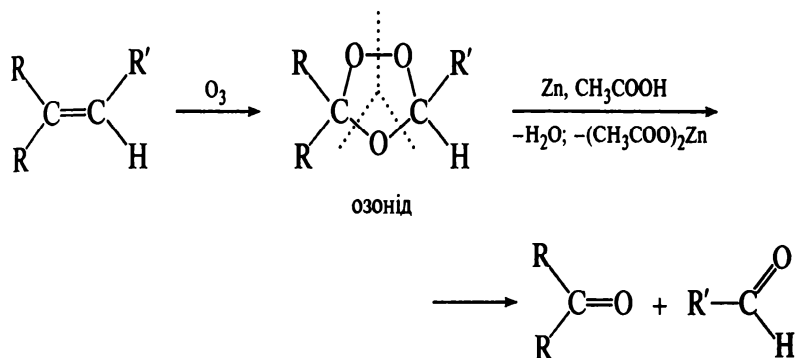
*Гідроліз гемінальних дигалогеналканів.* При гідролізі гемдигалогеналканів з атомами галогену при первинному атомі Карбону утворюються альдегіди, а при вторинному — кетони:



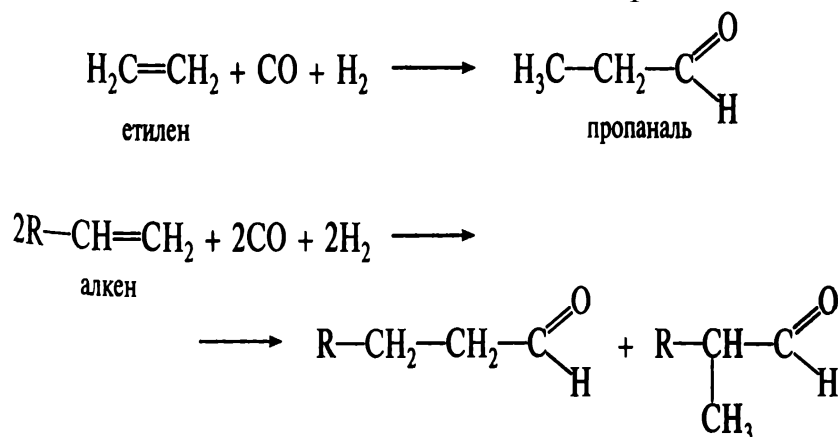
*Піроліз солей карбонових кислот.* При піролізі кальцієвих, барієвих солей карбонових кислот утворюються відповідні карбонільні сполуки. Зі змішаної солі мурашиної та іншої карбонової кислоти здобувають альдегіди, а в решті випадків утворюються кетони:



*Озоноліз алкенів.* Утворюються озоніди — циклічні пероксидні сполуки, які легко розщеплюються цинком в оцтовій кислоті з утворенням альдегідів або кетонів:



*Оксосинтез.* У промисловості альдегіди отримують взаємодією алкенів з карбон (II) оксидом і воднем при підвищених температурі й тиску в присутності платинового, нікелевого або кобальтового каталізатора:



### Фізичні властивості

Мурашиний альдегід — газ, нижчі альдегіди та кетони — леткі рідини. Киплять при нижчій температурі, ніж відповідні спирти, бо нездатні утворювати водневі зв'язки. Температура кипіння кетонів, як правило, вища, ніж ізомерних до них альдегідів.

Нижчі альдегіди та кетони мають різкий запах, вищі — приємний запах, що нагадує квітковий.

Альдегіди та кетони добре розчиняються в органічних розчинниках, нижчі — розчинні у воді.

### Хімічні властивості

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи, подвійний зв'язок якої сильно поляризований, на атомі Оксигену виникає частковий негативний заряд, а на атомі Карбону - частковий позитивний. Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони здатні вступати в реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом Карбону карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною часткового позитивного заряду на атомі Карбону СО-групи. Чим більший цей заряд, тим легше відбувається приєднання нуклеофілу.

Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні за кетони. Алкільні радикали зменшують позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні призводить до більшого зниження позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду. Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону більше заважають підходу нуклеофілу до карбонільної групи.

Електроноакцепторні замісники відтягують електронну густину, тим самим збільшують позитивний заряд на атомі Карбону. Поряд з реакціями, що проходять з участю карбонільної групи, для альдегідів та кетонів характерні також перетворення по  $\alpha$ -атому Карбону.

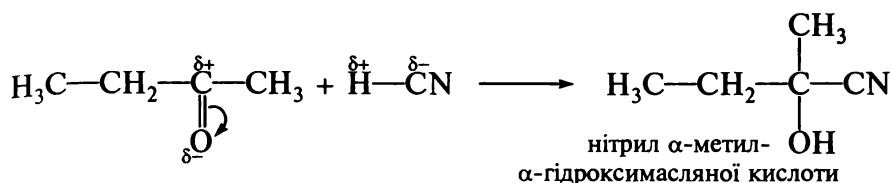
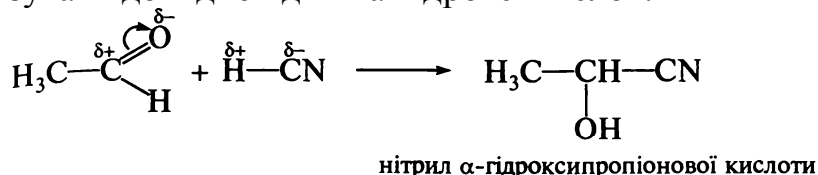
Умовно реакції альдегідів та кетонів по карбонільній групі можна поділити на такі типи:

- а) нуклеофільного приєднання;

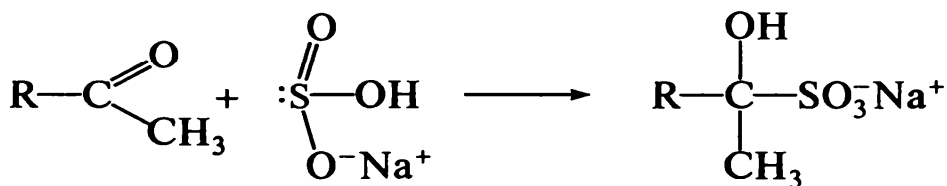
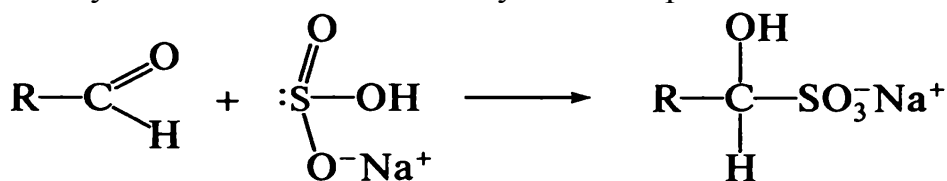
- б) конденсації;
- в) з участю α-карбонного атома;
- г) полімеризації;
- г) окиснення та відновлення.

А. Реакції нуклеофільного приєднання: синильної кислоти, натрій гідросульфїту, води, спиртїв, взаємодїя з магнійорганїчними сполуками. Нуклеофїльне приєднання починається з атаки нуклеофїлом електронодефїцитного атома Карбону карбонїльної групи.

*Приєднання синильної кислоти.* Цїангїдрини, що утворюються, можна легко гїдролїзувати до вїдповїдних α-гїдроксикислот:



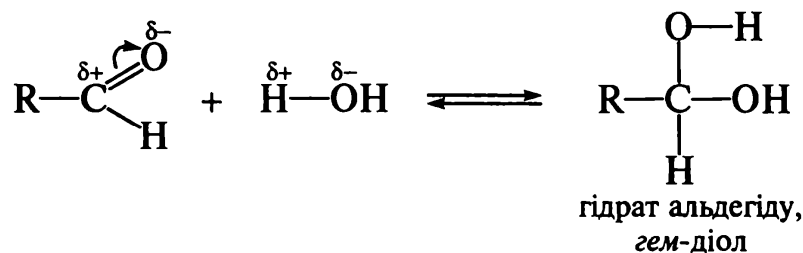
*Приєднання натрій гїдросульфїту.* Альдегїди, а також кетони, якї мїстять угруповання  $\text{CH}_3\text{-CO-}$ , реагують з натрій гїдросульфїтом, утворюючи бїсульфїтні сполуки. Кетони складнїшої будови цїєї реакцїї не дають:



Бїсульфїтї сполуки малорозчиннї у водї й видїляються у виглядї кристалїчного осаду. Нагрївання з водним розчином мїнеральної кислоти або натрій карбонату призводить до їх руйнування з утворенням вільного альдегїду або кетону.

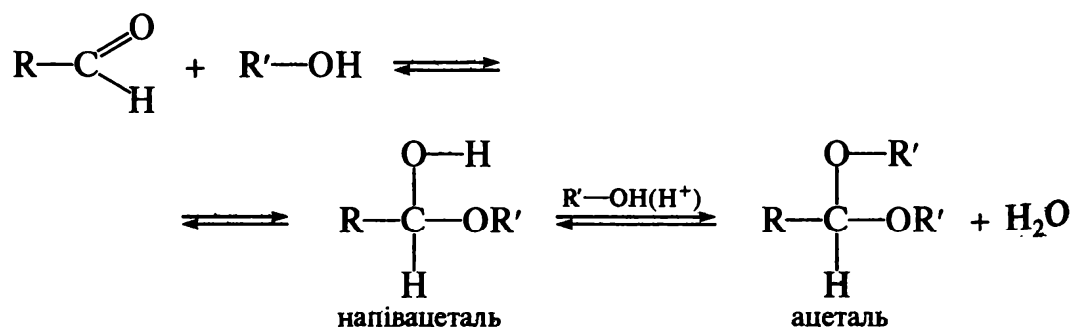
Реакцїя з натрій бїсульфїтом є якїсною на карбонїльну групу, а також застосовується для видїлення та очищення альдегїдїв і кетонїв.

*Приєднання води.* Розчинення альдегїдїв у водї супроводжується утворенням гїдратїв, якї є продуктами приєднання молекули води по карбонїльнїй групї. Як правило, гїдрати альдегїдїв нестїйкї:



Формальдегід у воді майже повністю гідратований, ацетальдегід — наполовину, а ацетон практично не взаємодіє з водою. Гідрати альдегідів існують тільки в розчині, виділити їх неможливо.

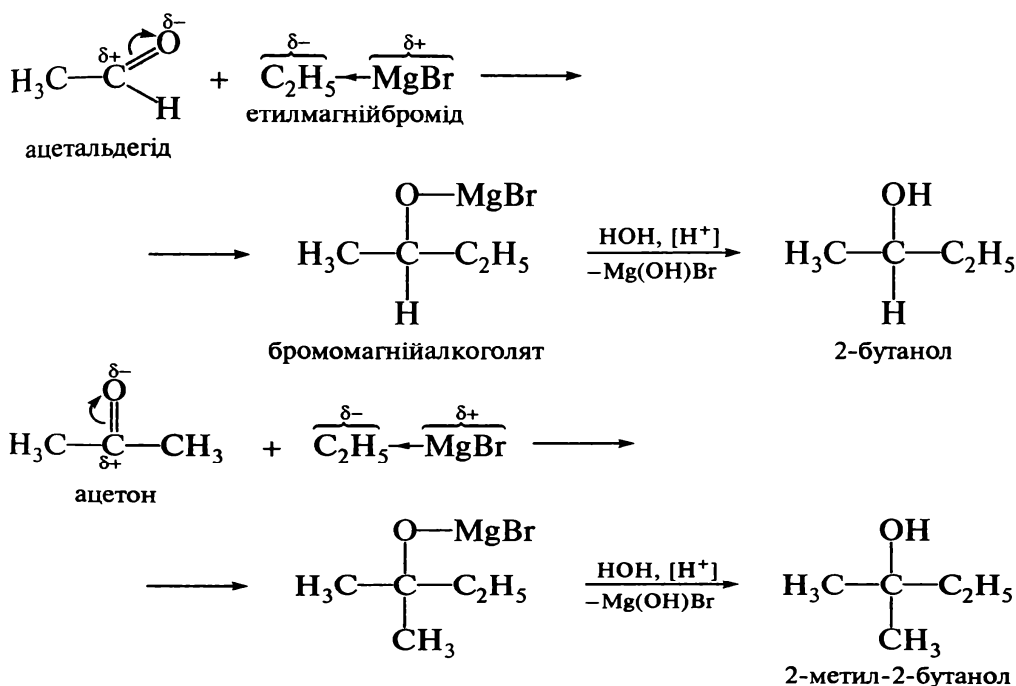
*Приєднання спиртів.* При взаємодії альдегідів зі спиртами утворюються напівацеталі, а в присутності слідів мінеральних кислот — ацеталі:



Напівацеталі малостійкі. Ацеталі стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду в розведених кислотах.

Кетони через низьку реакційну здатність і просторові перешкоди зі спиртами не взаємодіють.

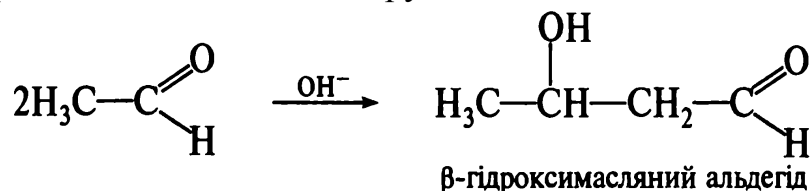
*Взаємодія з магнійорганічними сполуками.* Альдегіди і кетони реагують з алкіл- і арилмагнійгалогенідами (реактивами Грін'єра) з утворенням продуктів приєднання по карбонільній групі, які гідролізуються в присутності розведених мінеральних кислот до спиртів:



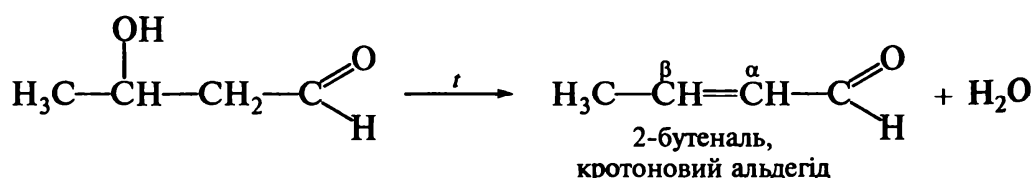
У випадку формальдегіду утворюється первинний спирт, решта альдегідів дає вторинні спирти, а кетони - третинні.

### Б. Реакції конденсації

*Альдольна конденсація.* Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при  $\alpha$ -карбонівому атомі, у присутності каталітичних кількостей основи здатні вступати в реакцію альдольної конденсації. При цьому утворюється альдоль — сполука зі спиртовою та альдегідною групами:



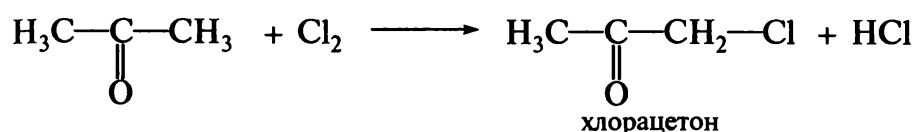
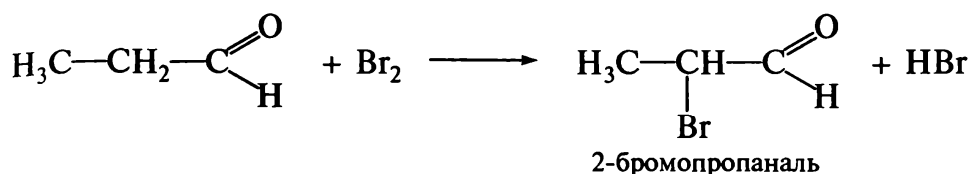
Продукти альдольної конденсації -  $\beta$ -гідроксиальдегіди при нагріванні легко втрачають воду, перетворюючись на  $\alpha, \beta$ -ненасичені альдегіди (кратонова конденсація):



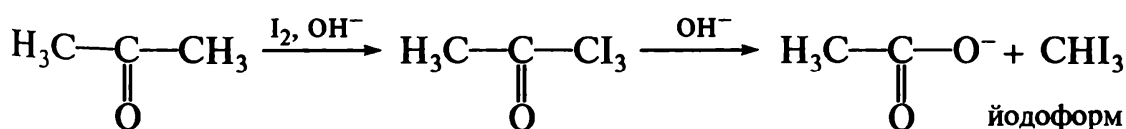
### В. Реакції з участю $\alpha$ -карбонівому атома

Карбонільна група справляє активуючий вплив на вуглеводневий радикал. Як електроніоакцепторний замісник вона збільшує рухливість атомів Гідрогену при  $\alpha$ -карбонівому атомі.

*Реакція галогенування.* Утворюються  $\alpha$ -галогеніопахідні.



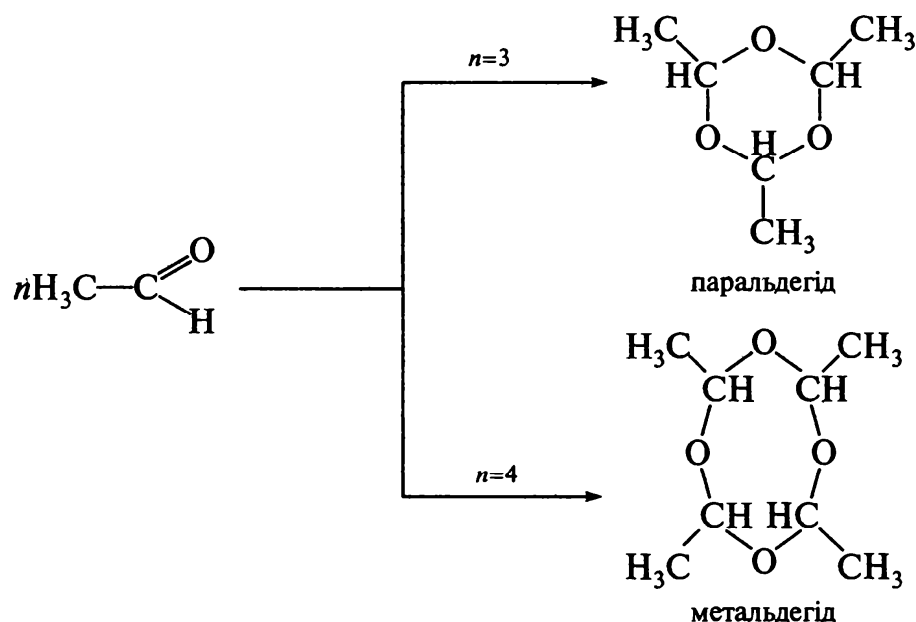
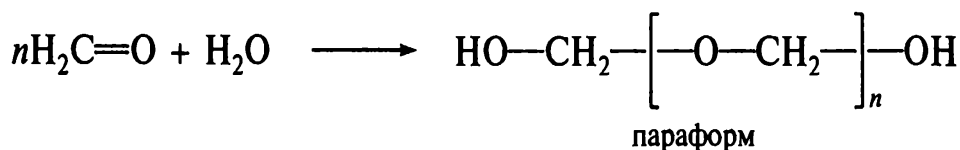
Добування  $\alpha$ -моногалогеніопахідних проводять у присутності мінеральної кислоти. У лужному середовищі відбувається подальше заміщення атомів Гідрогену при  $\alpha$ -карбонівому атомі, так можна одержати ди- і тригалогеніопахіднені альдегіди та кетони. Тригалогеніокарбонільні сполуки в лужному середовищі розщеплюються з утворенням кислоти і тригалогеніометану:



### Г. Реакції полімеризації та поліконденсації

Альдегіди, на відміну від кетонів, здатні до полімеризації. Реакція проходить за звичайних умов і прискорюється в присутності мінеральних кислот. В 40 %-вому водному розчині формальдегіду, 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 і метальдегіду. Паральдегід утворюється, якщо реакцію проводити при 20 °С, а метальдегід — при 0 °С:

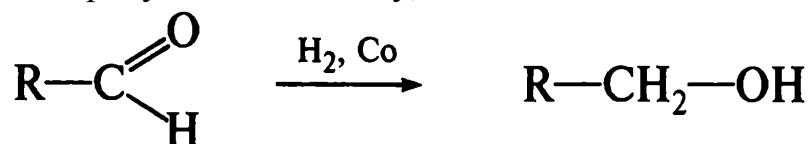


Паральдегід — рідина з температурою кипіння 128°С, метальдегід — тверда речовина, що використовується в побуті як паливо під назвою «сухий спирт».

Реакція полімеризації є зворотною, при нагріванні продуктів реакції з мінеральними кислотами відбувається їх деполімеризація.

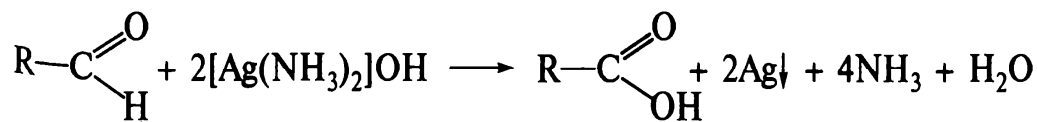
### Г. Реакції відновлення та окиснення

Реакції відновлення широко застосовують для отримання спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, а кетони — до вторинних спиртів). У техніці спирти добувають у результаті каталітичного гідрування; приєднання водню відбувається в присутності кобальту, нікелю або платини:

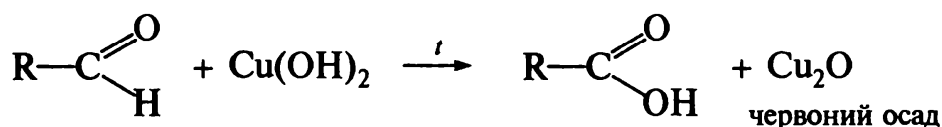
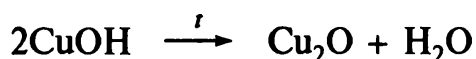
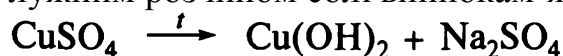


*Реакції окиснення.* Альдегіди дуже легко окиснюються, навіть при дії таких слабких окисників, якими є іони  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , перетворюючись на карбонові кислоти.

Реакцію окиснення альдегідів аміачним розчином аргентум нітрату (реактив Толленса) часто називають реакцією «срібного дзеркала». Аргентум-іон у цій реакції відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки:

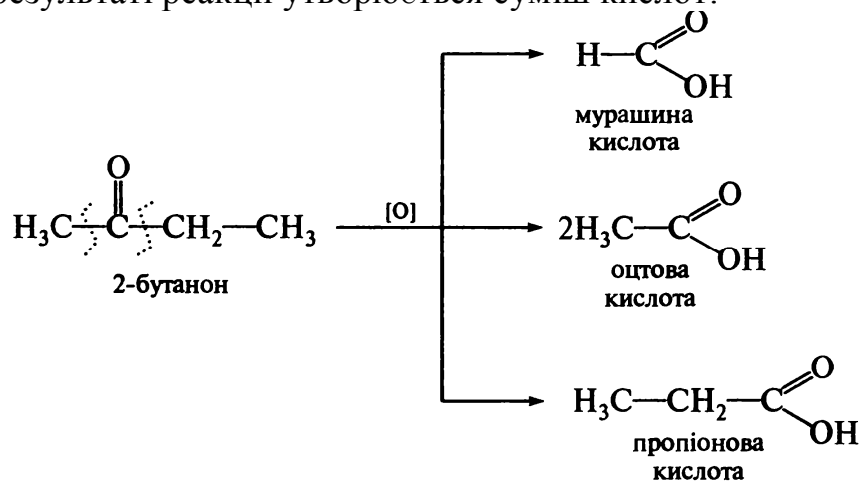


Альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину купрум (II) сульфату з лужним розчином солі виннокам'яної кислоти):



Реакції окиснення альдегідів аміачним розчином аргентум оксиду і реактивом Фелінга застосовують для виявлення альдегідної групи. Кетони за даних умов не окиснюються, тому цими реакціями розрізняють альдегіди й кетони. Відрізнити альдегіди від кетонів можна також кольоровою реакцією з фуксинсульфітною кислотою, з якою реагують тільки альдегіди (фіолетове забарвлення).

Окиснення кетонів відбувається лише в присутності сильних окисників, таких як калій перманганат або калій дихромат, при цьому відбувається розрив зв'язків  $\text{C}-\text{C}$  між атомами Карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала. У результаті реакції утворюється суміш кислот:



## Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв альдегідів і кетонів. Наведіть приклади назв за міжнародною і тривіальною номенклатурою.
2. Як впливає наявність карбонільної групи на фізичні і хімічні властивості альдегідів і кетонів? Наведіть приклади спільних і відмінних властивостей цих сполук.
3. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання альдегідів і кетонів.
4. Які хімічні реакції є якісними на карбонільну групу?
5. Охарактеризуйте хімічні властивості альдегідів і кетонів.

## ЛЕКЦІЯ 8

### КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбовими кислотами називаються похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі карбоксильну групу  $-\text{COOH}$ .

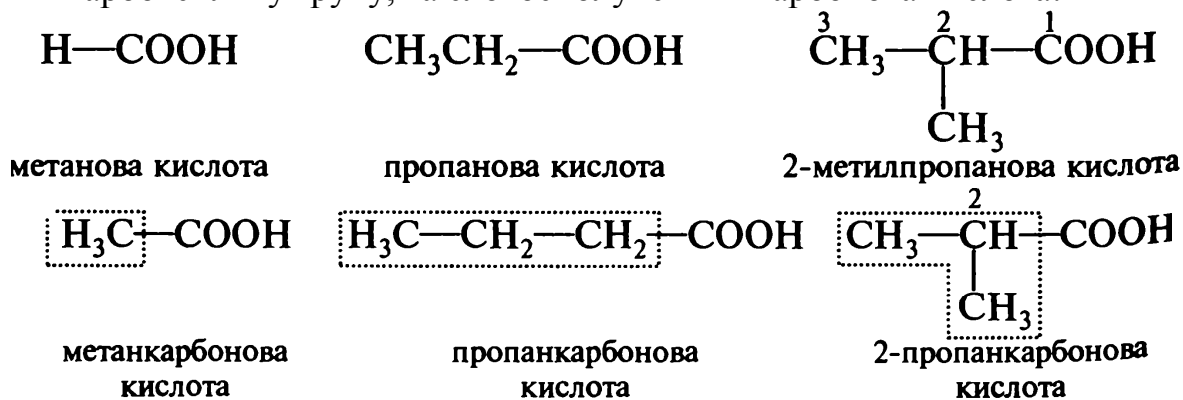
За кількістю карбоксильних груп розрізняють монокарбонові (містять одну групу  $-\text{COOH}$ ), дикарбові (дві), трикарбонові (три) та полікарбонові (більше трьох).

Аліфатичні карбові кислоти класифікують за мірою насиченості вуглеводневого радикала на насичені й ненасичені.

#### Номенклатура та ізомерія

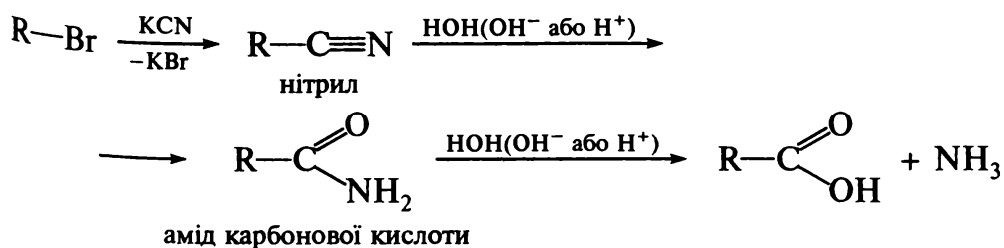
У назвах карбових кислот найчастіше користуються тривіальною номенклатурою (мурашина кислота, оцтова кислота, пропіонова і т. д.).

Назви карбових кислот утворюють від назв відповідних вуглеводнів з тією ж кількістю атомів Карбону, враховуючи і атом Карбону карбоксильної групи, до яких додають суфікс  $-\text{ов}$  та слово кислота. Нумерацію головного карбового ланцюга починають з атома Карбону карбоксильної групи. Іноді назви карбових кислот утворюють від назви вуглеводню, що містить як замісник карбоксильну групу, та словосполучення - карбонова кислота:

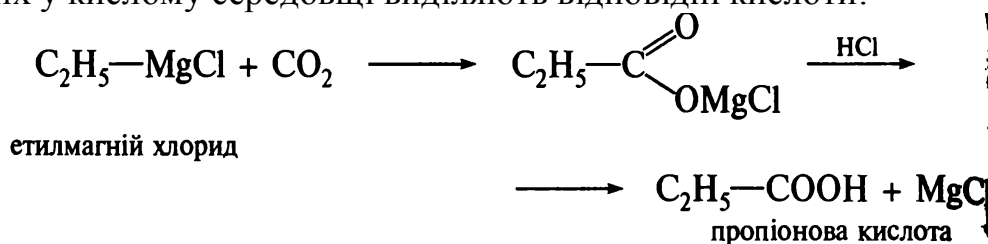


Залишок карбової кислоти, що утворюється після умовної вилучення атома Гідрогену від карбоксильної групи, називають ацилокси-групою  $\text{R}-\text{COO}^-$ , а залишок, що утворюється після відняття гідроксильної групи, - ацильною групою  $\text{R}-\text{CO}-$ . Назви ацил оксигруп утворюють від тривіальних латинських назв кислоти і суфікса  $-\text{ат}$ :

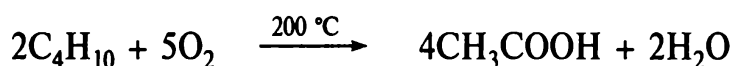




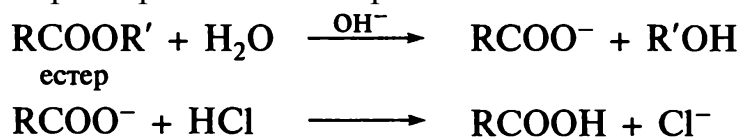
Взаємодія магнійорганічних сполук з  $\text{CO}_2$ . Утворюються солі карбонових кислот, з яких у кислому середовищі виділяють відповідні кислоти:



Окиснення алканів.



Гідроліз складних ефірів (естерів). Естери в лужному середовищі гідролізуються з утворенням солей карбонових кислот, які під дією мінеральних кислот перетворюються на карбонові кислоти:



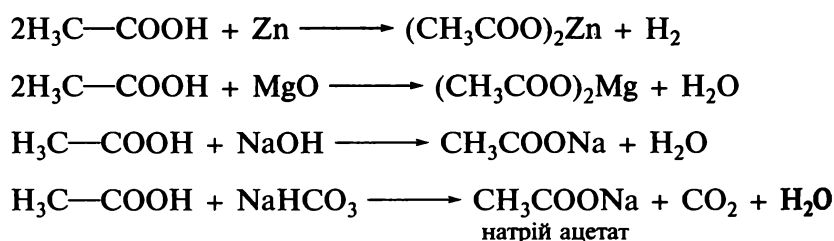
### Фізичні властивості

Нижчі карбонові кислоти являють собою рухливі рідини з гострим запахом. Кислоти з  $\text{C}_4\text{-C}_9$  - маслянисті рідини з неприємним запахом. Карбонові кислоти  $\text{C}_{10}$  і вище — тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти розчинність її у воді зменшується. Вищі карбонові кислоти нерозчинні у воді. Температури кипіння кислот значно вищі за температури кипіння спиртів з тією ж самою кількістю атомів Карбону. Це свідчить про те, що кислоти більш асоційовані, ніж спирти.

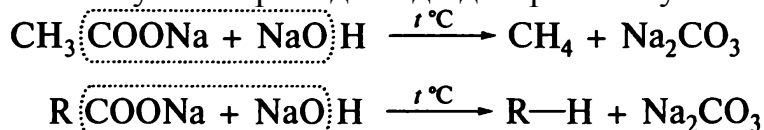
### Хімічні властивості

Карбоксильна група являє собою спряжену систему, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи вступає в спряження з  $\pi$ -електронами карбонільної групи. Електронна густина зміщена в бік атома Оксигену карбонільної групи, неподілені пари електронів якого не беруть участі у спряженні.

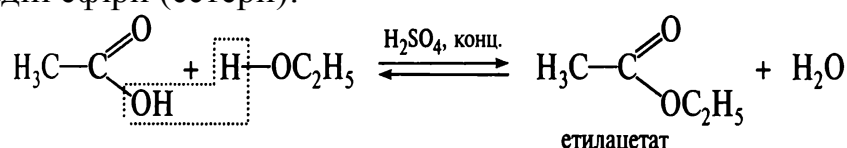
Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонат лужних металів утворюють солі (у водних розчинах гідролізуються):



Сплавлення солей з лугами приводить до декарбоксилювання:

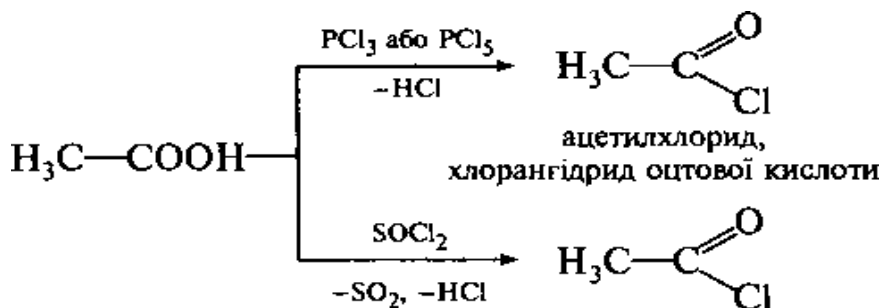


*Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації).* Карбонові кислоти при нагріванні в присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи складні ефіри (естери):

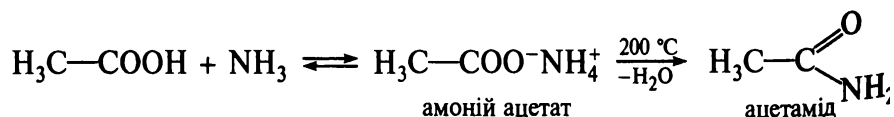


Реакція естерифікації є зворотною. Найлегше естери утворюються з первинних спиртів і нижчих карбонових кислот. Вторинні спирти й вищі кислоти реагують повільніше. Третинні спирти через просторові перешкоди важко вступають у реакцію естерифікації.

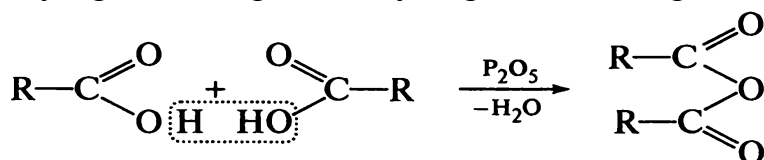
*Взаємодія з галогенуючими реагентами* ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ). Утворюються галогенангідриди карбонових кислот:



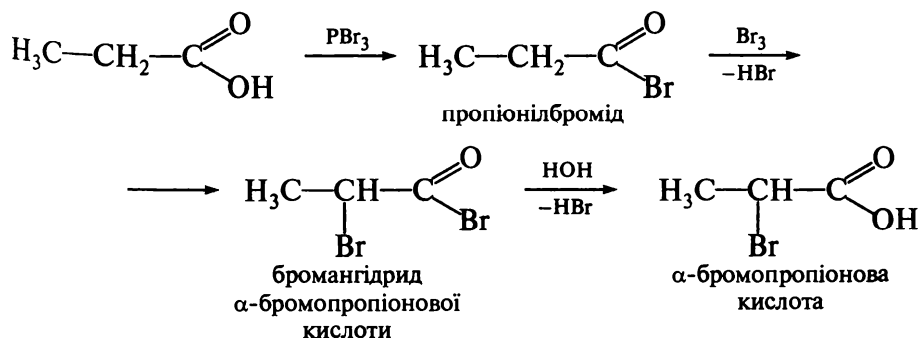
*Взаємодія з амоніаком.* При обробці карбонових кислот амоніаком утворюються амонієві солі, які при нагріванні в сухому вигляді відщеплюють воду і перетворюються на аміди:



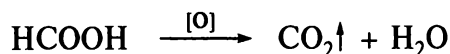
*Утворення ангідридів кислот.* У присутності водовіднімаючих засобів, з яких частіше використовують  $\text{P}_2\text{O}_5$ , карбонові кислоти при нагріванні піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів.



*Реакція Гелля-Фольгарда-Зелінського.* При обробці карбонових кислот хлором або бромом у присутності каталізатора  $\text{PCl}_3$  або  $\text{PBr}_3$  атоми Гідрогену при  $\alpha$ -карбонівому атомі заміщуються на галоген:

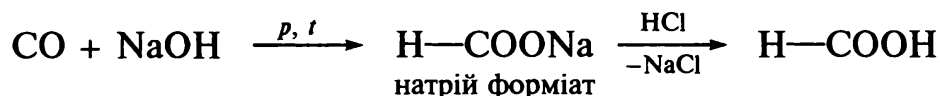


*Окиснення та відновлення.* Монокарбонові кислоти, за винятком мурашиної, досить стійкі до дії окисників. Мурашина кислота легко окиснюється  $\text{KMnO}_4$  та іншими окисниками з утворенням карбонатної (вугільної) кислоти.

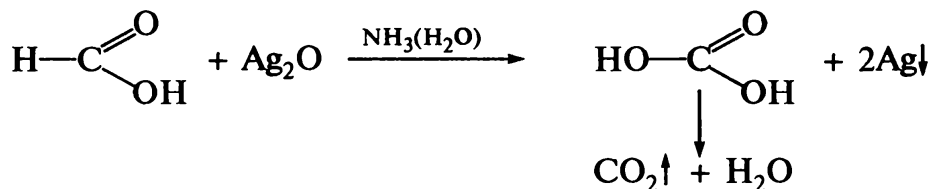


При відновленні монокарбонові кислоти утворюють альдегіди або первинні спирти.

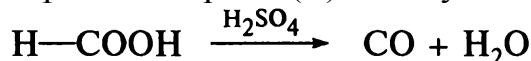
Промисловий спосіб здобування мурашиної кислоти ґрунтується на взаємодії карбон (II) оксиду з натронним вапном:



Завдяки особливості будови (наявності альдегідної групи) мурашина кислота дає реакцію «срібного дзеркала»:



При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою мурашина кислота розкладається з утворенням карбон (II) оксиду та води:



### Ненасичені монокарбонові кислоти

До ненасичених карбонових кислот належать карбонові кислоти, які містять у вуглеводневому радикалі кратний зв'язок.

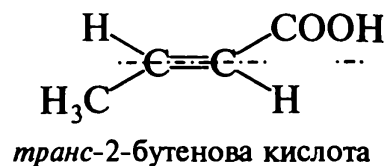
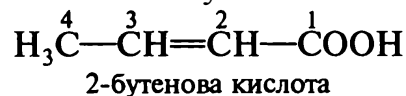
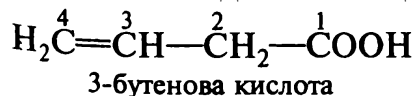
### Номенклатура та ізомерія

Назви ненасичених кислот утворюють аналогічно насиченим, додаючи суфікс -ен (-ен) для позначення подвійного зв'язку, суфікс -ин (-ін) - для позначення потрійного, указуючи положення кратного зв'язку в карбонівому ланцюзі (табл. 8.1).

## Назви деяких ненасичених монокарбонових кислот

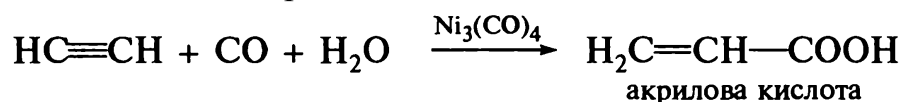
Формула	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісничковою
$\text{H}_2\overset{\beta}{\text{C}}=\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	акрилова	пропенова
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\alpha}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}$	метакрилова	2-метилпропенова
$\text{H}_2\overset{\gamma}{\text{C}}=\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	вінілоцтова	3-бутенова
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$	кротонова	<i>транс</i> -2-бутенова
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	ізокротонова	<i>цис</i> -2-бутенова

Для ненасичених монокарбонових кислот характерна структурна ізомерія, зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала і положенням кратного зв'язку, а також геометрична ізомерія, пов'язана з різним розміщенням замісників відносно вощини подвійного зв'язку.

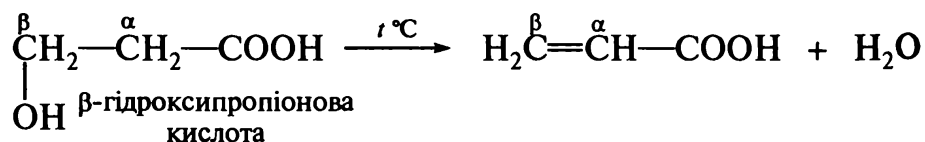
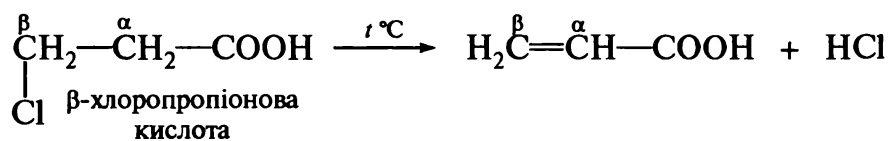


## Способи добування

*Прокарбоксілування алкінів* (реакція Реппе). У присутності карбонілів металів алкіни взаємодіють з карбон (II) оксидом у водному середовищі з утворенням ненасичених монокарбонових кислот.



Елімінування  $\beta$ -галоген- і  $\beta$ -гідроксикарбонових кислот.



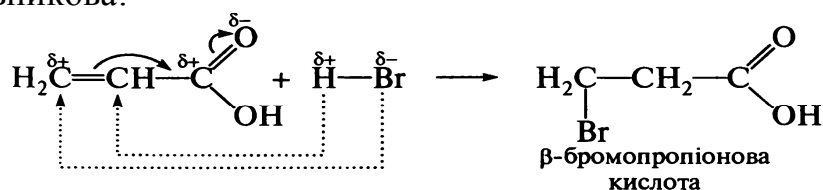
## Фізичні властивості

Ненасичені монокарбонові кислоти є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами. Нижчі представники добре розчинні у воді, мають різкий подразливий запах. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти розчинність у воді знижується. Вищі ненасичені кислоти нерозчинні у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках.

## 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 утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди. По кратному зв'язку у вуглеводневому радикалі ненасичені кислоти виявляють властивості алкенів (алкінів). Так, для них характерні реакції приєднання, окиснення та полімеризації. Проте приєднання галогеноводнів до ненасичених кислот, в яких кратний зв'язок знаходиться в спряженні з карбоксильною групою, відбувається всупереч правилу Марковникова:



Ненасичені кислоти, особливо з потрійним зв'язком, мають більш виражені кислотні властивості порівняно з відповідними насиченими.

## Насичені дикарбонові кислоти

Дикарбоновими кислотами називаються похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

## Номенклатура та ізомерія

Назви дикарбонових кислот утворюють від назв відповідних вуглеводнів з додаванням множного префікса -ді-, суфікса -ов та слова кислота. Більш уживаними є тривіальні назви (табл. 8.2).

Таблиця 8.2

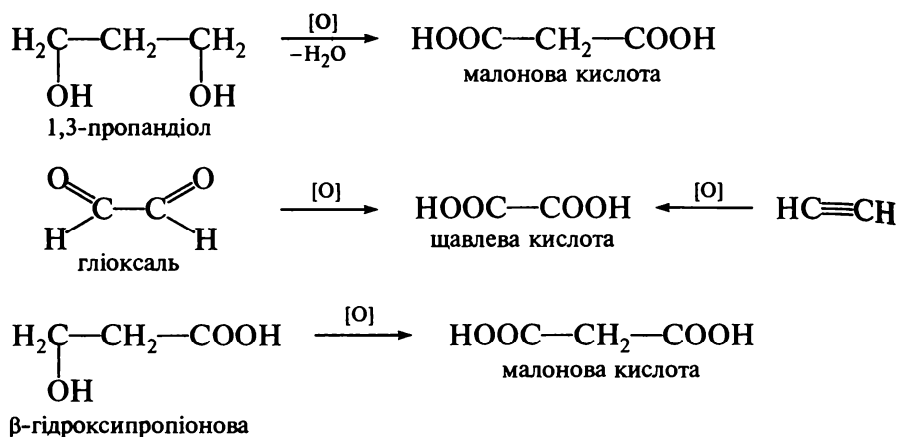
Назви деяких дикарбонових кислот

Формула	Назва кислоти за номенклатурою	
	тривіальною	замісничкою
HOOC—COOH	щавлева	етандіова
HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH	малонова	пропандіова
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH	янтарна (бурштинова)	бутандіова
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH	глутарова	пентандіова
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —COOH	адипінова	гександіова

Ізомерія дикарбонових кислот зумовлена різною структурою карбонового скелета молекули.

## Способи добування

Дикарбонові кислоти одержують тими ж самими методами, що і монокарбонові кислоти, використовуючи як вихідні речовини відповідні дифункціональні сполуки:



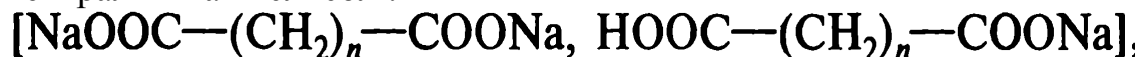
### Фізичні властивості

Дикарбонові 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.

### Хімічні властивості

Дикарбонові кислоти подібні до монокарбонівих. Вони утворюють однакові функціональні похідні; реакції можуть відбуватися з участю як одної, так і обох карбоксильних груп.

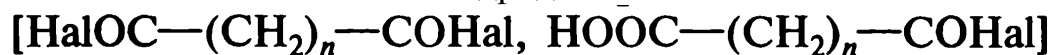
Нейтральні та кислі солі:



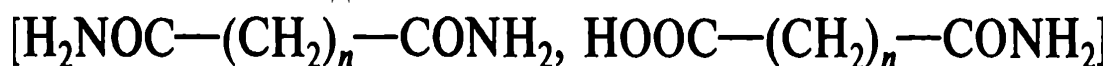
Повні та неповні естери:



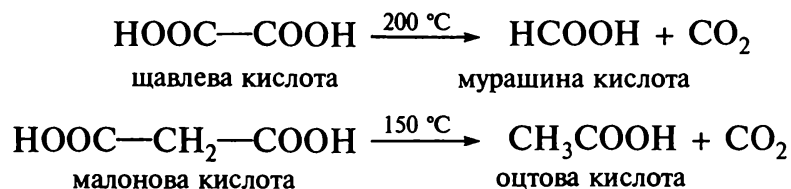
Повні та неповні галоген ангідриди:



Повні та неповні аміді:



Щавлева та малонова кислоти при нагріванні вище температур плавлення піддаються декарбоксілуванню (відщеплюють  $\text{CO}_2$ ) по одній карбоксильній групі:



### Окремі представники

Щавлева кислота  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $189^\circ\text{C}$ ), легко розчиняється у воді та спиртах. Міститься у вигляді солей в багатьох рослинах (щавель, ревіль тощо). Солі щавлевої кислоти називають оксалатами. Кристали кальцій оксалату дуже важко розчиняються у воді й можуть відкладатися при патологічних станах у нирках у вигляді каменів (нирковокам'яна хвороба). У промисловості щавлеву кислоту одержують з натрій форміату:

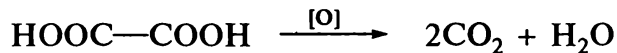


натрій форміат

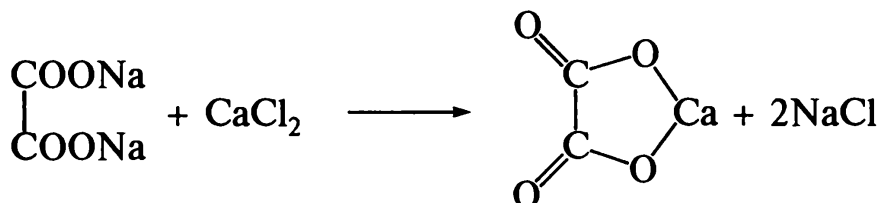
натрій оксалат

щавлева кислота

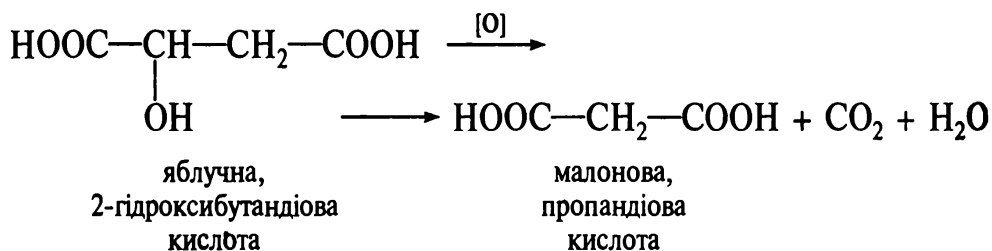
Специфічними реакціями щавлевої кислоти є розкладання концентрованою сульфатною кислотою та окиснення:



Якісною реакцією для виявлення щавлевої кислоти та її розчинних солей є утворення нерозчинної солі кальцій оксалату:

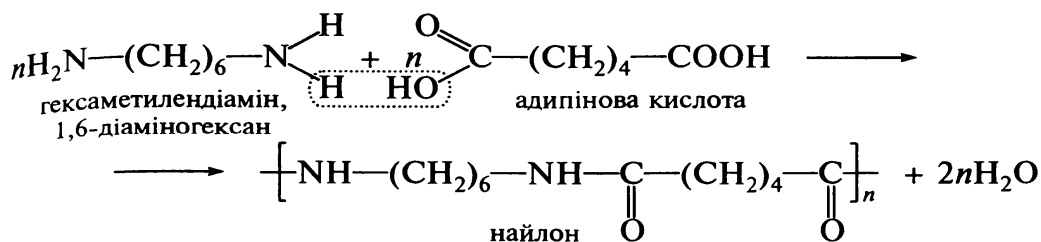


Малонова кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $135^\circ\text{C}$ ), розчинна у воді, етанолі, етері. Міститься в сокові цукрових буряків. Уперше її було одержано декарбоксілуванням яблучної кислоти в присутності окисників:



Солі малонової кислоти називають малонатами.

Адипінова кислота  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ . Біла кристалічна речовина (т. пл.  $152\text{ }^\circ\text{C}$ ), малорозчинна у воді. Солі адипінової кислоти називають адипінатами. Застосовується у найлону.



### Контрольні питання

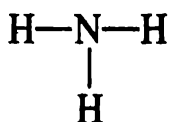
1. Наведіть приклади утворення назв карбонових кислот та їх функціональних похідних (солей, естерів, амідів, галогенпохідних).
2. Охарактеризуйте хімічні властивості моно-і дикарбонових кислот. Наведіть приклади відповідних хімічних реакцій.
3. Охарактеризуйте взаємний вплив подвійного зв'язку і карбоксильної групи в молекулах ненасичених карбонових кислот.
4. Які хімічні реакції є якісними на карбоксильну групу?
5. Наведіть приклади промислового застосування карбонових кислот.

## ЛЕКЦІЯ 9

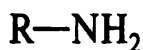
### АМІНИ. ЦИКЛОАЛКАНИ

Амінами називаються похідні амоніаку, в молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали.

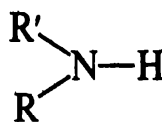
Розрізняють первинні, вторинні й третинні аміни:



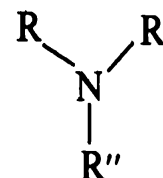
амоніак



первинний  
амін



вторинний  
амін

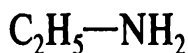


третинний  
амін

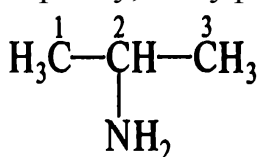
Аміни поділяють на аліфатичні, аліциклічні і ароматичні. Аміни, в яких атом Гідрогену зв'язаний з аліфатичним і ароматичним вуглеводневими радикалами, називають змішаними.

#### Номенклатура та ізомерія

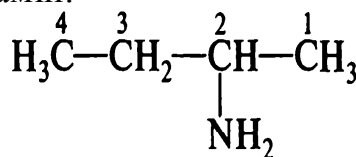
Назви первинних амінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса -амін з позначенням положення аміногрупи в ланцюзі. При цьому найпростіші аміни називають за радикало-функціональною номенклатурою: назви амінів утворюють від назв вуглеводневих радикалів, які перелічують в алфавітному порядку, та суфіксу -амін:



етанамін,  
етиламін

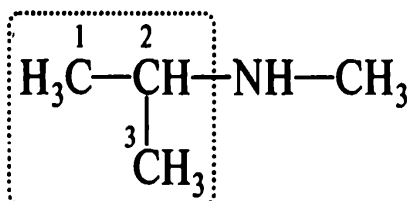


2-пропанамін,  
ізопропіламін

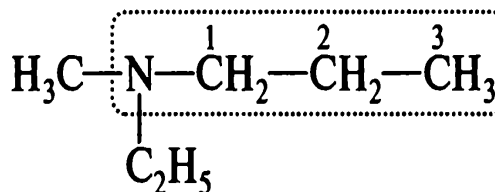


2-бутанамін,  
втор-бутиламін

При складанні назв вторинних і третинних амінів їх розглядають як похідні первинного аміну із замісниками при атомі Нітрогену. За вихідний первинний амін у цьому випадку беруть найскладніший за структурою радикал, зв'язаний з атомом Нітрогену. Решту вуглеводневих замісників перелічують в алфавітному порядку, вказуючи локант N-:



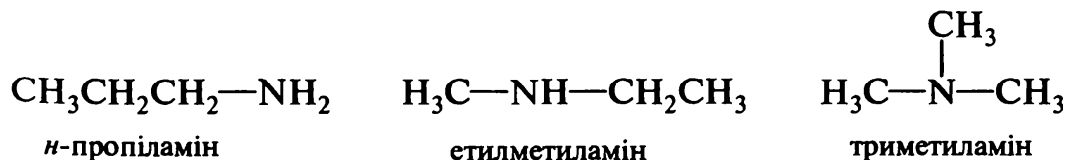
N-метил-2-пропанамін,  
метилізопропіламін



N-етил-N-метил-1-пропанамін,  
етилметилпропіламін

Якщо сполука містить дві або три аміногрупи, то в назві їх позначають множними префіксами ді- або три-, які ставляться перед суфіксом –амін.

Ізомерія амінів зумовлена різною структурою вуглеводневих радикалів, різним положенням аміногрупи та метамерією. Суть метамерії полягає в тому, що аміни з тією ж самою бруто-формулою можуть бути первинними, вторинними і третинними.

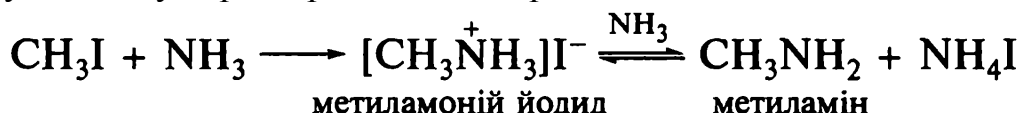


### Алкіламіни

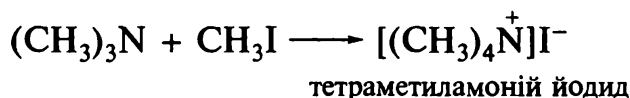
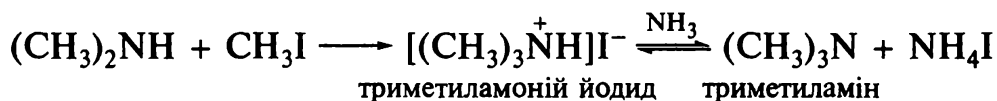
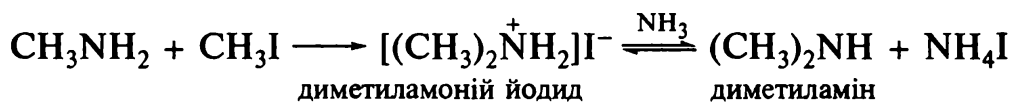
Алкіламінами називаються продукти заміщення одного, двох або трьох атомів Гідрогену в молекулі амоніаку алкільними групами.

### Способи добування

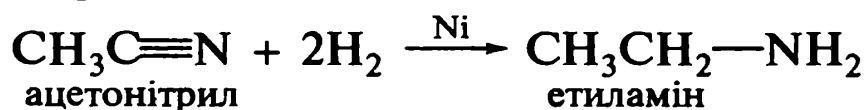
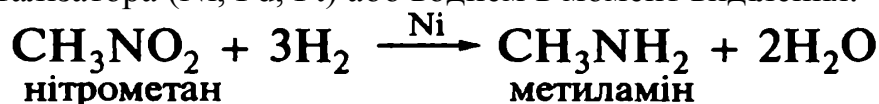
*Взаємодія галогеналканів з амоніаком* (реакція Гофмана). При нагріванні спиртового розчину амоніаку з галогеналканами утворюється суміш первинного, вторинного та третинного амінів і сіль четвертинної амонієвої основи. Спочатку амоніак з галогеналканом утворює сіль алкіламонію, яка в надлишку амоніаку перетворюється на первинний алкіламін:



Первинний амін, який утворюється, реагує з іншою молекулою галогеналкану, а та — з наступною. У результаті утворюються вторинний амін, потім — третинний та сіль четвертинної амонієвої основи:

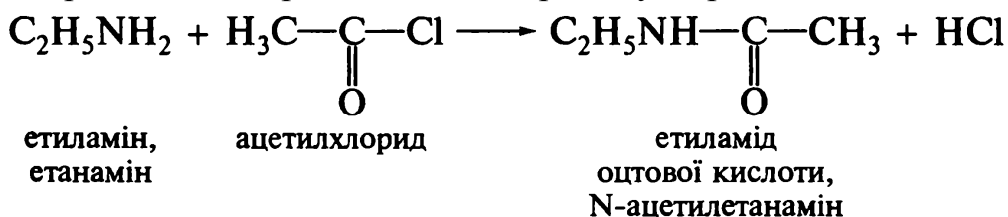


У разі великого надлишку амоніаку збільшується вихід первинного аміну, при великому надлишку галогеналкану в суміші переважає сіль четвертинної амонієвої основи. Відновлення нітроалканів і нітрilів здійснюють воднем у присутності каталізатора (Ni, Pd, Pt) або воднем в момент виділення.





*Ацилування.* Первинні та вторинні алкіламіни вступають у реакцію з галогенангідрідами, ангідридами або естерами, утворюючи амід:

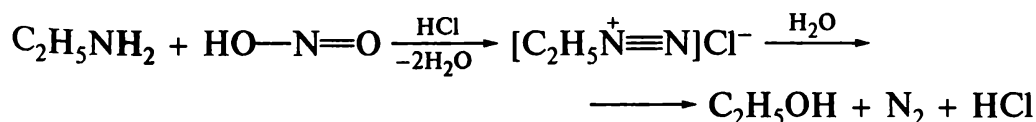


У процесі реакції атом Гідрогену при атомі Нітрогену в молекулі аміну заміщується на залишок карбонової кислоти - ацильну групу.

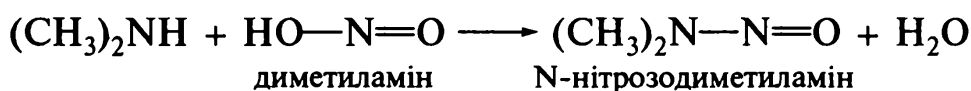
Третинні аміни не мають при атомі Нітрогену атома Гідрогену і тому в реакцію ацилування не вступають.

*Взаємодія з азотистою (нітритною) кислотою* характерна для первинних та вторинних алкіламінів. Азотисту кислоту здобувають безпосередньо в процесі реакції взаємодією солей ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) з хлоридною або сульфатною кислотою.

Під дією азотистої кислоти на первинні алкіламіни виділяється вільний азот і утворюються спирти. Реакція проходить стадію утворення нестійких солей алкілдіазонію, які у водному середовищі розкладаються з виділенням азоту та утворенням спиртів:



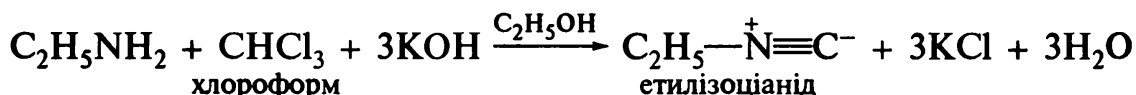
Вторинні алкіламіни в реакції з нітритною кислотою утворюють N-нітрузоаміни:



Нітрузоаміни являють собою жовті або оранжеві маслянисті рідини. При обробці концентрованими мінеральними кислотами вони розщеплюються з утворенням вихідного аміну і нітритної кислоти.

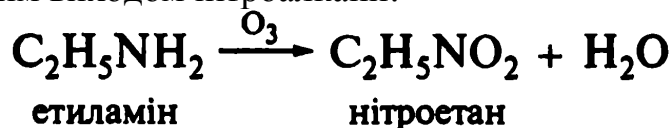
Третинні алкіламіни за звичайних умов з нітритною кислотою не реагують. Реакцією взаємодії алкіламінів з нітритною кислотою можна відрізнити первинні, вторинні і третинні аміни один від одного.

*Ізонітрильна реакція* - характерна тільки для первинних амінів. При нагріванні первинних алкіламінів з хлороформом у присутності лугів ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) у спиртовому середовищі утворюються ізоціаніди (ізонітрили):



Ізоціаніди мають дуже сильний неприємний запах.

*Окиснення алкіламінів.* Первинні алкіламіни при окисненні озоном утворюють з високим виходом нітроалкани:



## Циклоалкани

Циклоалканами називаються аліциклічні вуглеводні, в яких усі атоми Карбону, що утворюють цикл, знаходяться в  $sp^3$ -гібридизованому стані.

За розміром циклу вирізняють циклоалкани з *малими циклами* (три- і чотиричленні), *звичайними циклами* (п'яти-, шести- і семичленні), *середніми циклами* (восьми-одинадцятичленні) і *макроциклами* (дванадцятичленні та більші).

Залежно від кількості циклів, що входять до складу молекули, циклоалкани поділяють на *моноциклічні*, *біциклічні* та *поліциклічні*.

Назви моноциклічних циклоалканів утворюють від назв алканів з відповідною кількістю атомів Карбону, додаючи префікс *цикле-*:



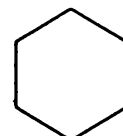
циклопропан



циклобутан

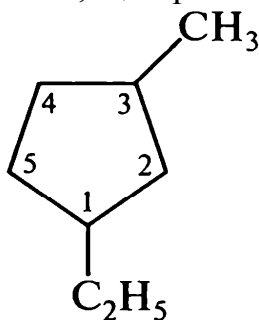


циклопентан

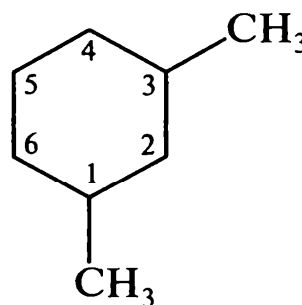


циклогексан

За наявності в кільці замісників їх положення позначають цифрами. Нумерацію атомів Карбону циклу починають з атома, що має замісник, і здійснюють так, щоб решта замісників одержала якомога менші номери:

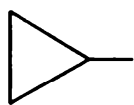


1-етил-3-метилциклопентан

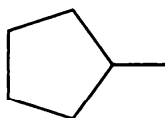


1,3-диметилциклогексан

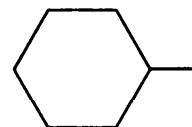
Назви одновалентних радикалів, утворених з циклоалканів, одержують шляхом заміни в назві відповідного вуглеводню суфікса -ан на -іл (-ил):



циклопропіл



циклопентил

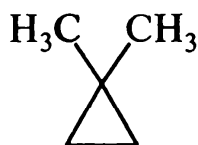


циклогексил

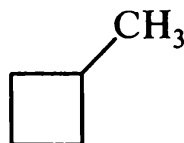
## Ізомерія

Для циклоалканів характерна структурна і геометрична ізомерія. Структурна ізомерія може бути зумовлена:

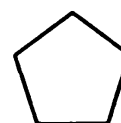
а) різною величиною циклу



1,1-диметилциклопропан



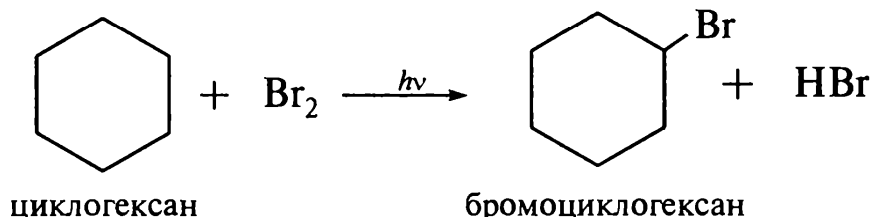
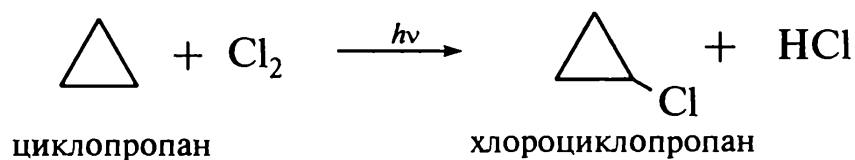
метилциклобутан



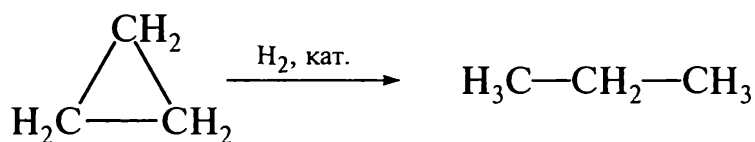
циклопентан

б) різним положенням замісників у циклі



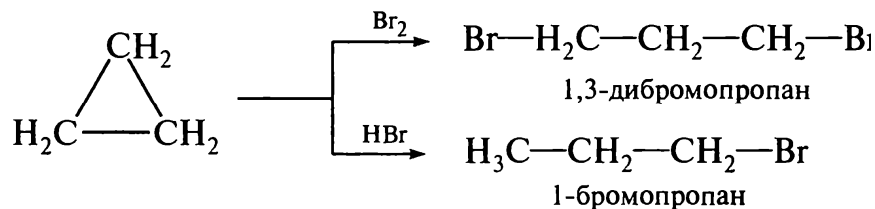


Через велике кутове і торсійне напруження тричленний цикл і меншою мірою чотиричленний — нестійкі. Тому сполуки, що містять три- і чотиричленні цикли, поряд з реакціями заміщення вступають також у реакції приєднання, що супроводжуються *розкриттям циклу*. Наприклад, циклопропан у присутності каталізаторів Ni або Pt та нагріванні до 50°C легко приєднує водень. Реакція відбувається з розривом циклу:

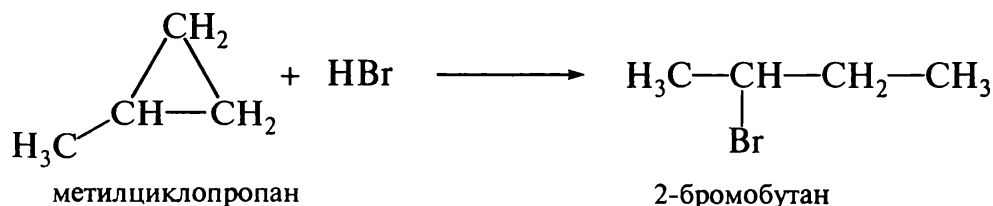


Циклобутан приєднує водень при вищій температурі (200°C).

Аналогічно відбувається реакція циклопропану з галогенами і галогеноводнями:

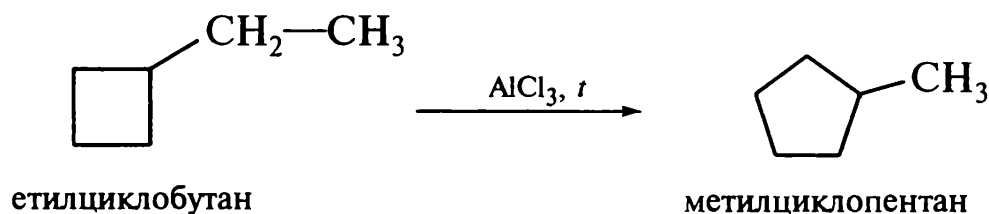


Приєднання галогеноводнів до алкілзаміщених циклопропану відбувається у відповідності з *правилом Марковникова*.



Циклобутан з галогеноводнями не реагує, а з галогенами вступає в реакцію заміщення

Для циклоалканів та їх похідних характерні реакції ізомеризації циклів.



## Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв первинних, вторинних і третинних амінів.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання амінів.
3. Охарактеризуйте вплив аміногрупи на хімічні властивості амінів.
4. Які хімічні реакції є способами отримання циклоалканів?
5. Наведіть приклади хімічних реакцій циклоалканів з розкриттям і без розкриття циклу.

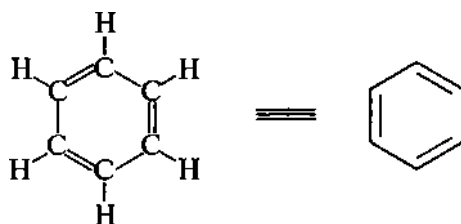
## ЛЕКЦІЯ 10

### АРЕНИ

Найпростішим представником одноядерних ароматичних вуглеводнів є бензол  $C_6H_6$  (або бензен).

А. Кекуле у 1865 році запропонував формулу у вигляді циклу з шести атомів Карбону з розташованими по чергово простими та подвійними зв'язками. Ця формула увійшла в органічну хімію як *формула Кекуле*.

Формула Кекуле передбачає рівноцінність усіх атомів Карбону та Гідрогену в молекулі. Як доведено подальшими дослідженнями,



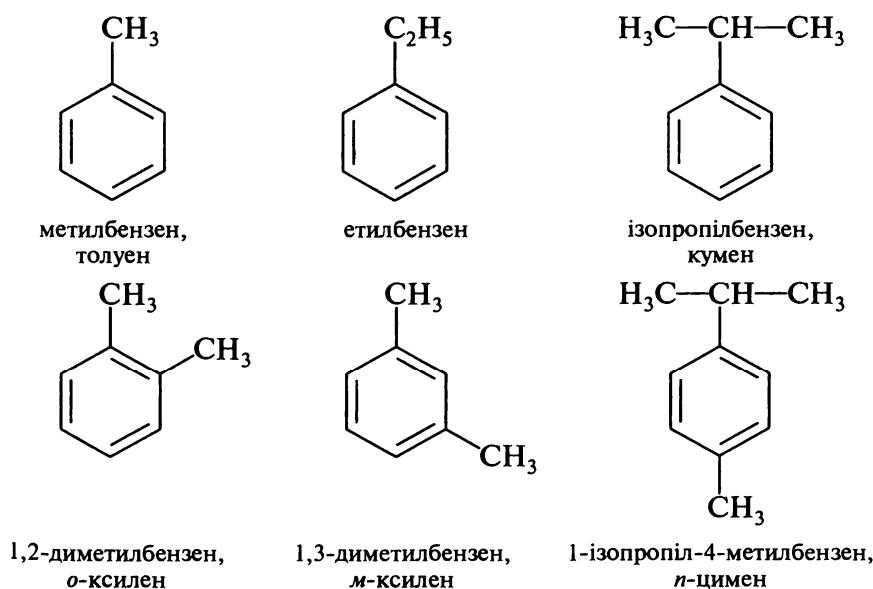
у бензеновому кільці немає простих і подвійних зв'язків. На кожний карбон-карбоний зв'язок, окрім двох  $\sigma$ -електронів, припадає електронна густина одного  $\pi$ -електрона. Такий зв'язок називають *ароматичним*. Якщо довжина простого зв'язку C-C в алканах становить 0,154 нм, довжина подвійного зв'язку в алкенах - 0,134 нм, то довжина карбон-карбонного зв'язку в молекулі бензену дорівнює 0,140 нм, тобто є проміжною між довжинами одинарного та подвійного зв'язків.

Сукупність специфічних властивостей бензену, а саме висока стабільність, інертність у реакціях приєднання та схильність до реакцій заміщення, одержала назву *ароматичність*, або *ароматичні властивості*.

### Номенклатура та ізомерія

Одноядерні арени розглядають як продукти заміщення бензену: метилбензен, етил-бензен, 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 бензенах поряд із цифровим позначенням

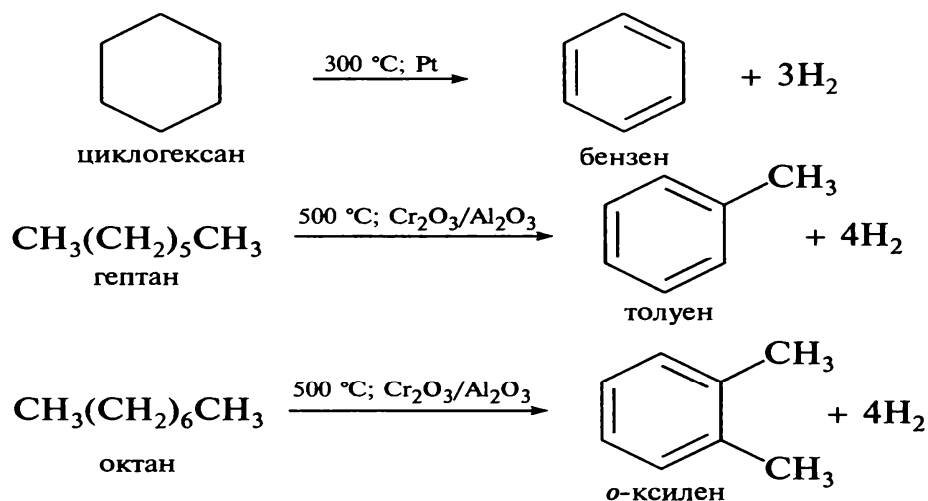
положень замісників застосовують також префікси: *орто-* (*о-*) положення — 1,2; *мета-* (*м-*) положення — 1,3 та *пара-* (*п-*) положення — 1,4.



Ізомерія гомологів бензену зумовлена різною структурою, а також різною кількістю і неоднаковим положенням замісників у бензеновому кільці.

### Способи добування

**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 високих температурі й тиску в присутності каталізаторів. При цьому відбуваються процеси дегідування, ізомеризації та циклізації.



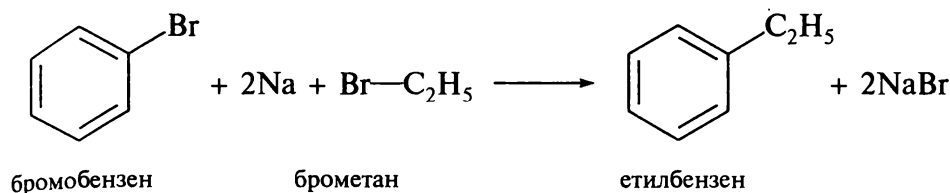
Після ароматизації вихідна сировина, яка містить близько 10 % аренів і 65 % алканів, перетворюється на продукт, що включає 50—65 % аренів.

**Добування з кам'яного вугілля.** При нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря утворюються кокс, коксовий газ і кам'яновугільна смола. В 1 м<sup>3</sup> коксового газу міститься близько 30 г бензену та 10 г толуену. Кам'яновугільна смола є складною сумішшю органічних сполук. Піддаючи її фракційній перегонці, одержують одноядерні ароматичні вуглеводні (бензен,

толуен, ксилени), багатоядерні ацени (нафгален, антрацен), феноли, гетероциклічні сполуки тощо. Усього з кам'яновугільної смоли виділено понад 120 індивідуальних речовин.

*Циклотримеризація алкінів.* При нагріванні в присутності комплексних нікельорганічних каталізаторів алкіни утворюють бензен і його гомологи.

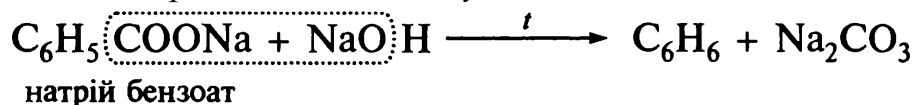
*Взаємодія суміші алкіл- і арилгалогенідів з металічним натрієм* (реакція Вюрца—Фіттіга). При обробці металічним натрієм суміші галогеналканів і галогенаренів утворюються гомологи бензену:



Побічними продуктами в реакції Вюрца—Фіттіга є алкани, а також дифеніл і його гомологи.

*Алкілування ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом* є загальним методом добування гомологів бензену, ґрунтується на взаємодії ароматичних вуглеводнів з алкілюючими реагентами - галогеналканами, алкенами або спиртами.

*Сплавляння солей карбонових кислот з лугами:*



### Фізичні властивості

Бензен і нижчі члени гомологічного ряду — рідини, що мають сильний специфічний запах.

Усі ароматичні вуглеводні нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках. Багато з них самі є розчинниками для інших органічних речовин.

### Хімічні властивості

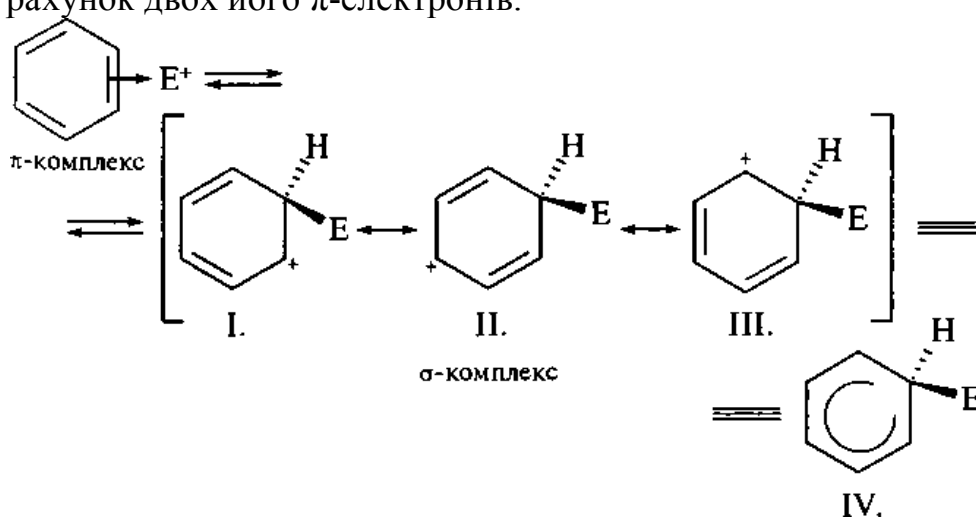
Реакційна здатність бензену і його гомологів визначається переважно наявністю в структурі замкнутої  $\pi$ -електронної системи, яка є областю підвищеної електронної густини молекули і здатна притягувати позитивно заряджені частинки — елекгрофіли. Тому ароматичні вуглеводні мають нуклеофільний характер. Проте ацени при взаємодії з елекгрофільними реагентами більш схильні не до реакцій приєднання, а до реакцій заміщення, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система. Ці реакції називають реакціями електрофільного.

Реакції приєднання, які призводять до порушення ароматичності, для аценів менш характерні. Дуже важко ароматичні вуглеводні вступають у реакції окиснення.

### Реакції електрофільного заміщення

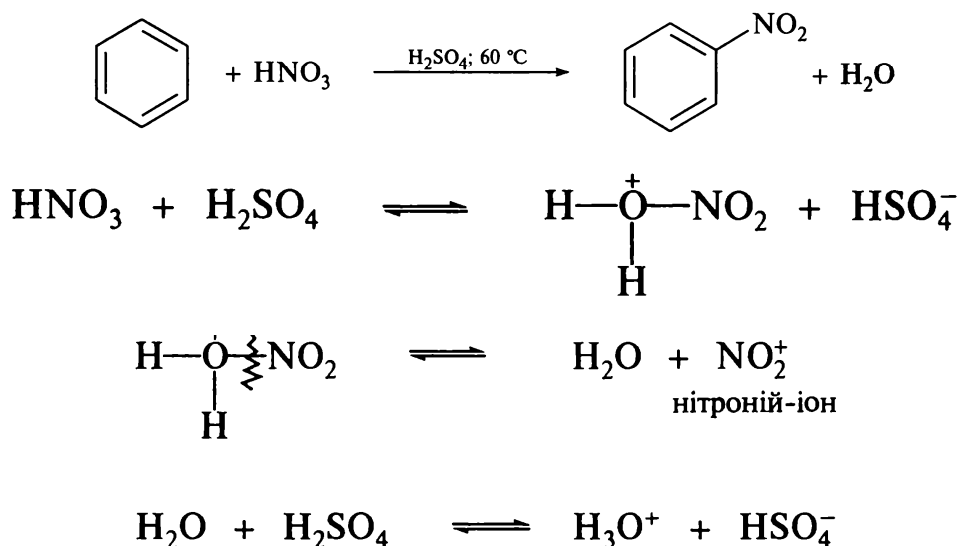
Електрофільна частинка, що атакує  $\pi$ -електронну систему бензенового кільця, може являти собою позитивно заряджений іон або частину нейтральної

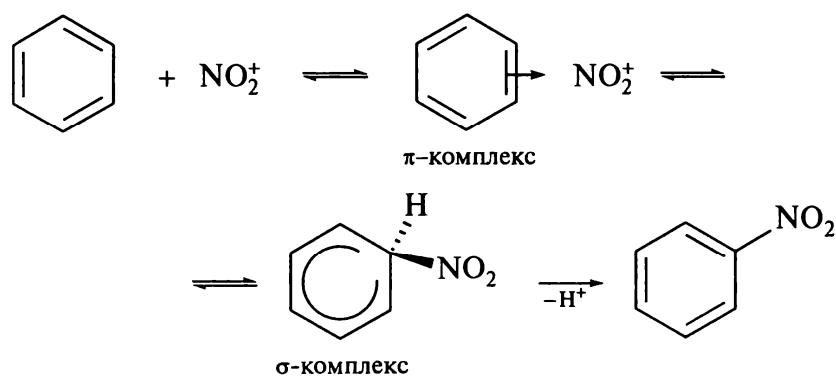
молекули, яка має центр зі зменшеною електронною густиною. Утворення електрофільних частинок для участі в реакції можливе різними способами — під дією  $\pi$ -електронної системи бензенового кільця, каталізатора, розчинника. Під час атаки електрофільною частинкою я-електронної системи бензенового кільця спочатку внаслідок електростатичної взаємодії утворюється нестійкий  $\pi$ -комплекс - координаційну сполуку, в якій бензенове кільце є донором електронів, а електрофіль — акцептором. Ароматичність бензенового кільця при цьому не порушується. Вбираючи деяку кількість енергії,  $\pi$ -комплекс перетворюється потім на  $\sigma$ -комплекс (карбокатион), в якому електрофільна частинка утворює ковалентний зв'язок з одним із атомів Карбону бензенового кільця за рахунок двох його  $\pi$ -електронів.



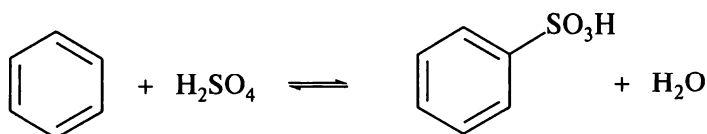
До найважливіших реакцій електрофільного заміщення в бен- зеновому ядрі належать реакції нітрування, галогенування, сульфування, алкілування і ацилування.

*Нітрування.* Здебільшого використовують концентровану нітратну (азотну) кислоту або суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот (*нітрувальна суміш*). З концентрованою нітратною кислотою бензен і його гомологи реагують повільно. Тому для нітрування аренив переважно використовують нітрувальну суміш.



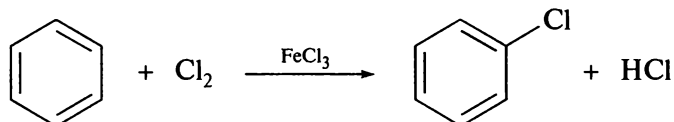


**Сульфування.** Для сульфування бензену та його гомологів використовують переважно концентровану сульфатну кислоту або димлячу сульфатну кислоту (олеум). Під час взаємодії утворюються аренсульфокислоти:

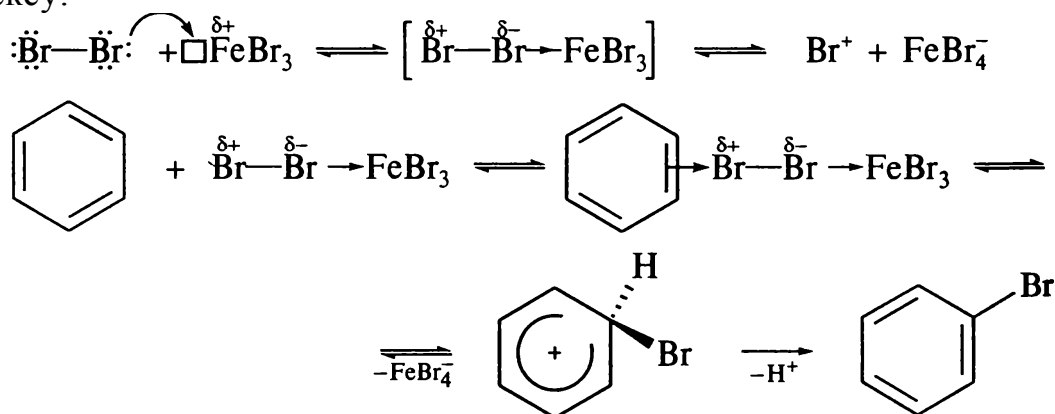


**Галогенування.** Бензен та його гомологи хлоруються, бромуються та йодуються.

Заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на атом Хлору або Броду здійснюють дією вільного хлору, броду в присутності каталізаторів ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ):



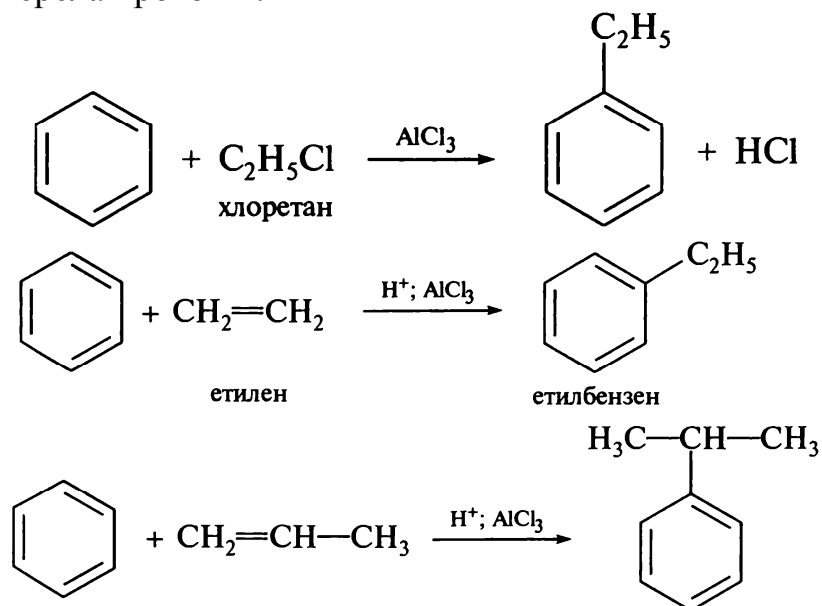
Під дією каталізатора, на атомі металу якого є дефіцит електронної густини, молекула галогену поляризується. Атакуючою електрофільною частинкою в цьому випадку є або комплекс поляризованої молекули галогену з кислотою Льюїса, або катіон галогену, що утворюється в процесі іонізації цього комплексу:



Молекулярний йод порівняно з хлором і бродом є слабким галогенуючим реагентом. Тому пряме галогенування аренів проводять йодом у присутності окисників, таких, як  $\text{HNO}_3$ .

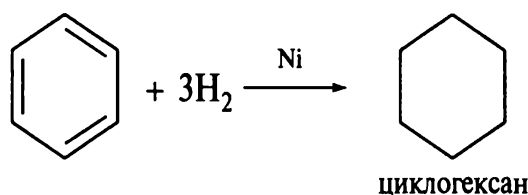
**Алкілування за Фріделем—Крафтсом.** Для введення алкільної групи в молекулу бензену та його гомологів використовують галогеналкани. Реакція відбувається в присутності каталізаторів ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ). Для

алкілування придатні алкени, процес відбувається у присутності мінеральної кислоти в ролі джерела протонів:



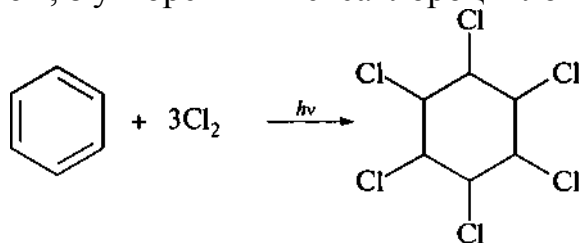
### Реакції приєднання

*Гідрювання.* При підвищених температурі та тиску в присутності каталізаторів (нікель Ренея), бензен і його гомологи приєднують три молекули водню, утворюючи циклогексан та його похідні:



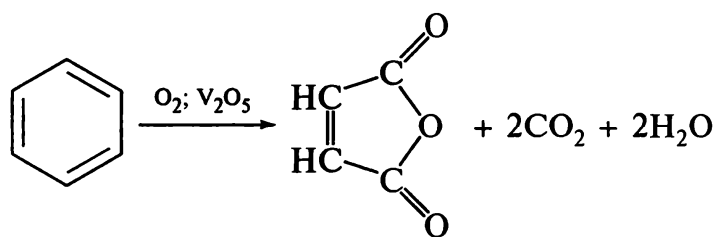
Зупинити реакцію на стадії утворення продуктів часткового гідрювання (циклогексадієну, циклогексену) неможливо, оскільки останні гідруються значно легше за самий бензен.

*Хлорування.* При інтенсивному сонячному світлі або під дією ультрафіолетового випромінювання бензен приєднує хлор. Реакція проходить за радикальним механізмом, з утворенням гексахлороциклогексану:

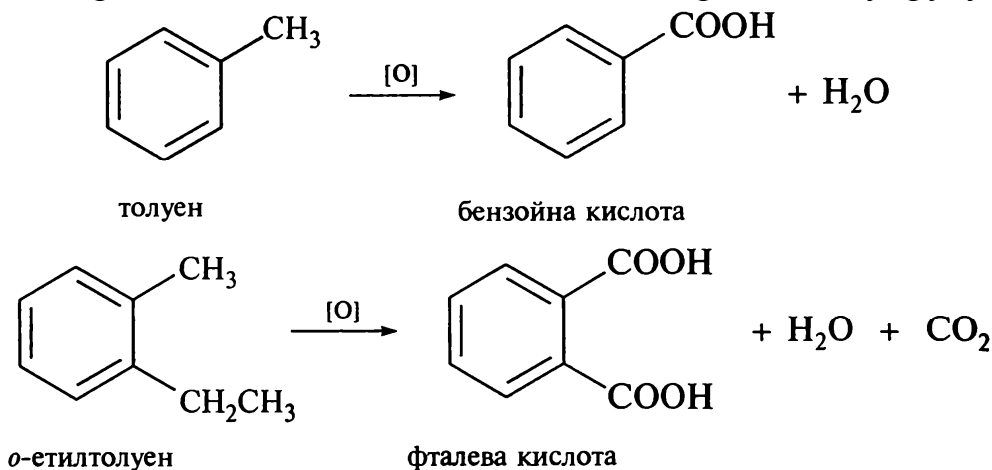


### Реакції окиснення

*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 та інші, не окиснюють бензен. Але за жорстких умов, бензенове ядро окиснюється, утворюючи малеїновий ангідрид:

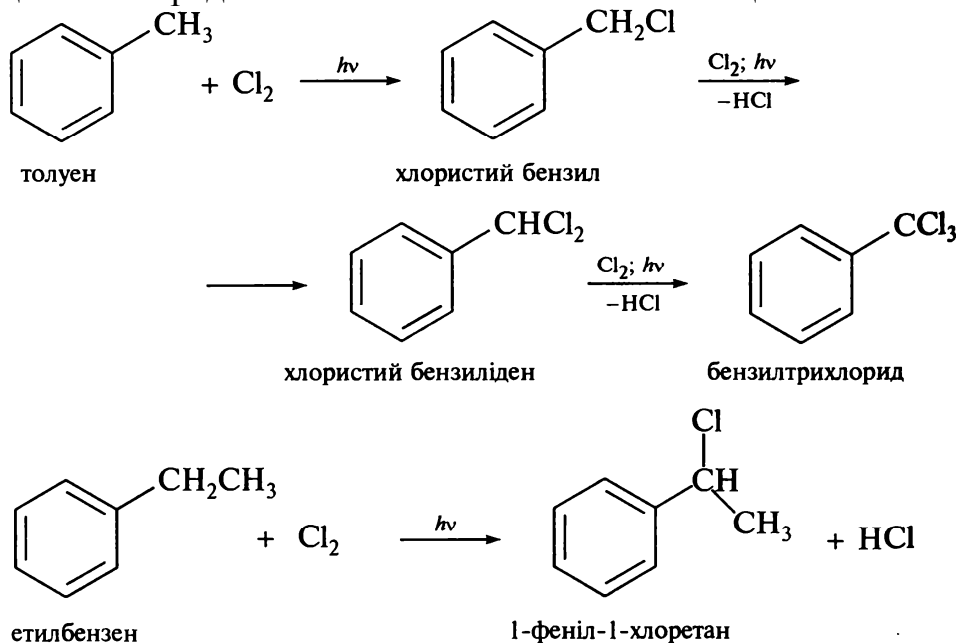


*Окиснення гомологів бензену.* Алкілбензени окиснюються значно легше. У цьому випадку при дії сильних окисників ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та інші) піддаються окисненню бокові ланцюги. Продуктами окиснення є ароматичні карбонові кислоти. Причому, кожний алкільний радикал у бензеновому кільці, незалежно від довжини карбонового ланцюга, окиснюється в карбоксильну групу:



*Галогенування гомологів бензену з участю бокового ланцюга*

Взаємодія гомологів бензену з галогенами (хлором або бромом) за умов вільнорадикального заміщення здійснюється з участю бокового ланцюга. При цьому на атом галогену заміщується, як правило, атом Гідрогену при атомі Карбону, що безпосередньо зв'язаний з бензеновим кільцем:



*Вплив замісників у бензеновому кільці на напрямок реакцій електрофільного*

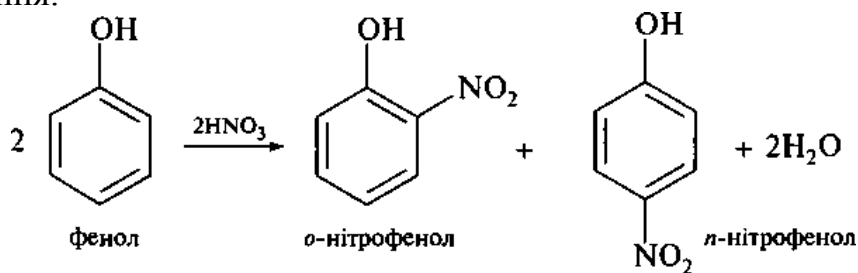
заміщення

У молекулі незаміщеного бензену електронна густина розподілена рівномірно, а тому електрофільний реагент може атакувати рівною мірою будь-який з шести атомів Карбону.

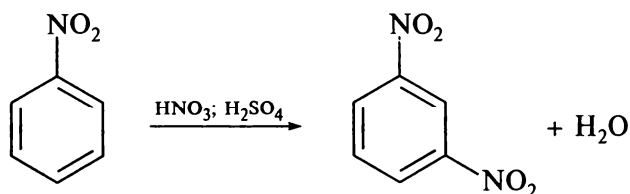
Якщо в бензеновому кільці міститься будь-який замісник, то під його впливом відбувається перерозподіл  $\pi$ -електронної густини циклу, тому нова група вступає у вже визначене положення стосовно вже наявного замісника. У реакціях електрофільного заміщення в монозаміщених бензенах, залежно від електронної природи замісника, група, що вступає, може займати переважно *орто*-, *мета*- або *мета*-положення.

За впливом на напрямок реакцій електрофільного заміщення і на реакційну здатність бензенового кільця замісники можна розподілити на дві групи — замісники I роду (*орто*-, пара-орієнтанти) і замісники II роду (*мета*-орієнтанти). До замісників I роду належать атоми і атомні групи:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{OCOR}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Alk}$ .

Замісники I роду збільшують електронну густина (за винятком галогенів) у бензеновому кільці й тим самим активують його в реакціях електрофільного заміщення; замісники I роду спрямовують заміщення переважно в *орто*- та пара-положення.



До замісників II роду належать групи:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3$ . Замісники II роду зменшують електронну густина в бензеновому кільці та знижують швидкість реакцій електрофільного заміщення порівняно з незаміщеним бензеном. При цьому новий замісник спрямовується переважно в *мета*-положення.



Орієнтація заміщення не є абсолютною, а свідчить лише про головний напрямок реакції з переважним утворенням того чи іншого ізомеру.

Замісники I роду (крім галогенів) виявляють *електронодонорні властивості*. Вони підвищують електронну густина на всіх атомах Карбону бензенового кільця, але більшою мірою на атомах Карбону в *орто*- та пара-положеннях.

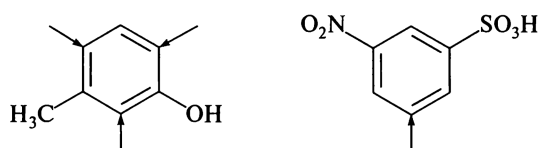
Замісники II роду, навпаки, виявляють *електроноакцепторні властивості*, викликаючи загальне зменшення електронної густини в бензеновому кільці, але більшою мірою цей вплив проявляється в *орто*- і пара-положеннях.

#### Орієнтація в дизаміщеному бензені

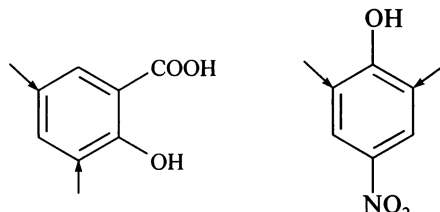
Залежно від електронної природи замісників та їх взаємного розміщення розрізняють узгоджену та неузгоджену орієнтацію.

При узгодженій орієнтації обидва наявні замісники спрямовують нову групу в те ж саме положення бензенового кільця. Узгоджена орієнтація характерна для дизаміщеного бензену, в якому:

— замісники знаходяться в мета-положенні один відносно одного і належать до орієтантів одного роду:

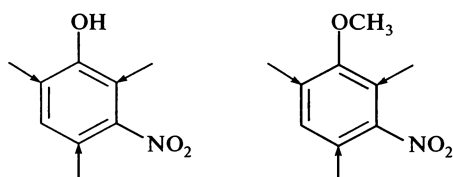


— замісники розміщені в *орто*- або пара-положенні один відносно одного, але один з них є орієтантом I роду, а другий — орієтантом II роду:

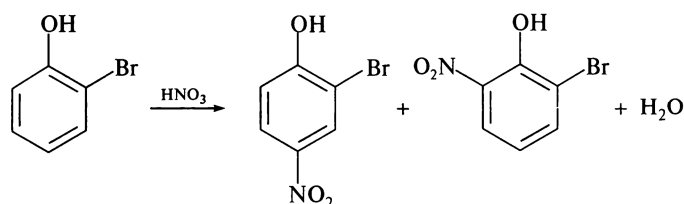


При неузгодженій орієнтації один із замісників спрямовує нову групу в одне, а другий — в інше положення бензенового кільця. Тому, як правило, утворюється декілька різних ізомерів. Однак переважний напрямок заміщення можна визначити за такими правилами:

1. Якщо один із замісників є орієтантом I роду, то переважний напрямок заміщення визначає орієтант I роду:

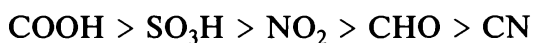
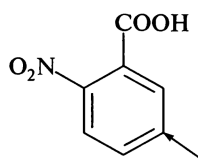


Якщо обидва замісники є орієтантами I роду, то переважний напрямок реакції визначається сильнішим орієтантом. За силою орієнтуючого впливу замісники I роду можна розмістити в такий ряд:



2. Якщо обидва замісники є орієтантами II роду, то електрофільне заміщення здійснюється дуже важко, а переважне місце входження третього

замісника визначається сильнішим орієтантом. За силою орієтуючого впливу в реакціях замісники II роду можна розташувати в такий ряд:



Поряд з електронною природою замісників на співвідношення продуктів заміщення впливають просторові фактори. За інших однакових умов через стеричні перешкоди входження третьої групи між двома вже наявними групами є малоімовірним.

### Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв ароматичних вуглеводнів.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання аренів.
3. Опишіть будову бензенового циклу та його хімічну активність.
4. Охарактеризуйте вплив замісників на реакції електрофільного заміщення в аренах.
5. Які існують закономірності реакцій у дизаміщених аренах?

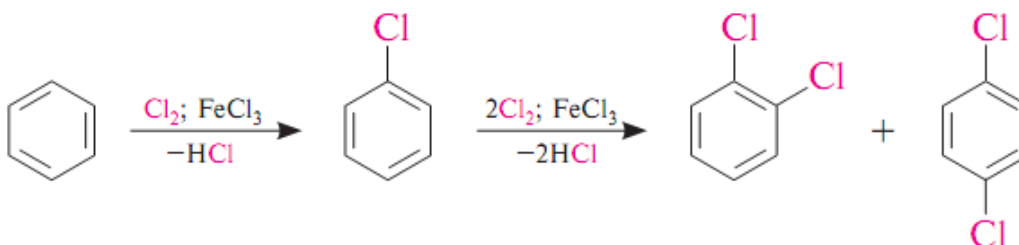
## ЛЕКЦІЯ 11

### АРОМАТИЧНІ ГАЛОГЕНОПОХІДНІ. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ

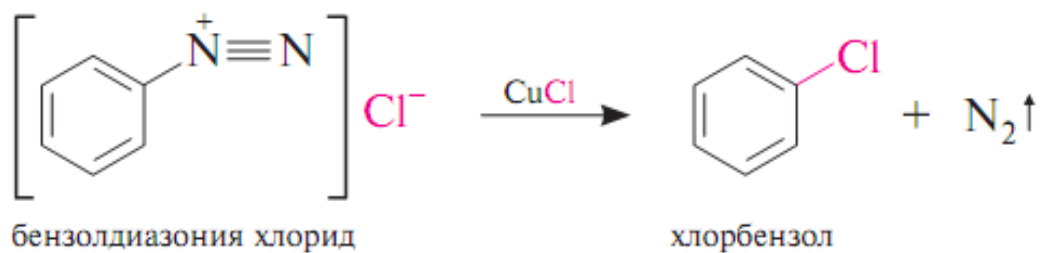
**Ароматичні галогенопохідні** - похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або декілька атомів водню заміщені атомами галогенів. Розрізняють галогенарени - сполуки, в яких атоми галогену безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром, та арилалкілгалогеніди - сполуки, що містять атоми галогену у бічному вуглецевому ланцюзі.

#### Способи отримання

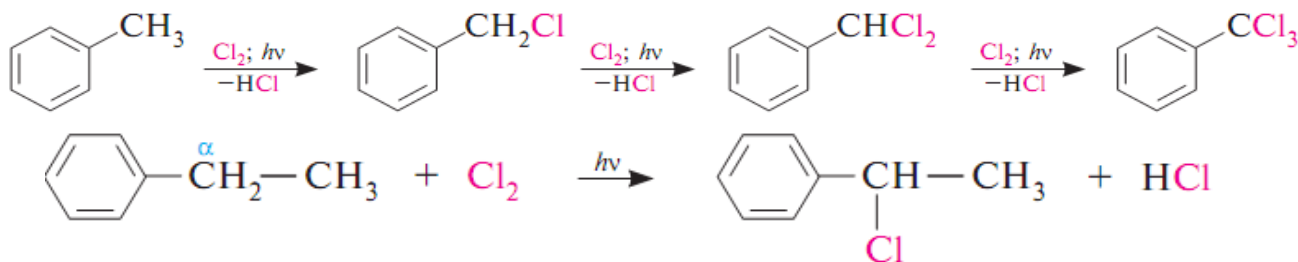
*Пряме галогенування* ароматичних вуглеводнів. У надлишку галогену утворюються ді- і тригалогенарени:



*Заміщення діазогрупи* в солях арилдіазонія на атом галогену (реакція Зандмейера):

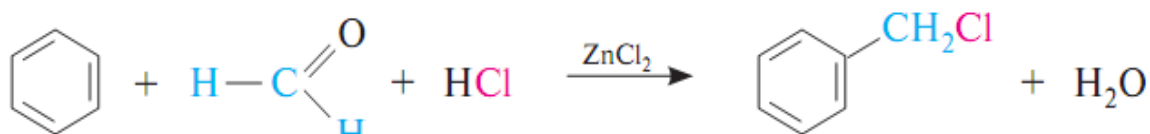


Галогенування алкіларенів в бічний ланцюг відбувається без каталізатора при високих температурах або при опроміненні УФ-світлом в а-положення відносно бензольного ядра, оскільки в цьому випадку утворюється стійкий вільний радикал бензильного типу:



У надлишку галогену всі атоми водню при а-вуглецевому атомі в молекулі можуть бути заміщені на атоми галогену.

Реакція хлорметилування використовується для отримання арилметилхлоридів. Вона заснована на взаємодії аренів з формальдегідом та хлороводнем в присутності каталізатора. В процесі реакції атом водню бензольного кільця заміщується на хлорметильну групу:



Для отримання ароматичних галогеноводнів з атомами галогену у бічному ланцюзі придатні всі способи отримання галогенпохідних аліфатичного ряду.

### Фізичні властивості

Галогенопохідні бензолу та його гомологів є рідинами або кристалічними речовинами. Температури кипіння галогенаренів зростають в ряду: фтор-, хлор-, бром-, йодпохідні. Всі сполуки цього ряду нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках.

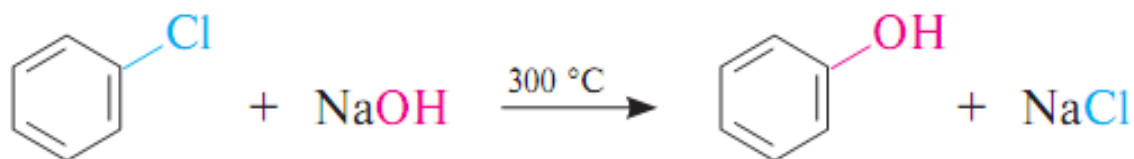
### Хімічні властивості

Для ароматичних галогеноводнів характерні реакції нуклеофільного заміщення за участю зв'язку C-Hal, реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру і реакції з металами.

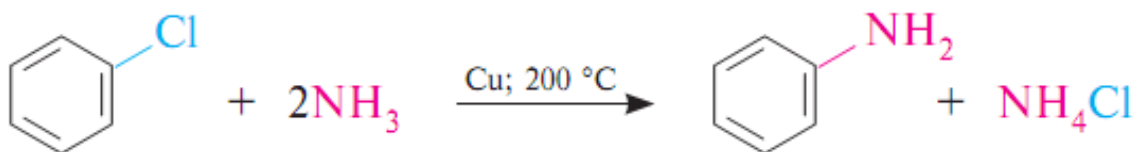
Галогеноводні, які містять атом галогену, безпосередньо пов'язаний з бензольним кільцем, характеризуються низькою реакційною здатністю зв'язку C-Hal. Атом галогену в цих сполуках малорухливий і важко заміщується. Це обумовлено сполученням неподіленої пари електронів атома галогену з π-електронною системою бензольного кільця. В результаті сполучення відбувається скорочення і зменшення полярності зв'язку C-Hal, що призводить

до її зміцнення. Тому нуклеофільне заміщення атома галогену в галогенаренах відбувається лише у дуже жорстких умовах.

Так, в молекулі хлорбензолу атом хлору заміщується на гідроксильну групу під дією концентрованого розчину лугу при температурі понад 300°C і тиску 150 атм:



Реакція з аміаком відбувається при 200°C у присутності каталізатора - порошку міді або солей одновалентних міді (реакція Ульмана):

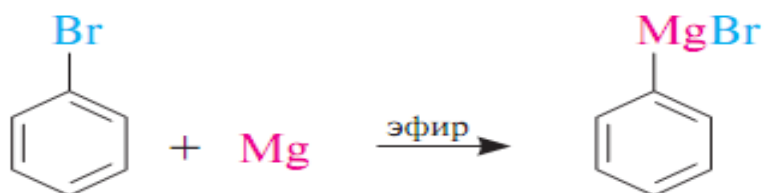
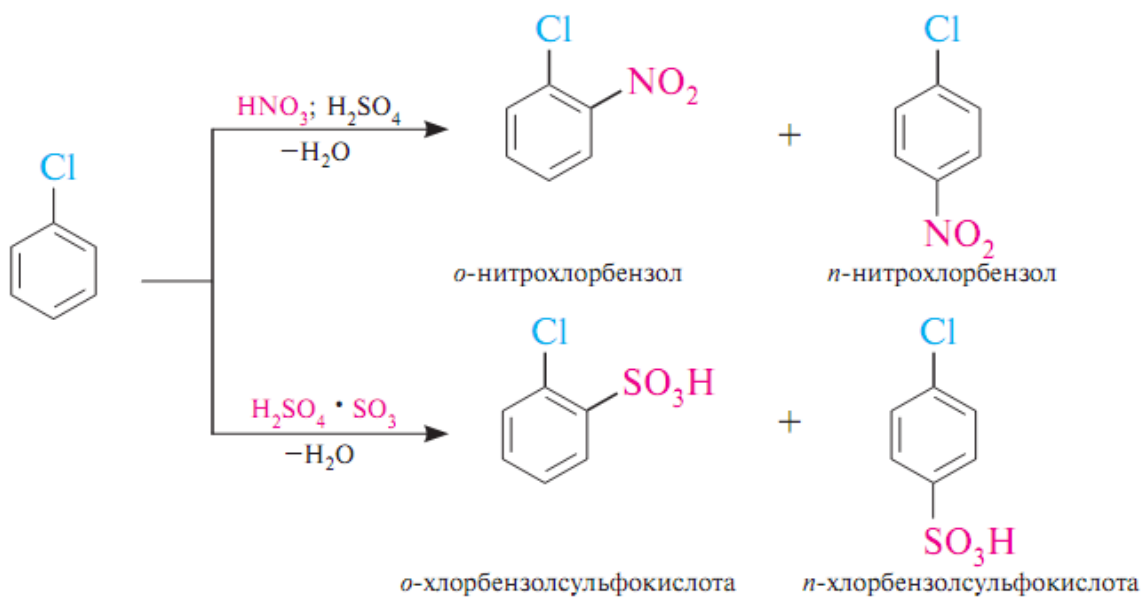
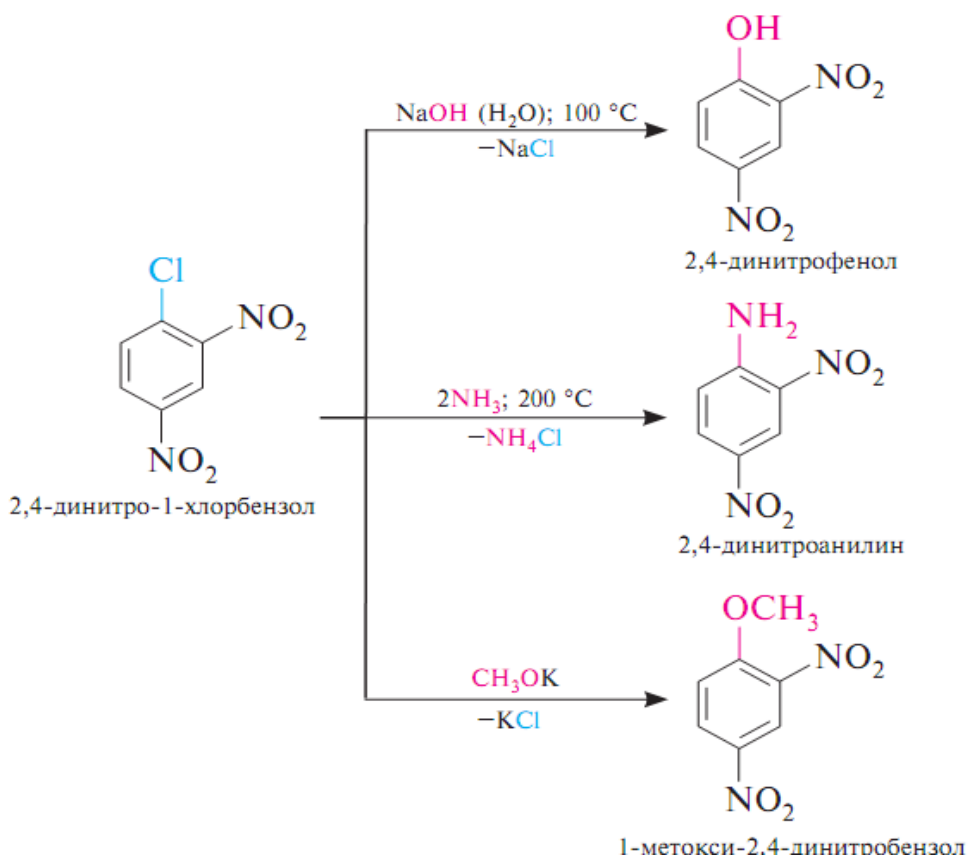


Разом з тим рухливість атома галогену у галогенаренах різко зростає при наявності в орто- або пара-положеннях по відношенню до атома галогену сильних електроноакцепторних заступників (-NO<sub>2</sub>, -NO, -CN, -COOH, -SO<sub>3</sub>H). Підвищення реакційної здатності зв'язку вуглець-галоген в активованих галогенаренах пов'язане із збільшенням часткового позитивного заряду на атакованому атомі вуглецю під впливом електроноакцепторного замісника.

Ароматичні галогеноводні з атомом галогену у бічному ланцюзі легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення, що обумовлено високою стійкістю бензильного катіону, що утворюється після відщеплення галогенід-іону.

По ароматичному ядру галогенарени вступають у реакції електрофільного заміщення: галогенування, нітрування, сульфування. Беручи участь у стабілізації σ-комплексів, що утворюються при заміщенні в орто- і пара-положеннях, атоми галогенів виступають як замісники I роду і направляють електрофільне заміщення у зазначені положення.

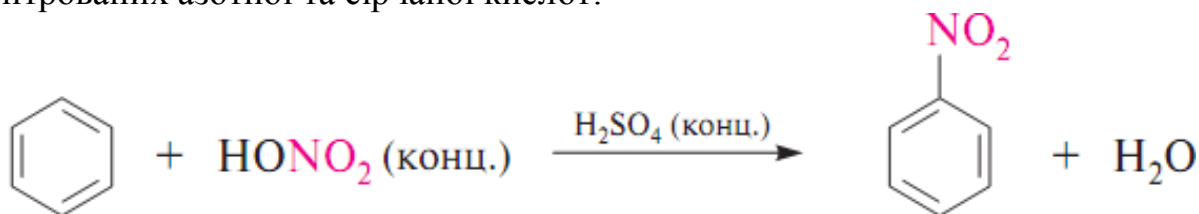
*Реакції з металами.* Галогенарени легко вступають в реакцію літієм, натрієм, магнієм. При взаємодії з магнієм у середовищі діетилового ефіру утворюються магнійорганічні сполуки (реактиви Гриньяра).



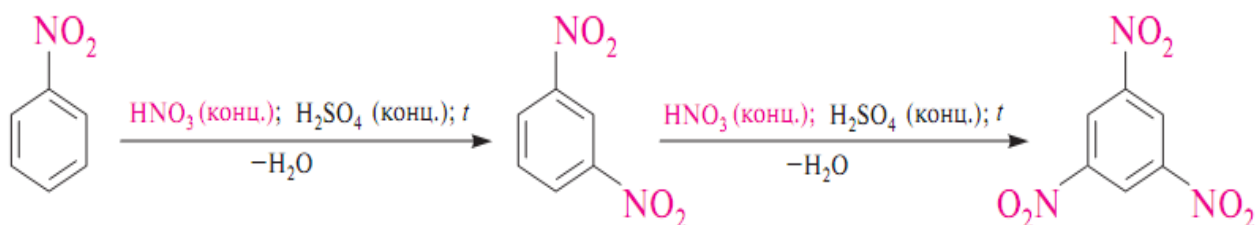
**Ароматичні нітросполуки** - похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або декілька атомів водню заміщені нітрогрупою  $-\text{NO}_2$ . Розрізняють нітроарени, в яких нітрогрупа безпосередньо зв'язана з ароматичним ядром, та сполуки, що містять нітрогрупу у бічному вуглецевому ланцюзі.

### Способи отримання

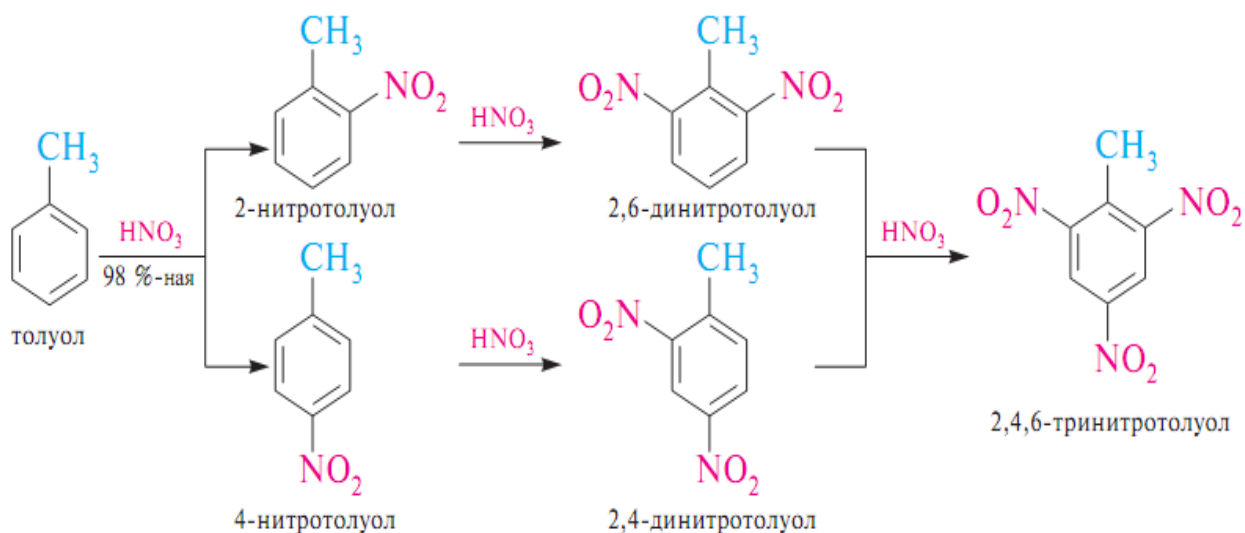
*Нітрування аренів.* Нітросполуки, які містять нітрогрупу, зв'язану з ароматичним радикалом, отримують нітруванням аренів сумішшю концентрованих азотної та сірчаної кислот:



Для введення другої нітрогрупи потрібні висока температура, концентровані кислоти, тривале нагрівання. Введення третьої нітрогрупи в молекулу бензолу відбувається з великими труднощами при надлишку димлячих азотної та сірчаної кислот:



При наявності в ядрі електродонорних замісників реакція нітрування значно полегшується:



Для отримання ароматичних нітросполук з нітрогрупою у бічному ланцюзі застосовують нітрування гомологів бензолу в умовах реакції Коновалова, взаємодію арилалкілгалогенідів з солями азотистої кислоти.

### Фізичні властивості

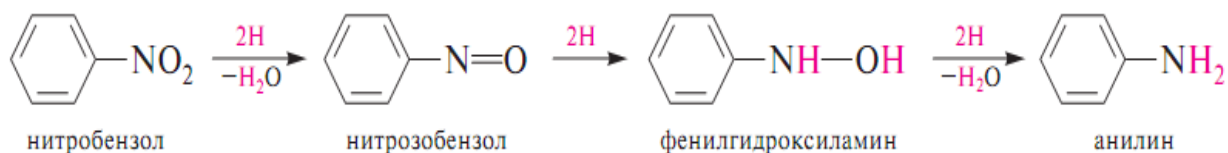
Нітроарени, які містять у своєму складі одну нітрогрупу, представляють собою рідини або кристалічні речовини, безбарвні чи забарвлені у блідо-жовтий колір, нерозчинні у воді. Рідкі нітросполуки важче води. Це полярні

речовини, що мають високі температури плавлення. Нітроарени з кількома нітрогрупами (полінітросполуки) - кристалічні речовини, забарвлені у жовтий колір. Вибухонебезпечні.

### Хімічні властивості

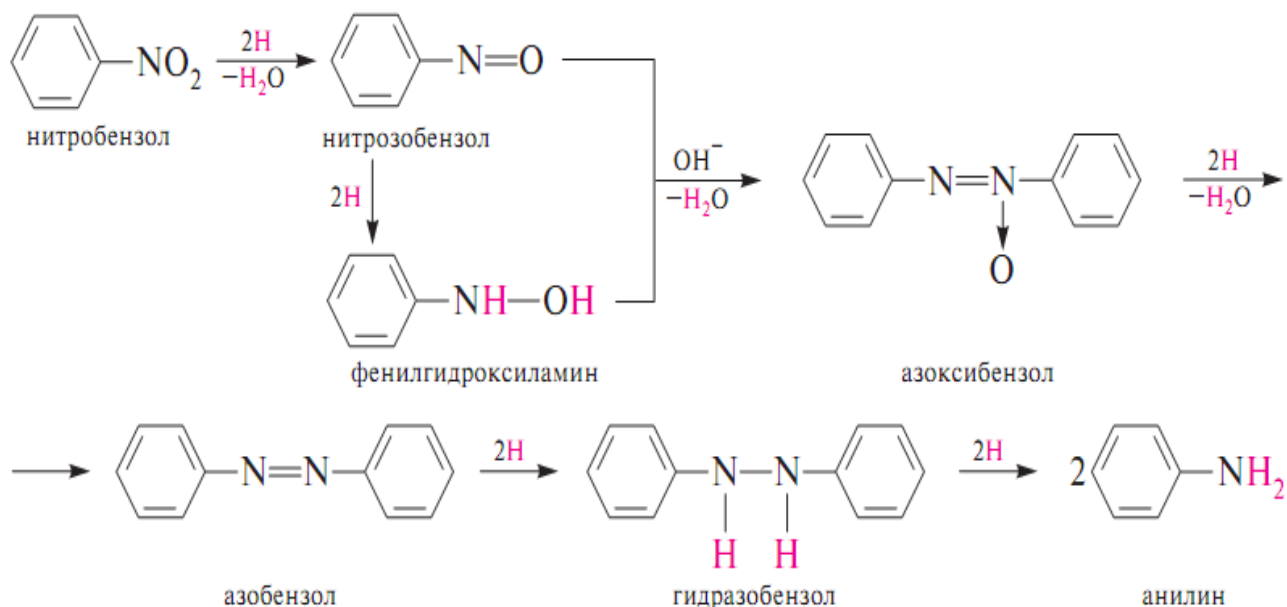
*Відновлення нітроаренів* (реакція Зініна). Утворюються ароматичні аміни. Як відновники використовують залізо, олово або цинк у хлороводневій кислоті, амонію сульфід, натрію гідросульфід, гідразин в присутності нікелю Ренея.

У нейтральному і кислому середовищі в якості проміжних сполук утворюються ароматичні нітросполуки та арилгідроксиаміни:



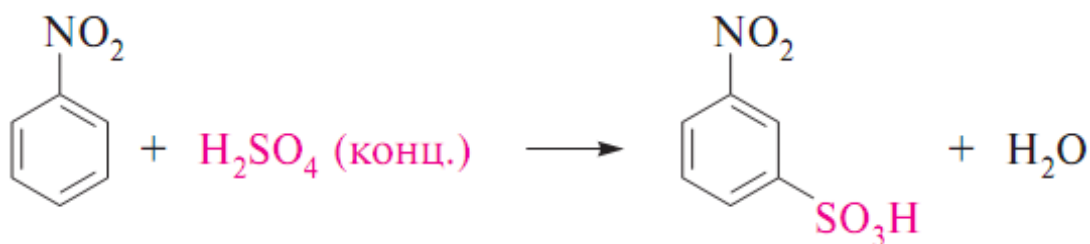
При відновленні у нейтральному середовищі реакцію можна зупинити на будь-якій стадії. У кислому середовищі виділити проміжні продукти неможливо.

У лужному середовищі відбувається конденсація нітросполук з арилгідроксиаміном, яка веде до азоксисполук, котрі відновлюються до азосполук. Утворювані азосполуки, нітросполуки приєднуючи водень, перетворюються у гідразосполуки, які, в свою чергу, легко перетворюються в арилами́ни:

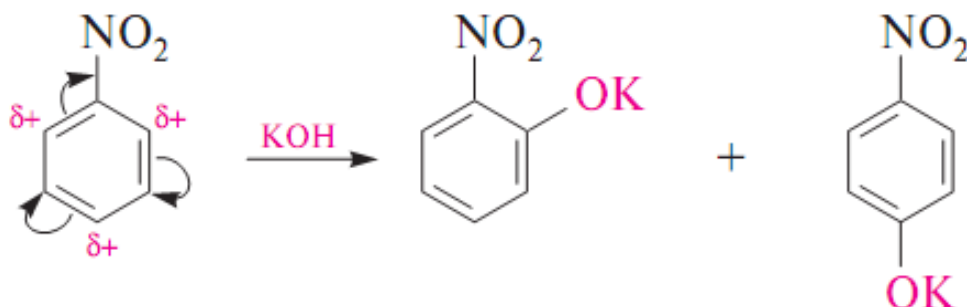


Реакцію відновлення нітроаренів у лужному середовищі можна зупинити на будь-який з наведених стадій. Вона слугує основним способом отримання азо- і гідразосполук.

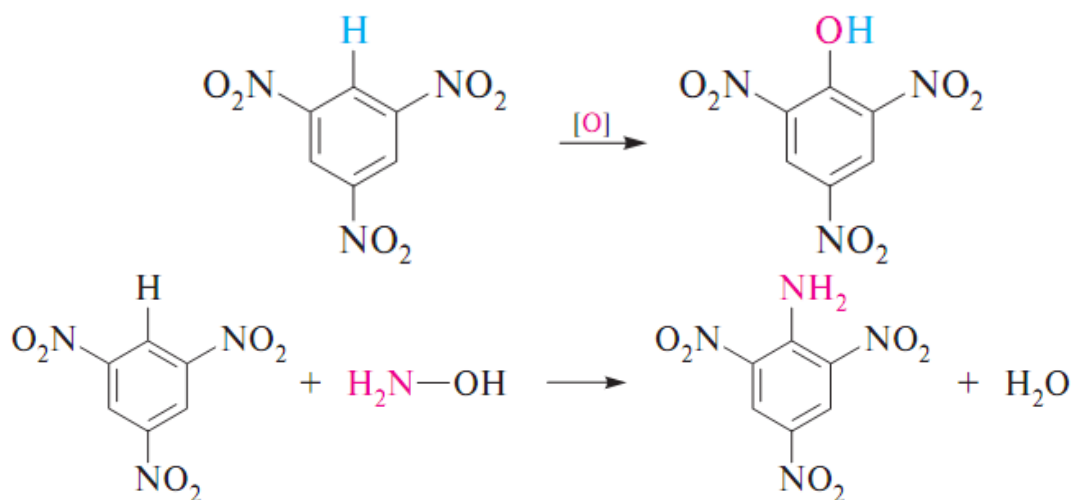
Нітрогрупа, маючи електроноакцепторний вплив, дезактивує бензольне ядро в реакціях електрофільного заміщення. Так, нітробензол не алкілюється в умовах реакції Фріделя-Крафтса, проте він може вступати в реакції нітрування, галогенування, сульфування з утворенням відповідних мета-заміщених продуктів:



Електроноакцепторний вплив нітрогрупи призводить до зниження електронної густини в ароматичному радикалі і створює можливість для протікання реакцій, які відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення в аренах. Нітрогрупа направляє замісник в орто- і пара- положення:

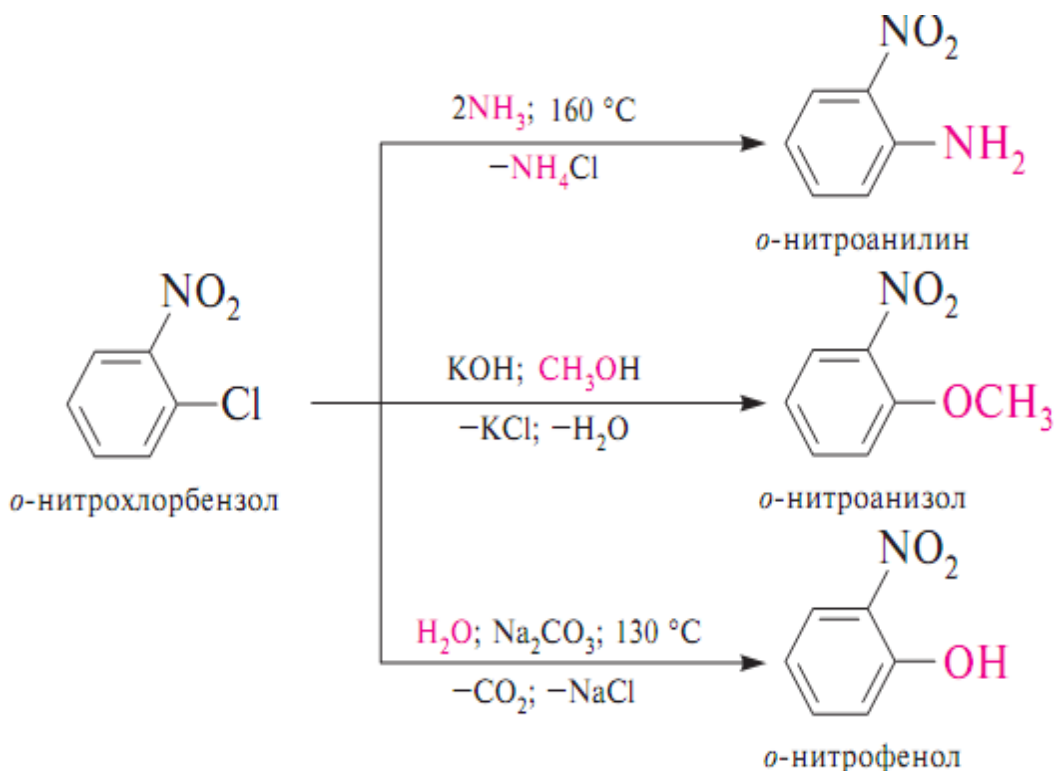


При наявності в ядрі бензолу трьох нітрогруп різко збільшується рухливість атомів водню бензольного ядра:



Нітрогрупа, знижуючи електронну густину в бензольному ядрі, збільшує рухливість замісників, які перебувають в орто- або пара- положенні по відношенню до неї. Це дозволяє отримувати різні нітроарени.

Ароматичні нітросполуки, які містять нітрогрупу у бічному ланцюзі, в реакціях, що відбуваються за участю нітрогрупи, нагадують нітроалкани. Вони легко відновлюються до амінів, розчиняються в лугах з утворенням солей аци-нітроформи. Наявність ароматичного радикала дозволяє їм вступати в реакції заміщення по ароматичному ядру:



### Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв ароматичних галогенпохідних і нітросполук.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання галогенаренів і нітропохідних бензену.
3. Порівняйте хімічні властивості галогенаренів з атомом галогену в ароматичному циклі та в бічному ланцюзі.
4. Охарактеризуйте вплив нітрогрупи на реакції електрофільного заміщення в нітросполуках.
5. Опишіть фізичні властивості галогенаренів та нітросполук.

## ЛЕКЦІЯ 12

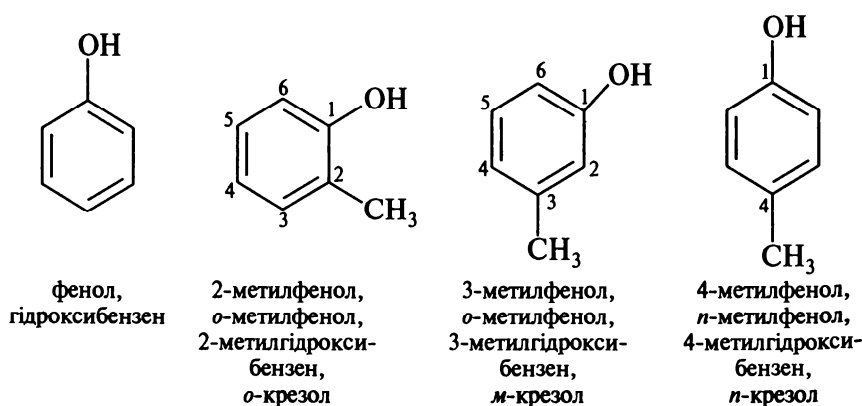
### ФЕНОЛИ

Фенолами називаються гідроксильні похідні аренів, в яких гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону бензенового циклу. Феноли поділяють на: одноатомні - містять одну групу  $-\text{OH}$  (ареноли); двоатомні - містять дві групи  $-\text{OH}$  (арендіоли); триатомні - містять три групи  $-\text{OH}$  (арентриоли).

#### Одноатомні феноли

#### Номенклатура та ізомерія

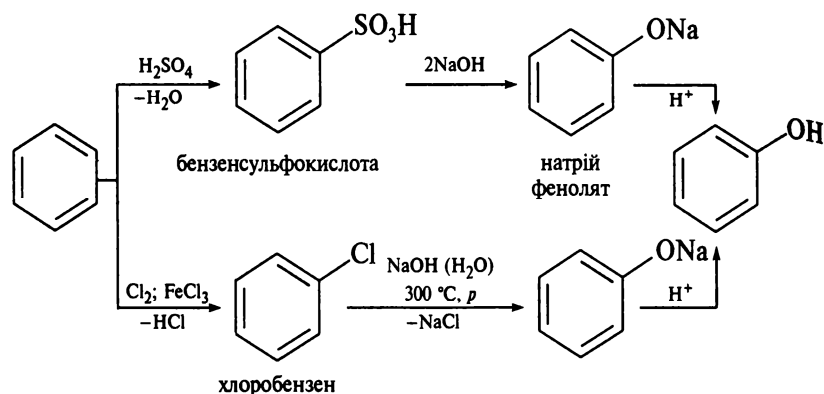
Родоначалником одноатомних фенолів є фенол. Назви його гомологів утворюють з використанням власне, родоначальної структури або назв відповідних аренів з додаванням префікса гідрокси-.



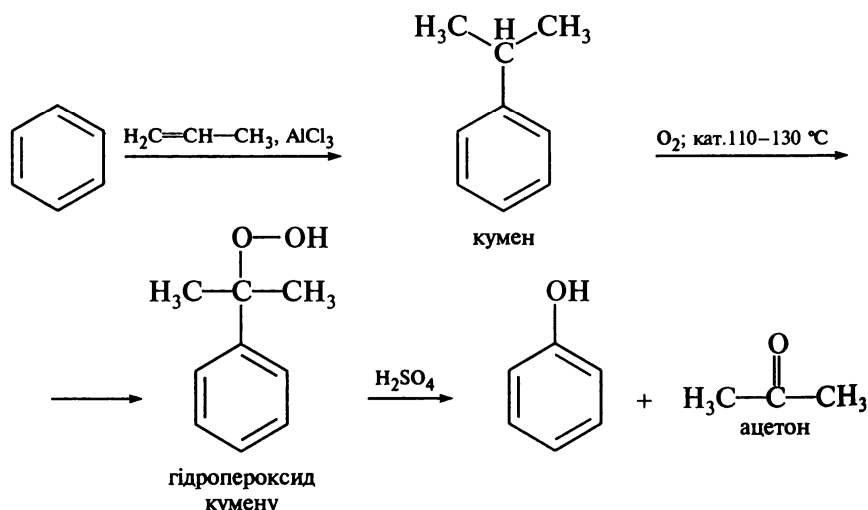
Ізомерія фенолів зумовлена різним положенням замісників у бензеновому ядрі, та структурними змінами замісників.

### Способи добування

*Синтез з аренів.* Промисловий синтез фенолу здійснюють із бензену. Реакцію проводять у дві стадії. Спочатку бензен сульфують або хлорують, а потім за жорстких умов під дією лугу проводять заміну сульфогрупи або атома Хлору на групу -ОН:



*Добування з кумолу* (ізопропілбензену). Вихідні речовини - бензен і пропілен:



### Фізичні властивості

Найпростіші феноли - 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

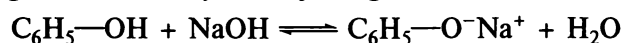
фенолів - безбарвні речовини, але при зберіганні вони можуть під дією кисню повітря окиснюватися і набувати темного забарвлення за рахунок домішок продуктів окиснення.

### Хімічні властивості

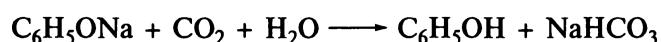
Реакції фенолів можна умовно поділити на реакції з участю зв'язків O—H і C—O, арильного радикала, а також реакції відновлення та окиснення.

Міцність зв'язку C—O у фенолів значно більша, ніж у спиртів, тому реакції фенолів з розривом зв'язку C—O проходять важко.

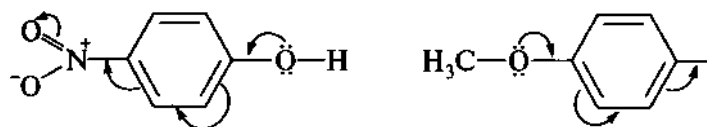
*Реакція з водними розчинами лугів з утворенням солей — фенолятів:*



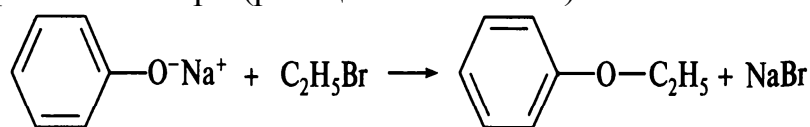
Під дією розчинів мінеральних кислот, карбонових кислот або карбонатної кислоти із солей здобувають вільні феноли:



На кислотність фенолів значний вплив справляють замісники в ароматичному ядрі. Так, уведення в бензенове ядро молекули фенолу електроноакцепторних замісників (-NO<sub>2</sub>, -CN, -Hlg) посилює кислотні властивості. Наприклад, *p*-нітрофенол — сильніша кислота, ніж фенол. А введення в *p*-положення електронодонорних замісників (-NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>) призводить до зниження кислотності, оскільки при цьому зменшується зміщення електронів зв'язку O—H до атома Оксигену, що утруднює відрив протона:

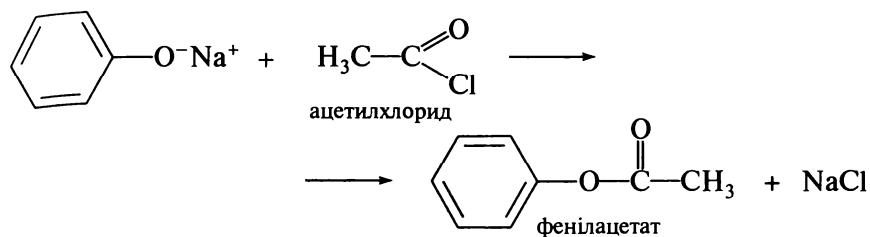


*Утворення етерів та естерів.* При взаємодії фенолятів з галогеналканами утворюються етери (реакція Вільямсона).



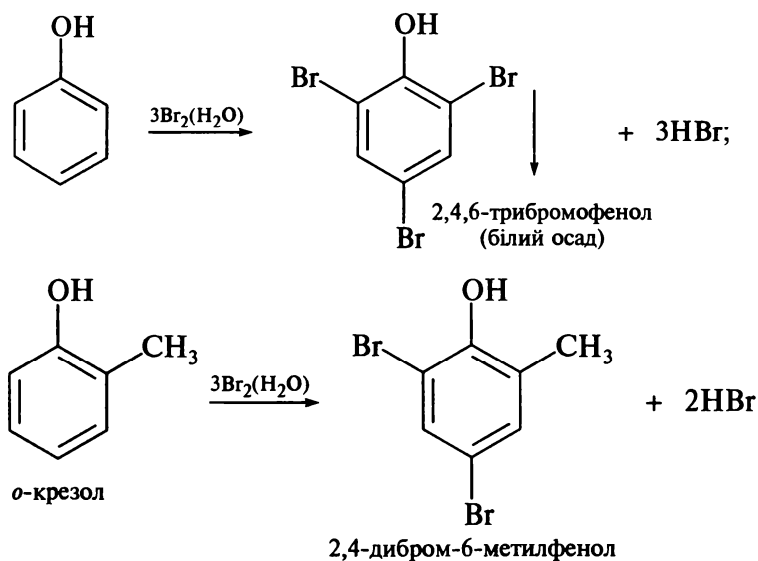
етилфеніловий етер

Аналогічно відбувається реакція утворення естерів взаємодією фенолят-іона з ацилюючими реагентами — галогенангідрідами карбонових кислот:

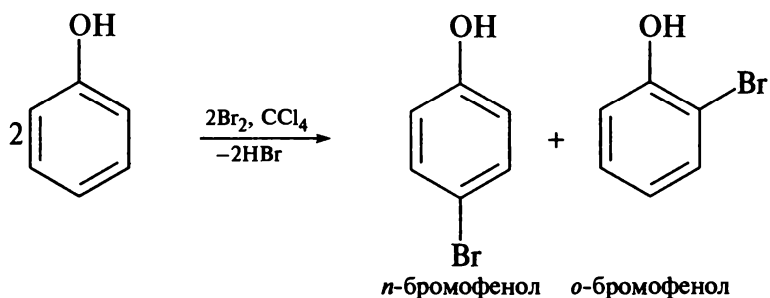


Маючи електронодонорні властивості, гідроксильна група сильно активує бензенове кільце у відношенні до реакцій електрофільного заміщення і спрямовує заміщення в *o*- та *p*-положення. Фенолят-іони в реакції ще активніші, ніж відповідні феноли.

Галогенування легко відбувається за відсутності каталізатора. Феноли знебарвлюють бромну воду, причому відбувається заміщення всіх атомів Гідрогену в о- та п-положеннях:

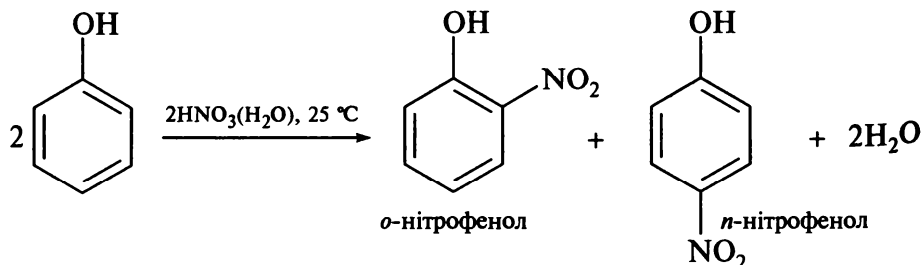


Для того, щоб увести один або два атоми галогену, необхідні спеціальні умови. Наприклад, якщо бромування проводити в низькополярному розчиннику ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), утворюються здебільшого монобромфеноли з переважною кількістю п-ізомеру:

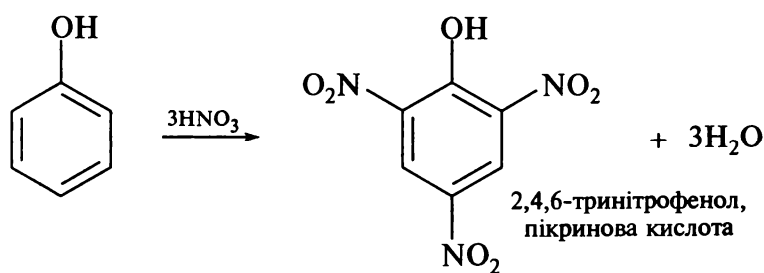


При хлоруванні утворюється переважно орто-ізомер. Йод безпосередньо не йодує феноли.

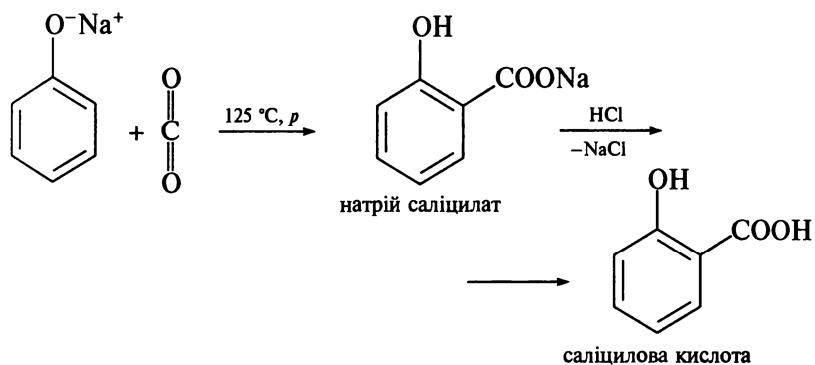
Нітрування відбувається при обробці розведеною нітратною кислотою при кімнатній температурі. При цьому утворюється суміш *o*- та *p*-нітрофенолів:



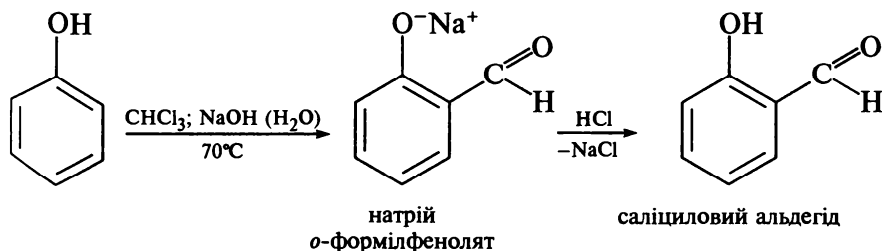
При дії концентрованої нітратної кислоти фенол перетворюється на 2,4,6-тринітрофенол (пiкринову кислоту):



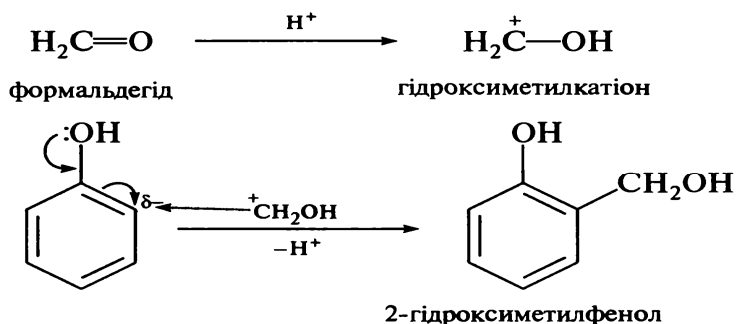
*Синтез фенолокарбонових кислот* (реакція Кольбе). При нагріванні натрій феноляту в струмі CO<sub>2</sub> утворюється натрій саліцилат, який під дією мінеральних кислот перетворюється на саліцилову кислоту:

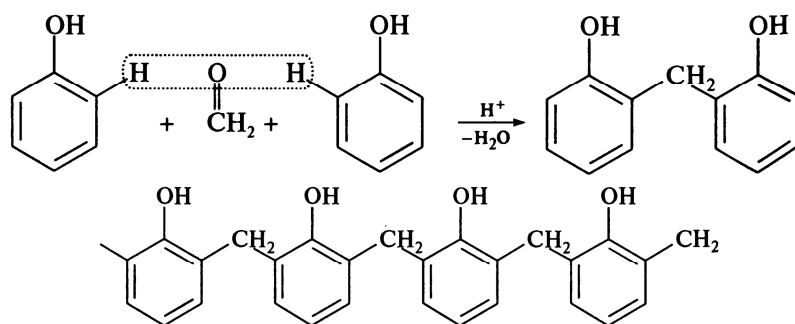


*Синтез ароматичних гідроксіальдегідів* (реакція Раймера-Тімана) ґрунтується на взаємодії фенолу з хлороформом у водному розчині луґу і приводить до введення в бензенове ядро альдегідної групи. Як правило, заміщення відбувається в о-положенні:



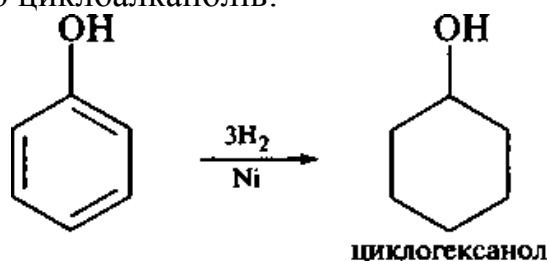
*Гідроксиметилування* полягає в обробці фенолів формальдегідом у кислому або лужному середовищі. Спочатку утворюється суміш о- та л-гідроксиметил фенолів. У присутності мінеральних кислот гідроксиметилфенол вступає в реакцію конденсації з молекулою фенолу. За жорстких умов утворюються високомолекулярні продукти поліконденсації — фенолоформальдегідні смоли:



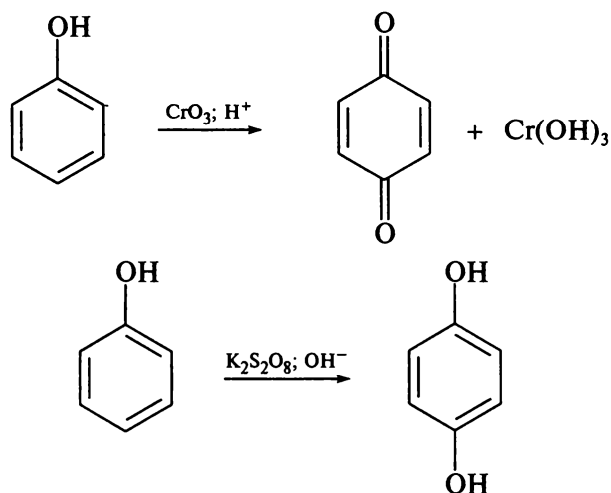


### Реакції відновлення і окиснення.

При каталітичному гідруванні, наприклад, дією водню в присутності Ni, феноли відновлюються до циклоалканолів:



Залежно від природи окисника утворюються різні продукти. Наприклад, хром (VI) оксид у кислому середовищі окиснює фенол до п-бензохінону. При окисненні фенолу калій персульфатом K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в лужному середовищі утворюється гідрохінон.



Для більшості фенолів характерна кольорова реакція з ферум (III) хлоридом. Унаслідок реакції утворюються комплексні сполуки, що мають інтенсивне забарвлення. Наприклад, фенол з FeCl<sub>3</sub> утворює суміш комплексних сполук, забарвлених у фіолетовий колір. Крезолі з FeCl<sub>3</sub> дають блакитне забарвлення. Феноли з вільними орто- та пара-положеннями знебарвлюють бромну воду і утворюють при цьому продукти заміщення, які випадають в осад.

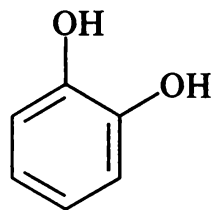
### Дво-і триатомні феноли

**Пірокатехін.** Кристалічна речовина, розчинна у воді та в спиртах. На світлі та повітрі набуває коричневого забарвлення внаслідок окиснення. Виявляє антисептичні властивості.

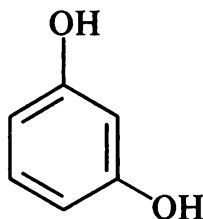
**Резорцин.** Кристалічна речовина, розчинна у воді. Застосовується у виробництві барвників, резорциноформальдегідних смол, ефективний антисептик при лікуванні шкірних захворювань.

**Пірогалол.** Біла кристалічна речовина, розчинна у воді, спиртах. На світлі темніє. Сильний відновник. Надзвичайно швидко реагує з киснем у лужному розчині, тому використовується для поглинання  $O_2$  в газоаналізаторах. Використовується у виробництві барвників, проявник у фотографії.

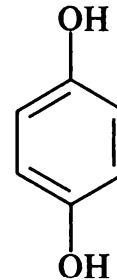
**Флороглюцин.** Кристалічна речовина, розчинна в спиртах і малорозчинна у воді, сублимується. Використовується як аналітичний реагент.



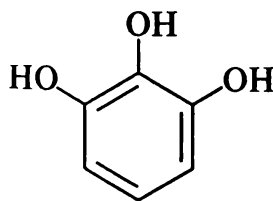
пірокатехін,  
1,2-дигідроксибензен



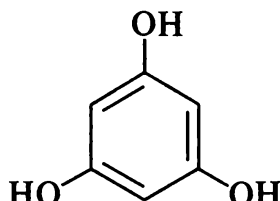
резорцин,  
1,3-дигідроксибензен



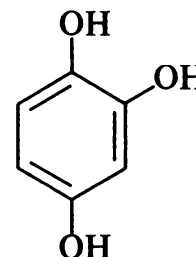
гідрохінон,  
1,4-дигідроксибензен



пірогалол,  
1,2,3-тригідроксибензен



флороглюцин,  
1,3,5-тригідроксибензен



оксигідрохінон,  
1,2,4-тригідроксибензен

### Контрольні питання

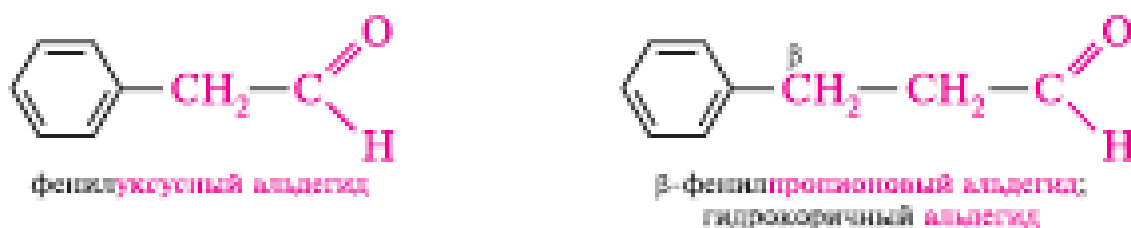
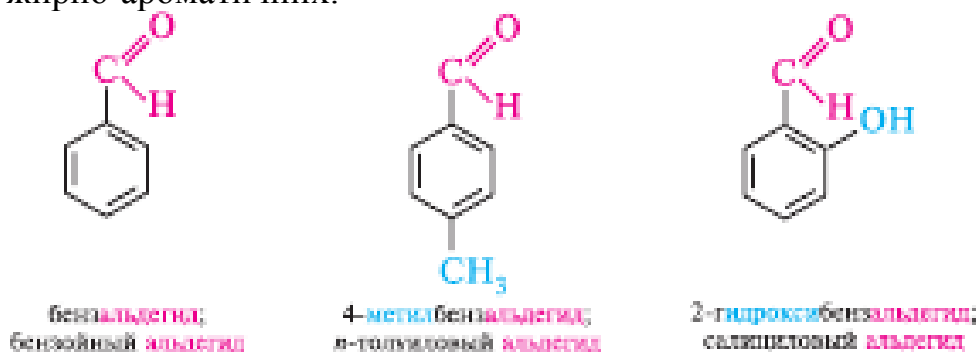
1. Сформулюйте правила утворення назв ароматичних спиртів і фенолів.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання фенолів.
3. Порівняйте хімічні властивості фенолів та ароматичних спиртів.
4. Охарактеризуйте хімічні властивості багатоатомних фенолів.
5. Наведіть приклади промислового застосування фенолів.

## ЛЕКЦІЯ 13

### АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ, КЕТОНИ, КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

В ряду ароматичних альдегідів виділяють альдегіди з альдегідною групою в бензольному ядрі (аренкарбальдегіди) і в бічному ланцюзі.

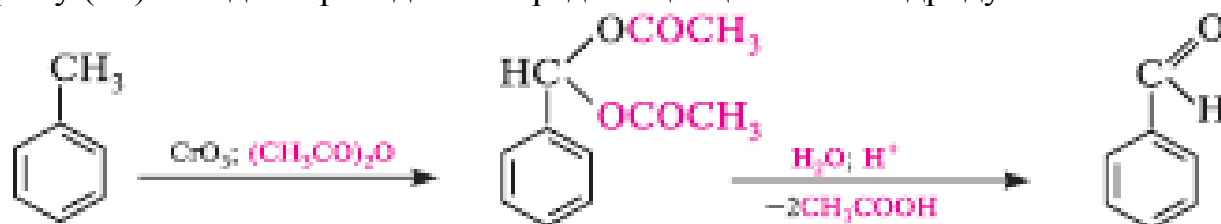
В ряду ароматичних кетонів виділяють ароматичні та жирно-ароматичні кетони. В молекулі ароматичних кетонів карбонильна група пов'язана з двома ароматичними радикалами. Якщо один з радикалів аліфатичний, то такі кетони відносять до жирно-ароматичних:



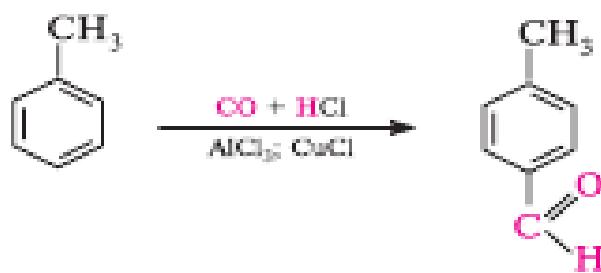
#### Способи одержання

Використовують: окислення первинних і вторинних ароматичних спиртів, омилення гемінальних дігалогенпохідних вуглеводнів, піроліз кальцієвих солей карбонових кислот та інші способи. Існує ряд специфічних методів для синтезу.

*Окислення ароматичних вуглеводнів.* Пряме окислення толуолу або інших похідних, що містять метильну групу, пов'язану з бензольним кільцем, призводить до відповідних альдегідів. Як окислювачі можуть бути використані хрому (VI) оксид, ванадію (V) оксид, марганцю (IV) оксид та ін. Окислення хрому (VI) оксидом проводять в середовищі оцтового ангідриду:

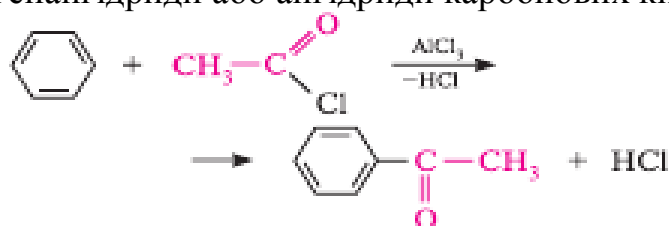


*Реакція Гаттермана – Коха* заснована на прямому введенні альдегідної групи в бензольне ядро. Дану реакцію проводять сумішшю вуглецю (II) оксиду і хлороводню в присутності алюмінію хлориду і міді (I) хлориду:



Реакція здійснюється тільки з порівняно активними аренами, використовується для отримання алкіл- і галогензамісних ароматичних альдегідів.

*Реакція Фріделя - Крафтса.* Основним методом отримання ароматичних кетонів є ацилювання ароматичних вуглеводнів. В якості ацилюючих реагентів використовують галогенангідриди або ангідриди карбонових кислот:



### Фізичні властивості

Ароматичні альдегіди і кетони - рідини або тверді речовини, нерозчинні у воді. Ароматичні альдегіди володіють запахом гіркою мигдалю, з віддаленням альдегідної групи від бензольного ядра запах стає різкішим. Кетонам притаманні досить приємні запахи.

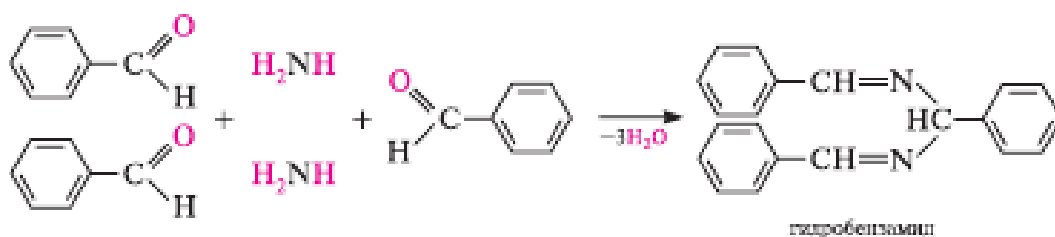
### Хімічні властивості

Ароматичні альдегіди дають реакцію «срібного дзеркала», утворюють ацеталі, ціангідрини, гідросульфідні сполуки, альдоксими, гідразони, азометини. Однак ароматичні альдегіди не вступають в реакцію альдольної конденсації, дуже важко полімеризуються, в інших співвідношеннях взаємодіють з аміаком.

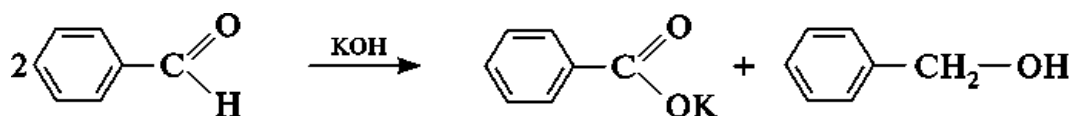
Ароматичні кетони не утворюють гідросульфідних сполук, бензофенон не реагує з синільною кислотою.

Ароматичні альдегіди і кетони проявляють ряд специфічних властивостей.

*Взаємодія з аміаком.* Ароматичні альдегіди взаємодіють з аміаком у співвідношенні 3:2 з утворенням гідробензаміда:

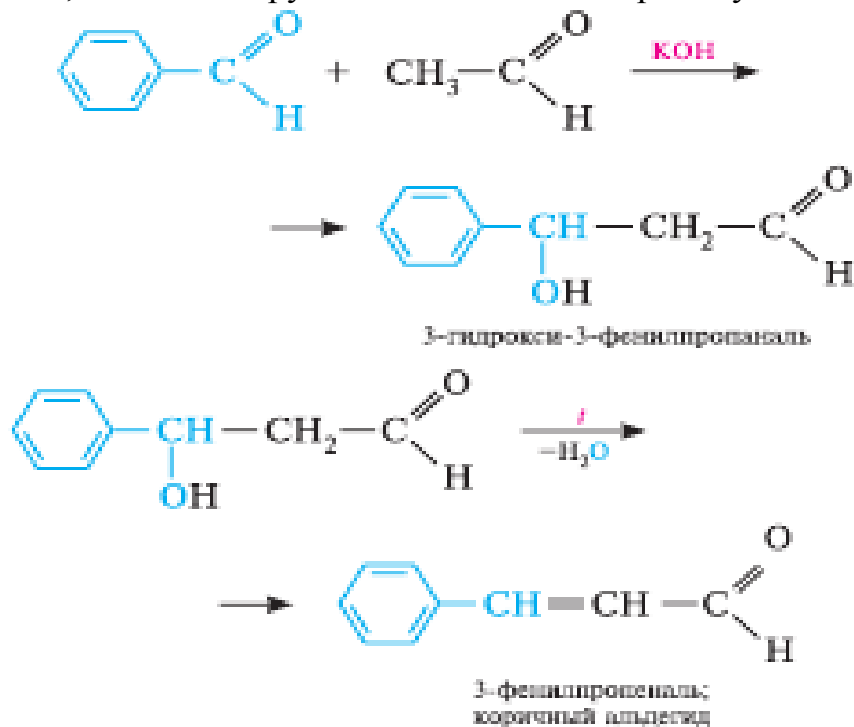


*Реакція Каніцаро.* У присутності сильної основи або концентрованого лугу ароматичні альдегіди вступають в реакцію диспропорціонування. При цьому одна з двох молекул альдегіду окислюється до відповідної кислоти, а інша - відновлюється до спирту:

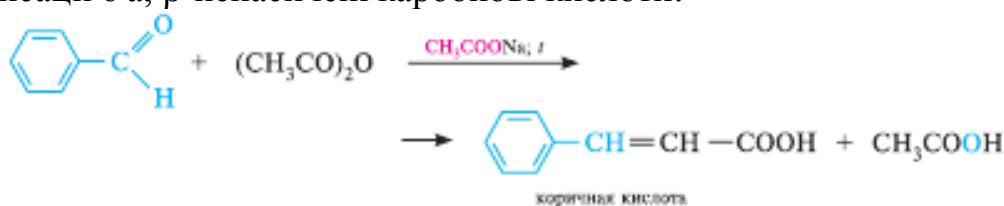


Альдегіди, які містять атоми водню при  $\alpha$ -вуглецевому атомі, в умовах реакції Каніцаро осмолуються.

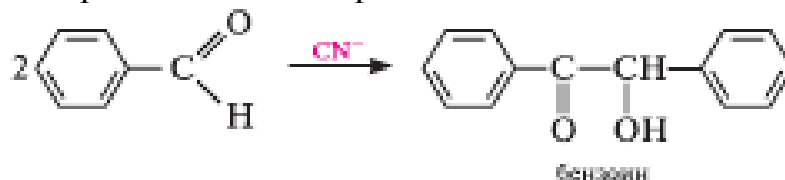
*Реакції конденсації.* Ароматичні альдегіди в присутності основ здатні вступати в реакції конденсації з альдегідами, кетонами, ангідридами карбонових кислот, що містять рухливі атоми водню при  $\alpha$ -вуглецевому атомі:

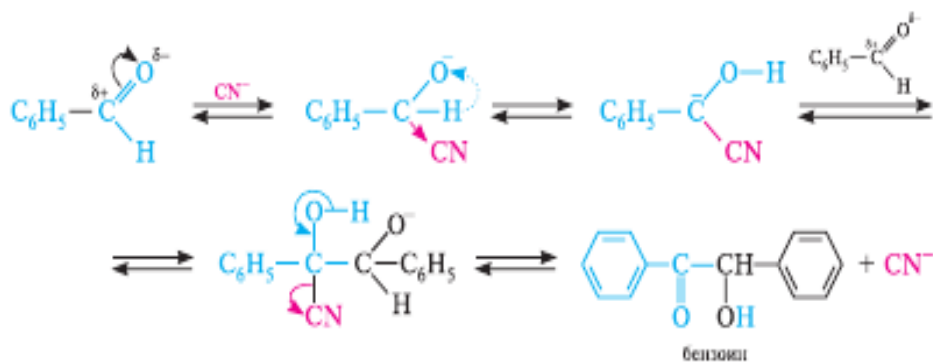


Реакція ароматичних альдегідів з ангідридами аліфатичних карбонових кислот в присутності основ відома як реакція Перкіна. Продуктами такої конденсації є  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені карбонові кислоти:

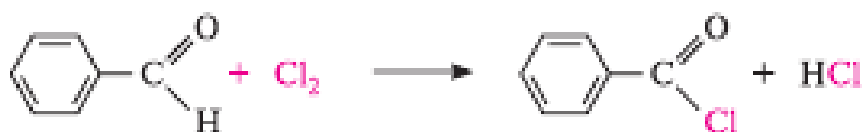


*Бензоїнова конденсація* - специфічна реакція альдегідів ароматичного ряду: конденсація двох молекул альдегіду у присутності солей синільної кислоти з утворенням ароматичних  $\alpha$ -гідроксикетонів:

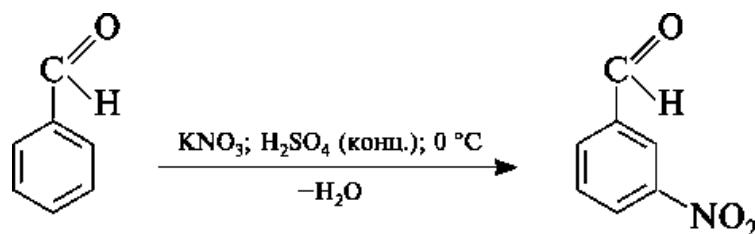




*Галогенування.* При дії хлору на бензальдегід утворюється хлорангідрид бензойної кислоти:



*Реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі.* Альдегідна група



направляє замісник в м-положення:

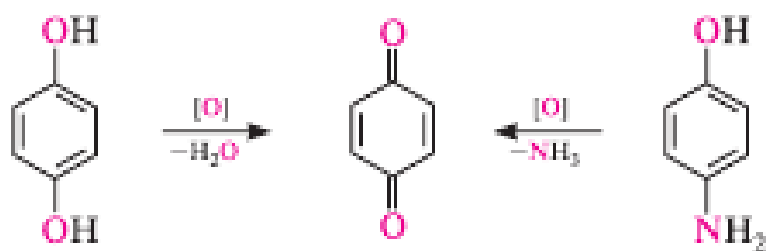
В реакції  $S_E$  ароматичні альдегіди вступають важче, ніж ароматичні вуглеводні, що пов'язано з електроноакцепторним впливом альдегідної групи на бензольне ядро.

Хінони - циклічні  $\alpha, \beta$ -ненасичені дикетони:

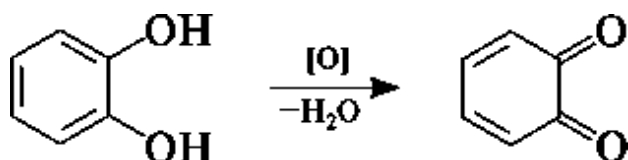


Хінони представляють собою забарвлені кристалічні речовини: о-хінон - яскраво-червоний, п-хінон - жовтий.

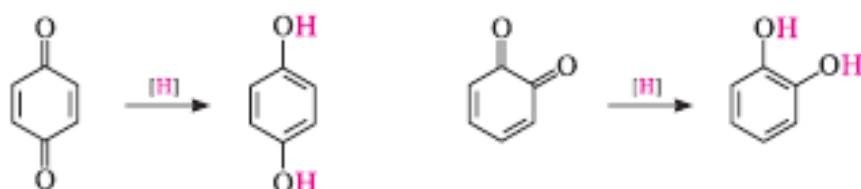
Отримують хінони окисленням двохатомних фенолів або амінофенолів. Для отримання п-хінону використовують калію дихромат або марганцю (IV) оксид в сірчаній кислоті:



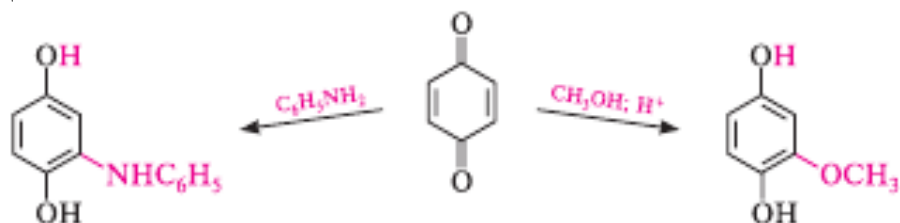
о-Хінон отримують при окисленні пірокатехіну срібла оксидом; реакцію проводять в середовищі ефіру або бензолу, без доступу вологи, в присутності натрію сульфату:



Хімічні властивості хінонів зумовлені наявністю в їх структурі кратних зв'язків і карбонільних груп. Хінони легко відновлюються до двохатомних фенолів:

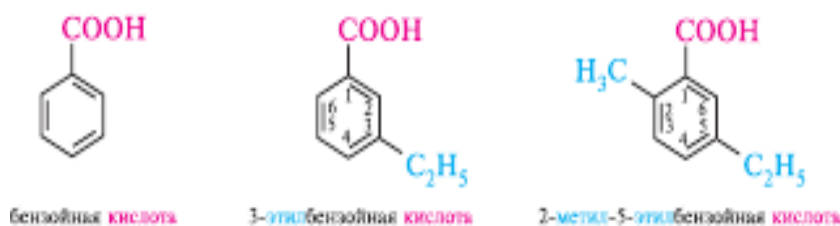


Приєднання галогенводневих кислот, амінів, спиртів (у присутності кислот) відбувається за типом 1,4-приєднання з подальшою ароматизацією продукту приєднання:

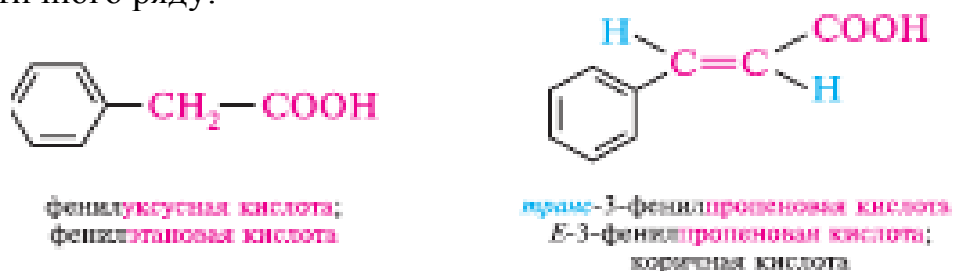


### Ароматичні карбонові кислоти

Ароматичними карбоновими (аренкарбоновими) кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо зв'язана з ароматичним ядром. Найпростішим представником є бензойна кислота. Гомологи цього ряду розглядаються як похідні бензойної кислоти:



Карбонові кислоти, в яких карбоксильна група розташована у бічному вуглецевому ланцюзі ароматичного вуглеводню, розглядають як похідні кислот аліфатичного ряду:



### Способи одержання

**Окислення алкіларенів.** Окисленню піддають головним чином метіларени. Як окислювачі використовують  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  або кисень у присутності солей кобальту і марганцю:



**Гідроліз тригалогенпохідних аренів:**



**Гідроліз нітрилів:**

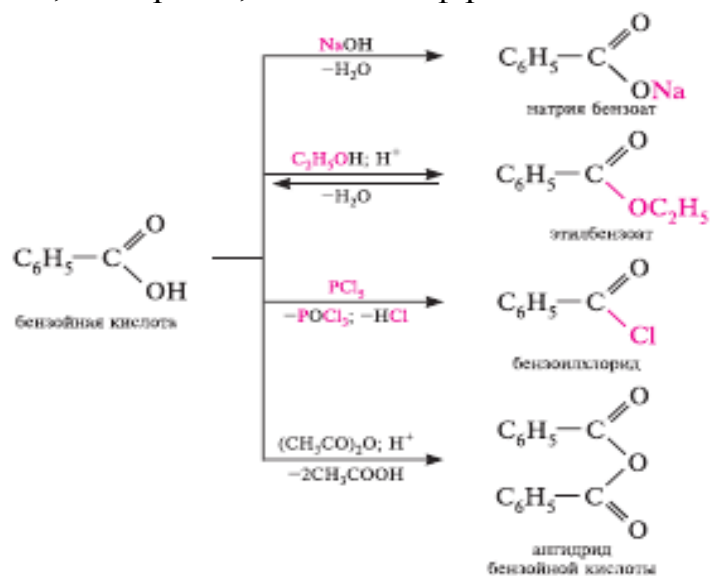


### Фізичні властивості

Ароматичні монокарбонові кислоти - безбарвні кристалічні речовини, деякі з них мають слабкий приємний запах. Нижчі гомологи малорозчинні у воді. Аренкарбонові кислоти добре розчиняються в етанолі та ефірі.

### Хімічні властивості

Реакційна здатність кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи та ароматичного ядра. По карбоксильній групі для них характерні реакції, властиві насиченим монокарбоновим кислотам: утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, складних ефірів та ін.:

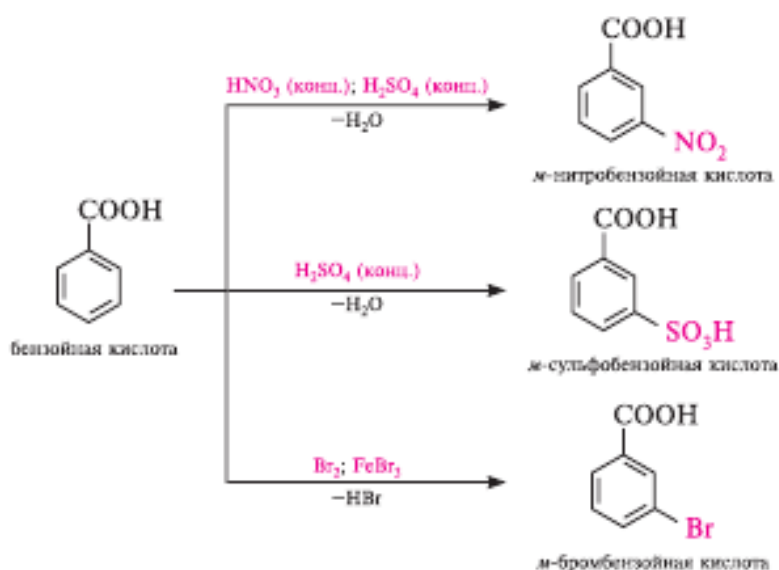


За кислотністю ароматичні монокарбонові кислоти перевищують насичені і ненасичені монокарбонові кислоти аліфатичного ряду, що пов'язано з підвищенням стійкості аніону за рахунок делокалізації заряду по сполученій системі бензольного кільця. По мірі віддалення ароматичного ядра від карбоксильної групи кислотність зменшується.

При нагріванні аренкарбонових кислот у присутності мідного порошку або солей міді понад 200°C відбувається декарбоксилювання:

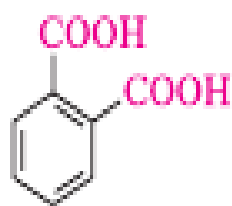


Будучи замісником II роду, карбоксильна група направляє заміщення в мета-положення:

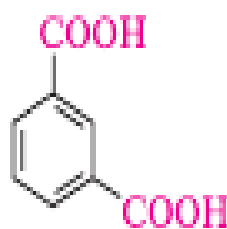


### Ароматичні дикарбонові кислоти

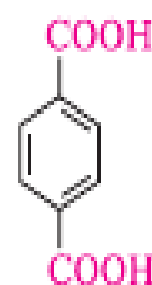
Арендикарбоновими кислотами називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять дві карбоксильні групи, безпосередньо зв'язані з ароматичним ядром:



фталевая кислота;  
1,2-бензолдикарбоновая кислота



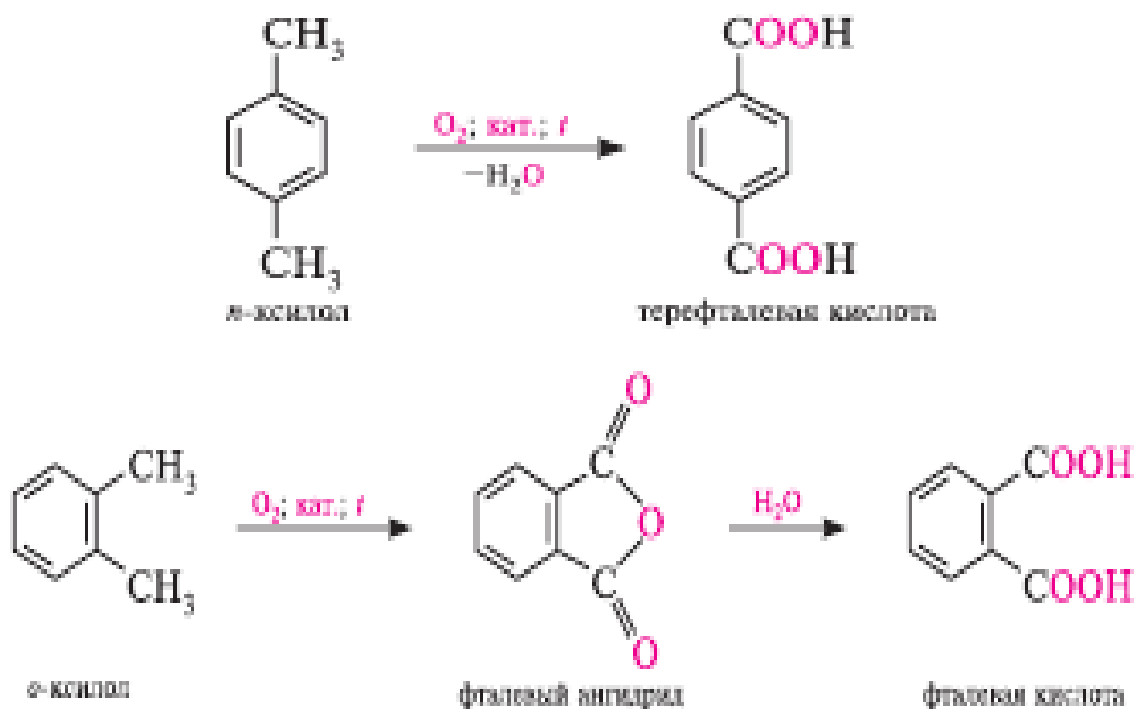
изофталевая кислота;  
1,3-бензолдикарбоновая кислота



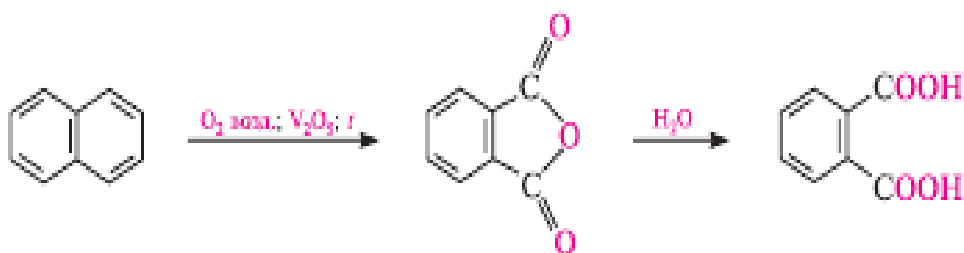
терефталевая кислота;  
1,4-бензолдикарбоновая кислота

### Способи одержання

*Каталітичне окислення ксилолів киснем повітря:*



У промисловості фталеву кислоту отримують окисленням нафталіну киснем повітря в присутності каталізатора з наступним гідролізом фталевого ангідриду:

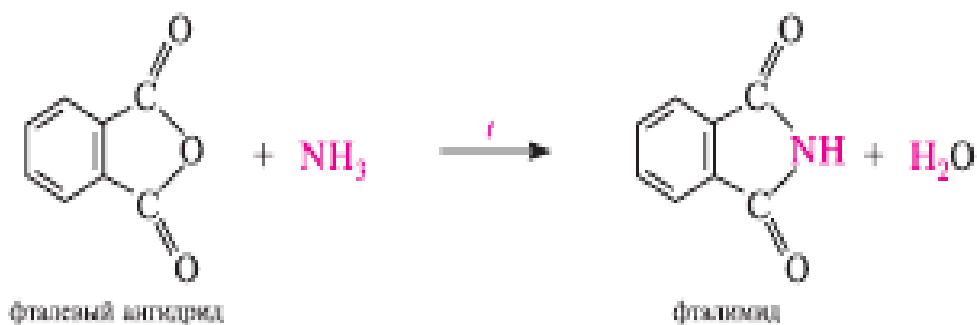


### Фізичні і хімічні властивості

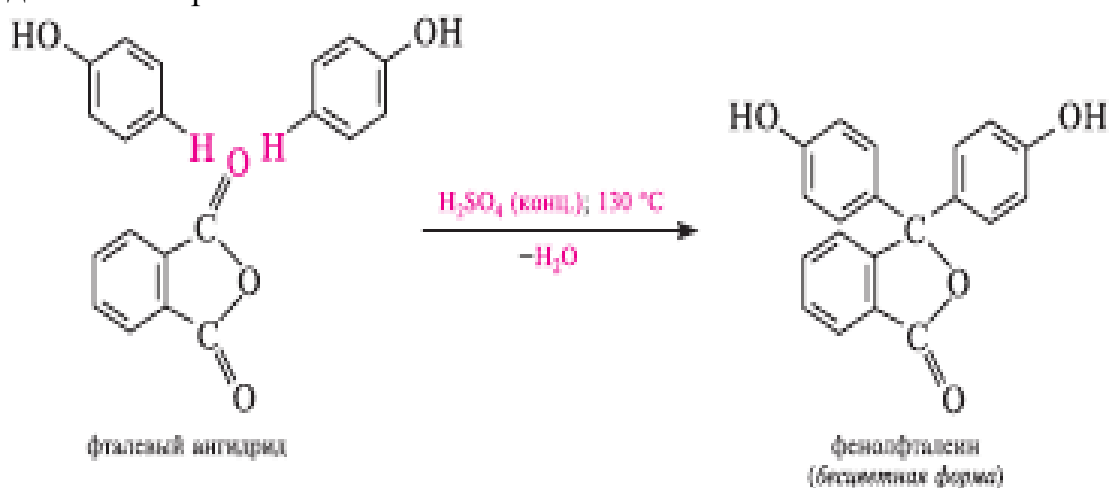
Фталеві кислоти - білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення. Фталева і терефталева кислоти малорозчинні у воді, ізофталева - легкокорозійна.

За хімічними властивостями ароматичні карбонові кислоти в цілому не відрізняються від ароматичних монокарбонових кислот. За участю однієї або двох карбоксильних груп вони утворюють солі, складні ефіри та амідні. Галогенангідриди утворюються тільки за двома карбоксильними групами. Моногалогенангідриди фталевих кислот в момент утворення внутрішньомолекулярно реагують з карбоксильною групою, утворюючи ангідриди або полімерні речовини. Фталева кислота відрізняється від інших ізомерів здатністю легко перетворюватись при нагріванні в ангідрид:





При конденсації фталевого ангідриду з фенолом утворюється фенолфталеїн. Реакція відбувається при нагріванні в присутності водовіднімаючих реагентів:



### Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв ароматичних альдегідів, кетонів та карбонових кислот.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання кисеньвмісних похідних аренів.
3. Порівняйте хімічні властивості ароматичних оксиполук з відповідними сполуками аліфатичного ряду.
4. Охарактеризуйте хімічні властивості ароматичних альдегідів і кетонів.
5. Наведіть приклади хімічних властивостей ароматичних карбонових кислот.

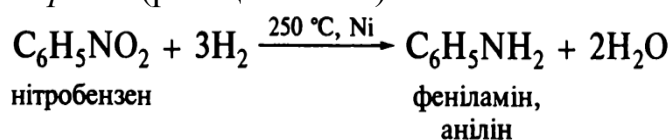
## ЛЕКЦІЯ 14

### АРИЛАМІНИ. ДІАЗО-, АЗОСПОЛУКИ

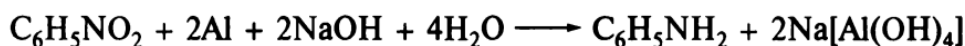
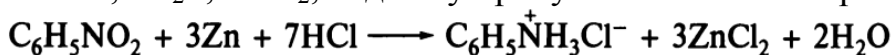
Ариламином називаються похідні аміака, в молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені залишками ароматичних вуглеводнів.

#### Способи добування

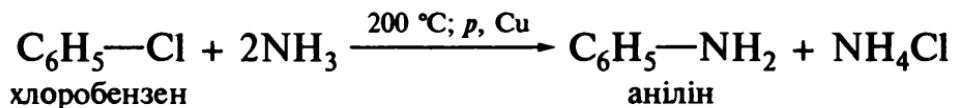
Відновлення нітроаренів (реакція Зініна):



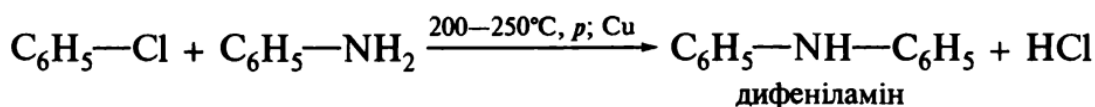
Як відновники використовують метали (Fe, Zn, Sn) у середовищі хлоридної кислоти, Na<sub>2</sub>S, SnCl<sub>2</sub>, водень у присутності каталізатора та ін:



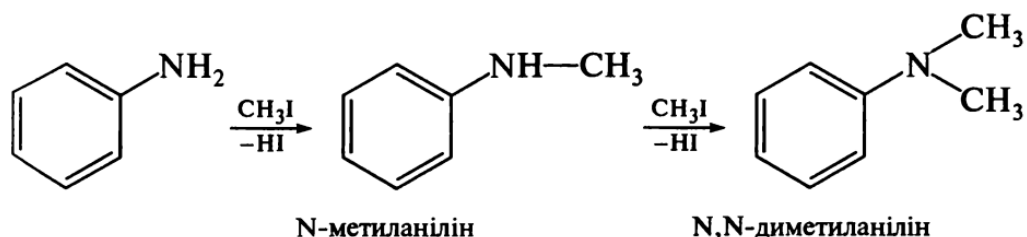
Взаємодія галогенаренів з амоніаком і амінами відбувається за жорстких умов (високі тиск і температура, присутність міді або її солей). Утворюються первинні арил аміни:



При взаємодії галогенаренів з ариламинами утворюються вторинні та третинні арилами́ни:



Алкилування первинних арилами́нів дозволяє добувати змішані N-алкіл- та N, N-діалкілариламіни. Використовують галогеналкани або спирти в присутності кислот. У процесі реакції утворюється суміш вторинного і третинного амінів:

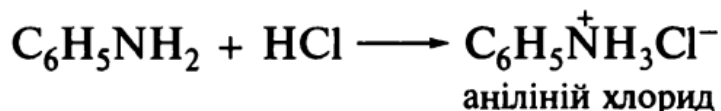


### Фізичні властивості

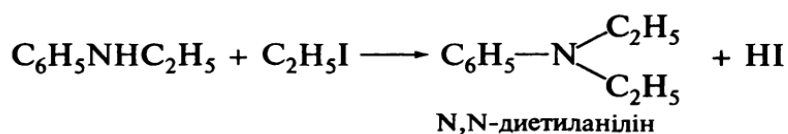
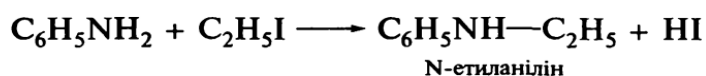
Арилами́ни являють собою безбарвні рідини з високими температурами кипіння або тверді кристалічні речовини зі слабким неприємним запахом. Малорозчинні у воді, дуже токсичні, окиснюються киснем повітря, тому при зберіганні набувають жовтуватого забарвлення.

### Хімічні властивості

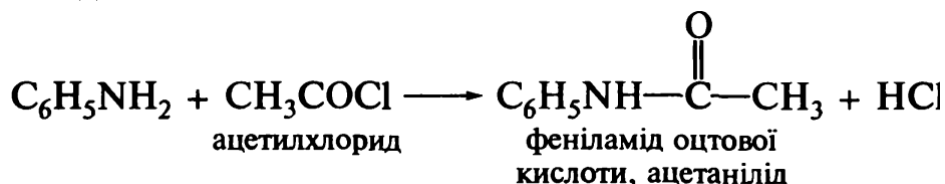
Будучи слабкими основами, арилами́ни утворюють солі лише із сильними мінеральними кислотами:



Реакція алкилування. Первинні та вторинні арилами́ни реагують з галогеналканами, утворюючи N-алкіл і N, N-діалкілариламіни:

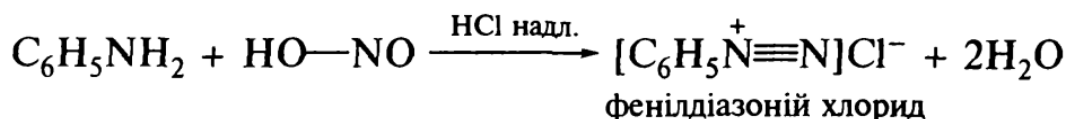


*Реакція ацилювання.* При дії на первинні та вторинні арилами́ни галогенангідридів або ангідридів карбонових кислот атоми Гідрогену при атомі Нітрогену заміщуються на ацильні залишки. В результаті утворюються заміщені аміді карбонових кислот. Ацильні похідні аніліну та його гомологів називають анілідами:

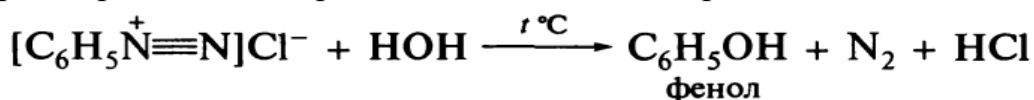


Аміди легко гідролізуються у кислому або лужному середовищі з утворенням вихідного аміну та карбонової кислоти.

*Взаємодія з нітритною кислотою.* Первинні ароматичні аміни в присутності сильної мінеральної кислоти утворюють солі діазонію (реакція діазотування):

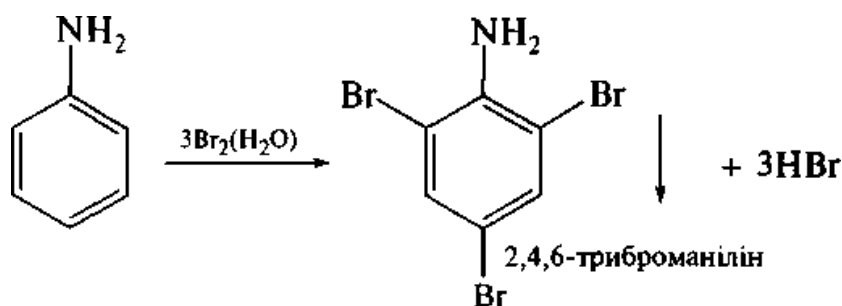


При нагріванні водні розчини солей діазонію розкладаються:



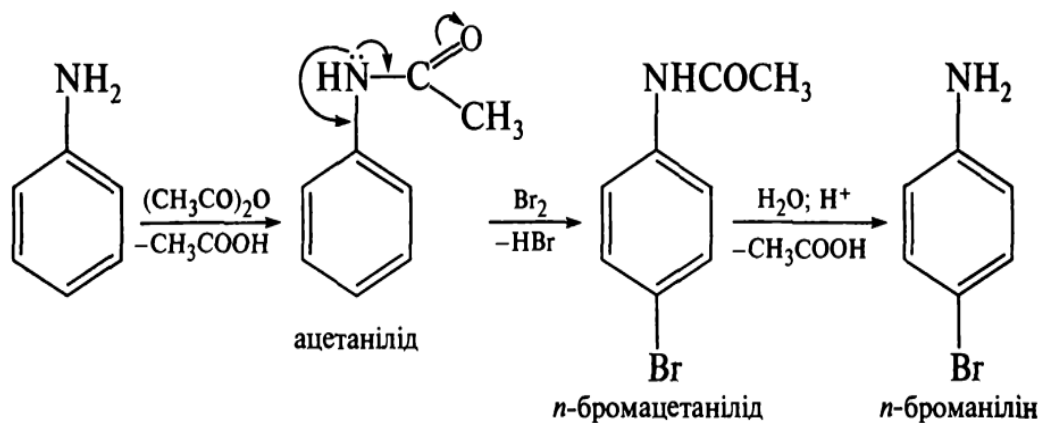
Аміногрупа в молекулі ариламину виступає як сильний електронодонор по відношенню до бензенового кільця і тим самим підвищує його реакційну здатність у реакціях електрофільного заміщення. Через це арилами́ни вступають у реакції електрофільного заміщення значно легше за бензен. Аміногрупа спрямовує електрофільне 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:



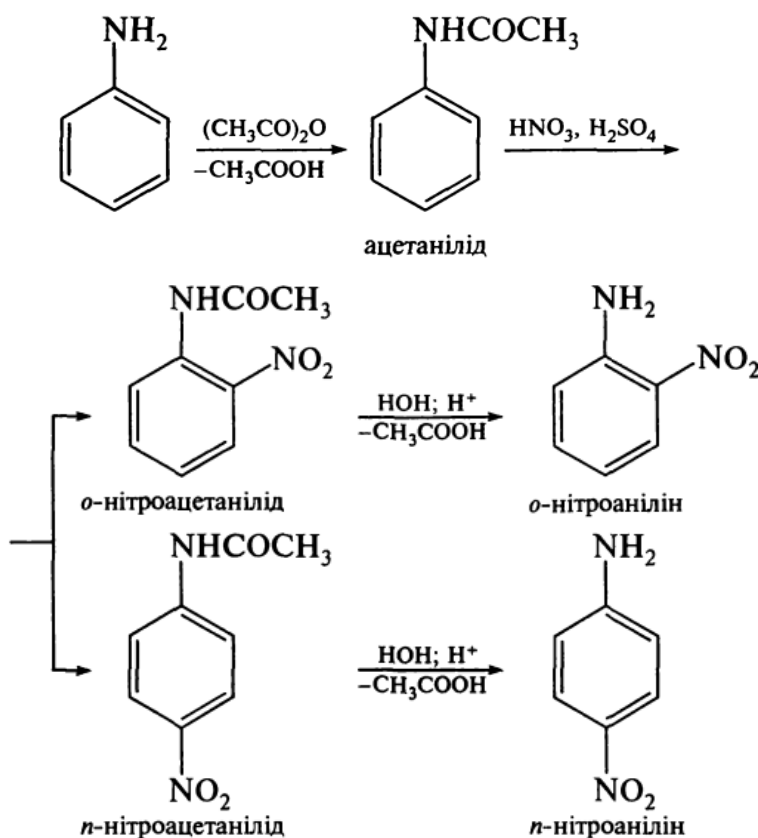
Хлор у водних розчинах окиснює анілін, тому хлорування з утворенням 2,4,6-трихлораніліну здійснюють дією хлору в неводних розчинниках ( $\text{CCl}_4$ ).

Для добування моногалогенозаміщених ариламінів спочатку проводять реакцію захисту групи  $\text{NH}_2$ :

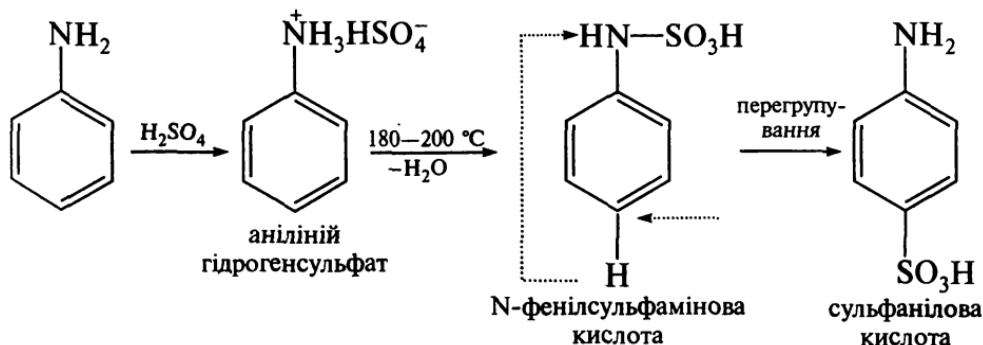


*Нітрування.* Ароматичні аміни дуже легко окиснюються концентрованою нітратною кислотою, тому пряме нітрування їх здійснити неможливо.

З метою захисту аміногрупи від процесів окиснення та протонування по атому Нітрогену ароматичні аміни спочатку ацилюють:



*Сульфування.* При нагріванні аніліну з концентрованою сульфатною кислотою утворюється пара-амінобензенсульфо кислота (сульфанілова):



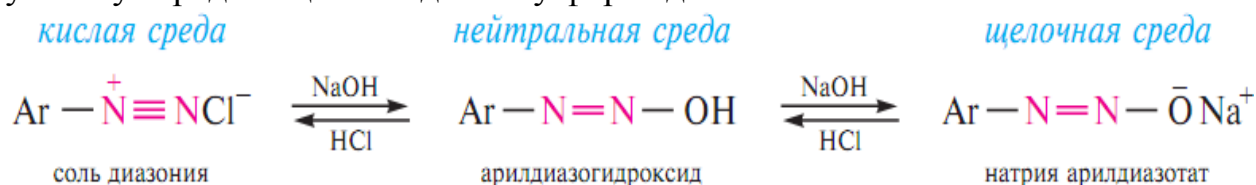
**Окиснення.** У присутності кисню повітря анілін окиснюється з утворенням низки сполук, набуваючи при цьому бурого забарвлення. При дії хлорного вапна  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  на водний розчин аніліну з'являється інтенсивне фіолетове забарвлення. Це якісна реакція на анілін.

### Діазосполуки.

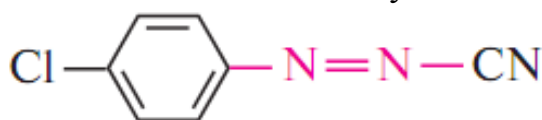
Діазосполуками називають органічні речовини, які містять у своїй структурі угруповання з двох атомів азоту, зв'язане з вуглеводневим радикалом і залишком мінеральної кислоти –  $\text{RN}_2\text{X}$ ,  $\text{ArN}_2\text{X}$ .

Залежно від природи кислотного залишку (аніону) зв'язок між  $\text{Ar} - \text{N}$  і  $\text{X}$  може бути іонним або ковалентним. Якщо  $\text{X}$  - залишок сильної мінеральної кислоти ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), то діазосполуки мають іонну будову і їх називають солями діазонію  $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{NX}$ . Якщо ж  $\text{X}$  - залишок слабкої мінеральної кислоти ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ), діазосполуки мають ковалентну будову  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ .

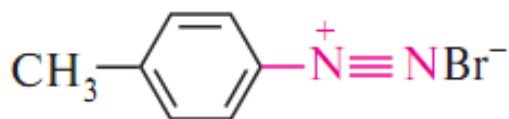
Діазосполуки  $\text{Ar}-\text{N}=\text{NO}\cdot\text{M}^+$ , де  $\text{M}$  – метал, одержали назву «діазотати». У кислому середовищі діазосполуки існують у формі солей діазонію, у середовищі, близькому до нейтрального, мають ковалентну будову, а в лужному середовищі знаходяться у формі діазотатів:



Назви ароматичних діазосполук утворюють шляхом додавання до назви вихідного вуглеводня суфіксу -діазо-, а назви солей діазонію - додаванням закінчення -діазоній з подальшою вказівкою аніону:



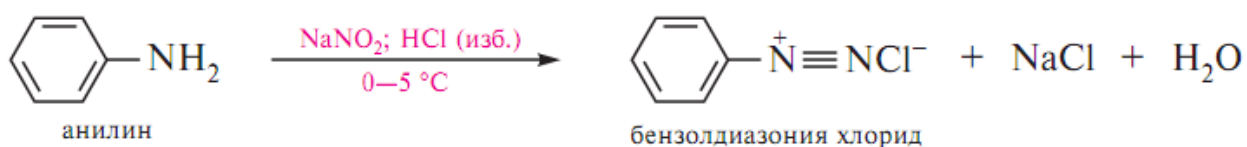
4-хлорбензолдiazоцианид



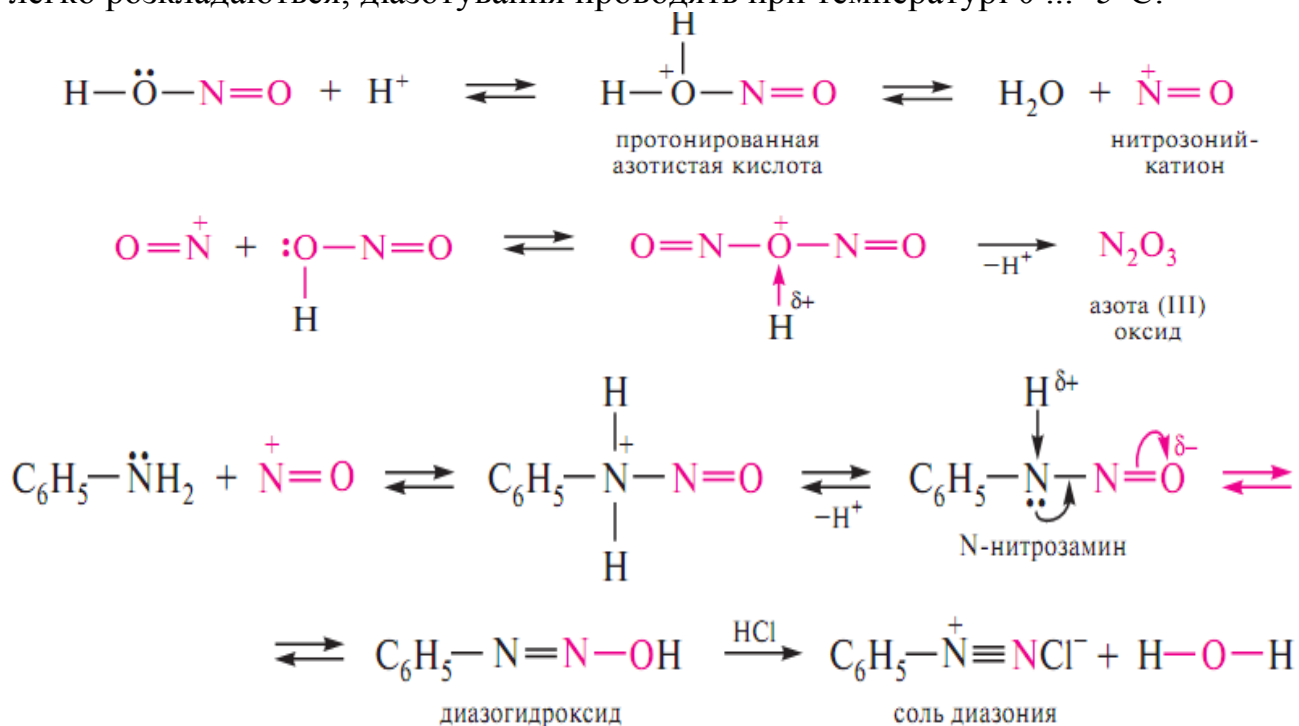
4-метилбензолдiazония бромид

### Способи отримання

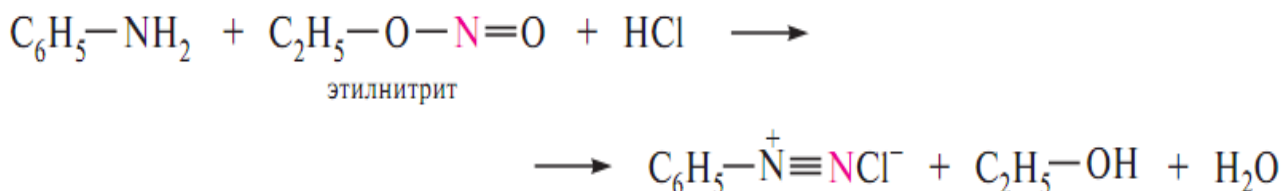
Реакція діазотування заснована на взаємодії первинних ароматичних амінів з азотистою кислотою в середовищі сильної мінеральної кислоти, частіше хлороводневої або сірчаної. Оскільки сама азотиста кислота дуже нестійка, на практиці ароматичний амін обробляють розчином солі азотистої кислоти в присутності сильної мінеральної кислоти:



Реакція діазотування екзотермічна. Оскільки солі діазонію при нагріванні легко розкладаються, діазотування проводять при температурі 0 ...- 5°C:



*Взаємодія первинних ароматичних амінів з алкілнітридами:*



### Фізичні властивості

Солі діазонію - безбарвні кристалічні речовини, легко розчинні у воді. Нестабільні, при нагріванні і механічних впливах розкладаються з вибухом, тому в реакціях використовують їх свіжо приготовані водні розчини.

### Хімічні властивості

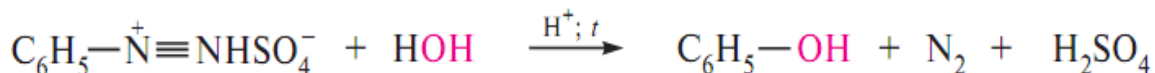
Реакційна здатність солей діазонію зумовлена наявністю в їх структурі діазокатіону. Позитивний заряд катіону делокалізовано в основному між атомами азоту і лише частково за рахунок  $\pi$  – електронної системи бензольного кільця. В результаті делокалізації кожен з атомів азоту набуває частковий позитивний заряд:



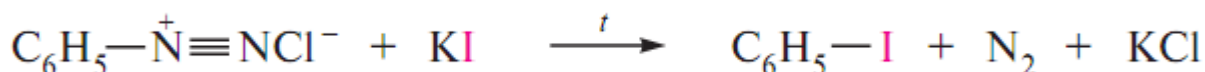
Реакції за участю солей діазонію можна розділити на дві групи: з виділенням та без виділення азоту.

Реакції солей діазонію з виділенням азоту супроводжуються розривом зв'язку C-N у діазокатіоні і заміщенням діазогрупи на інші атоми або групи атомів (-OH, -F, -Cl, -Br, -I, -C≡N, -NO<sub>2</sub>, -OR).

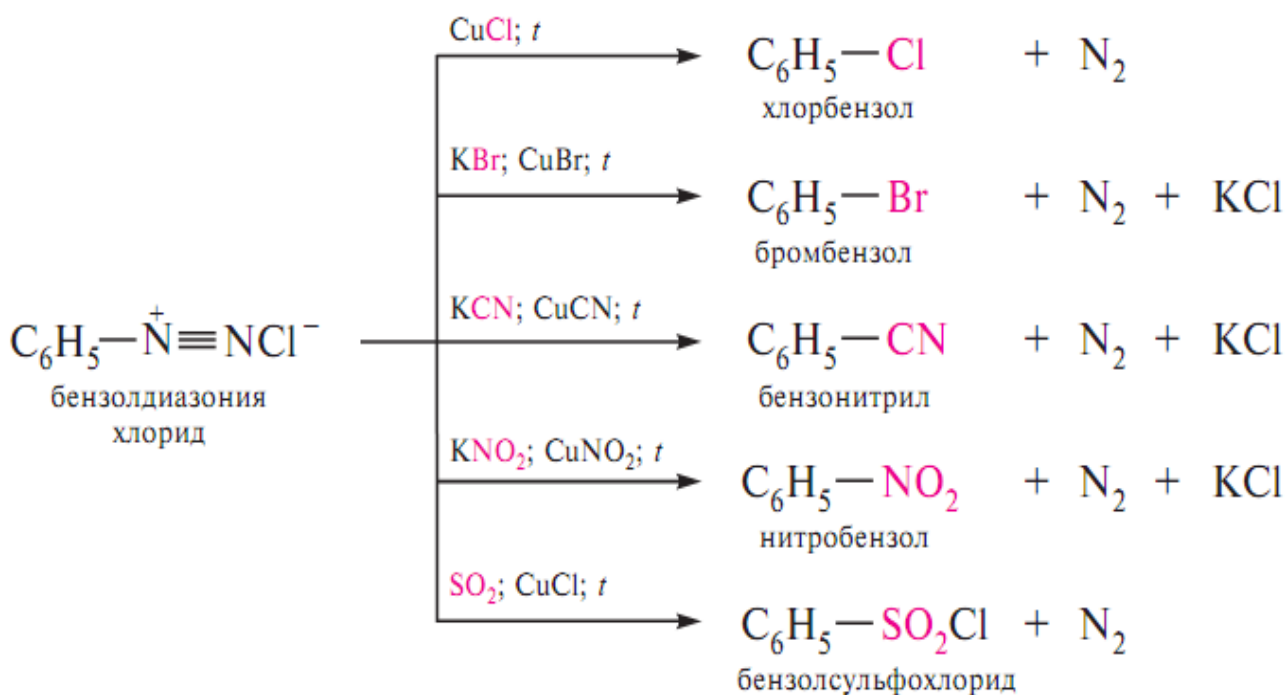
*Заміщення діазогрупи на гідроксильну групу.* Підкислені водні розчини солей діазонію піддають кип'ятінню. При цьому виділяється азот та утворюються феноли. Реакцію можна проводити з розчинами будь-яких солей, але краще використовувати гідросульфати:



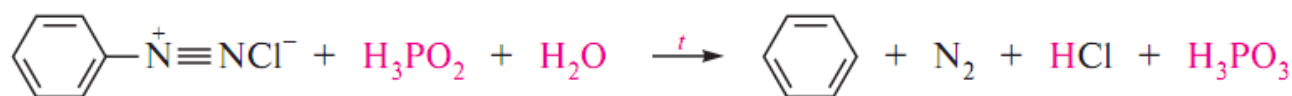
*Заміщення діазогрупи на атом йоду* відбувається при нагріванні розчинів солей діазонію з розчином натрію або калію йодиду. Реакція є одним з найбільш зручних методів введення йоду в ароматичне ядро:



*Заміщення діазогрупи, які каталізуються солями одновалентної міді,* (реакція Зандмейера) на атом хлору, бром, нітрогрупу, ціаногрупу, хлорсульфонільную групу -SO<sub>2</sub>Cl та ін.:



*Заміщення діазогрупи на атом водню* відбувається при нагріванні з відновлюючими агентами (фосфорноватиста кислота, формальдегід, спирти). В результаті вільно радикального заміщення сіль діазонію перетворюється на ароматичний вуглеводень:



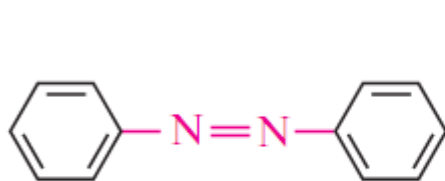
При використанні спиртів відбувається побічна реакція з утворенням простих ефірів:



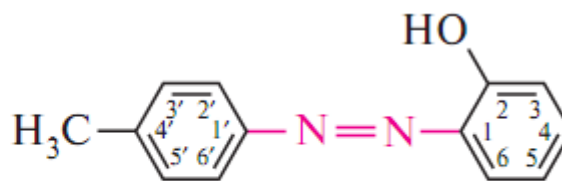
## Азосполуки

Залежно від природи вуглеводневого радикала, розрізняють аліфатичні та ароматичні азосполуки.

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-:

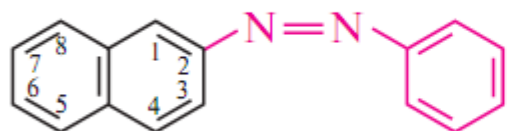


азобензол

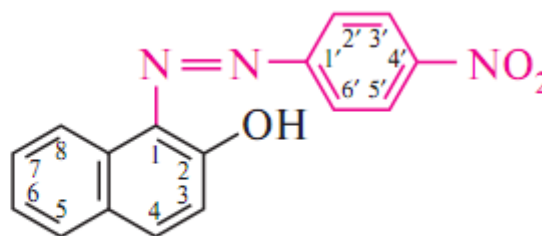


2-гідрокси-4'-метилазобензол;  
o-гідрокси-n'-метилазобензол

Азосполуки з різними вуглеводневими радикалами розглядають як похідні вуглеводню зі складнішою структурою, яка утримує в якості замісника ареназогрупу Ar-N=N-:



2-бензолазонафталін

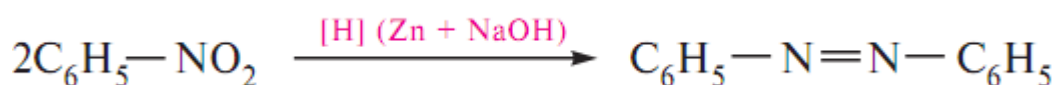


1-(4'-нітробензолазо)-2-нафтол

## Способи одержання

*Реакція азопеднання* (див. вище) - найбільш важливий спосіб отримання азосполук, широко використовуваний у промисловості.

*Відновлення нітроаренів у лужному середовищі.* Азосполуки утворюються як проміжні продуктів. Проте в певних умовах (дією цинку у лужному середовищі), відновлення може бути зупинено на стадії утворення азосполуки:

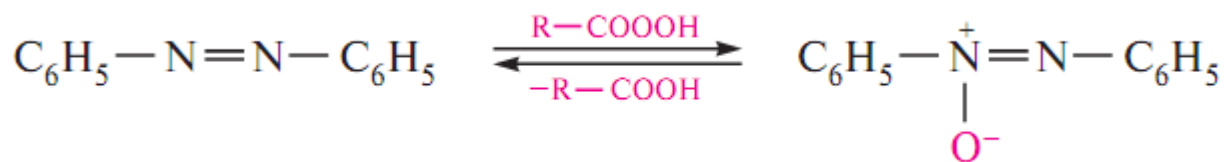


## Хімічні властивості

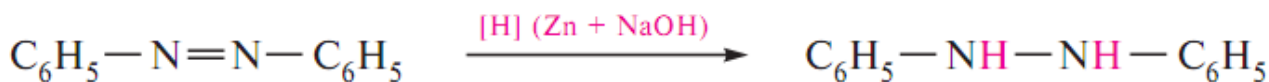
Реакційна здатність азосполук зумовлена наявністю в їх структурі азогрупи  $-\text{N}=\text{N}-$ . Азосполуки проявляють слабкі основні властивості за рахунок неподілених пар електронів на атомах азоту азогрупи. Азогрупа протонується в присутності мінеральних кислот:



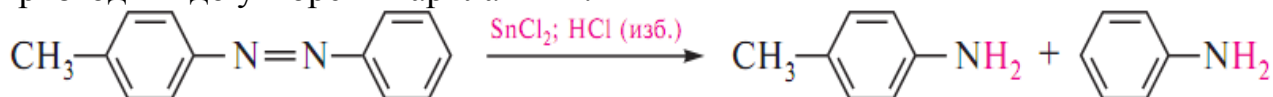
Під дією пероксикислот азосполуки окислюються з утворенням азоксисполук:



При відновленні у м'яких умовах (дією цинку у розчинах лугів) утворюються гідрозполуки:



Відновлення олова (II) хлоридом у середовищі хлороводневої кислоти призводить до утворення ариламінів:



Азосполуки - кристалічні речовини, забарвлені у жовтий, помаранчевий, червоний, синій та інші кольори. Можуть бути використані як барвники, індикатори і т. д.

### Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв ароматичних амінів.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання ароматичних амінів.
3. Опишіть реакцію діазотування та практичне використання діазосполук в органічному синтезі.
4. Охарактеризуйте вплив аміногрупи на хімічні властивості ароматичних амінів.
5. В чому полягає сутність реакції азопоєднання? Яке промислове значення вона має?

## ЛЕКЦІЯ 15

### ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Гетероциклічними сполуками називаються органічні речовини, що містять цикли, до складу яких, окрім атомів Карбону, входять один або декілька атомів інших елементів - гетероатомів: Нітроген, Оксиген і Сульфур,

#### Класифікація та номенклатура

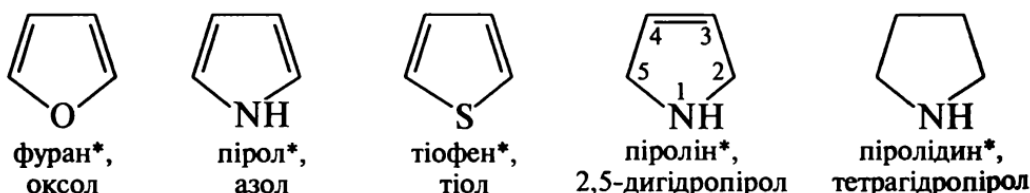
За розміром циклу розрізняють три-, чотири-, п'яти-, шести- й семичленні гетероцикли.

Залежно від природи гетероатома гетероциклічні сполуки поділяють на оксигено-, нітрогене- і сульфуровмісні.

За мірою насиченості всі гетероциклічні сполуки розподіляють на насичені, ненасичені і ароматичні.

Тривіальні назви визнані номенклатурою ІЮПАК і є більш уживаними.

П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом:



Шестичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом:



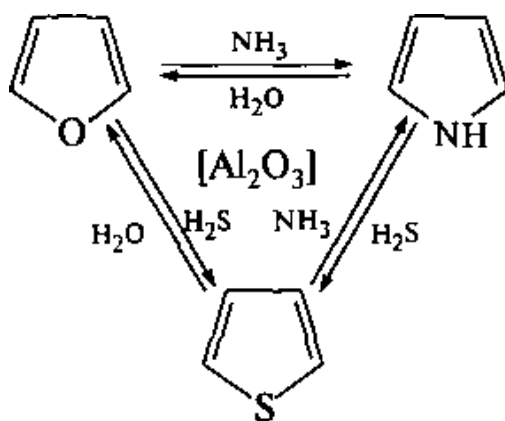
Нумерацію атомів у гетероциклі починають з гетероатома і здійснюють так, щоб замісники дістали якомога менші номери.

Із численної групи гетероциклічних сполук з одним гетероатомом розгляньмо гетероцикли з гетероатомами O, N і S, які виявляють ароматичні властивості. Такі речовини за своєю стійкістю подібні до бензену і тому називаються гетероциклічними ароматичними, або гетероароматичними сполуками. Найважливішими представниками цієї групи гетероциклів є *пірол*, *фуран* і *тіофен*.

### Способи добування

*Взаємні перетворення фурану, піролу та тіофену (цикл реакцій Юр'єва).*

При каталітичній дії алюміній оксиду та нагріванні ( $-450^{\circ}\text{C}$ ) фуран у присутності аміаку перетворюється на пірол, в присутності сірководню — на тіофен. Під дією води за цих умов пірол і тіофен утворюють фуран. Аналогічно тіофен у присутності аміаку перетворюється на пірол, а пірол у присутності сірководню на тіофен:



### Фізичні властивості

Пірол — це безбарвна рідина із запахом, що нагадує запах хлороформу, т. кип.  $130^{\circ}\text{C}$ ; малорозчинний у воді, добре розчинний в етанолі та бензені. На повітрі темніє та осмолюється.

Фуран - безбарвна рідина зі своєрідним запахом, який нагадує запах хлороформу, т. кип.  $32^{\circ}\text{C}$ . Нерозчинний у воді, добре розчинний в етанолі та діетиловому етері.

Тіофен — безбарвна рідина зі слабким запахом сірчистих сполук, т. кип. 84°C; нерозчинний у воді, добре розчинний в етанолі, етері та бензені. Стійкий до високої температури. На світлі окиснюється.

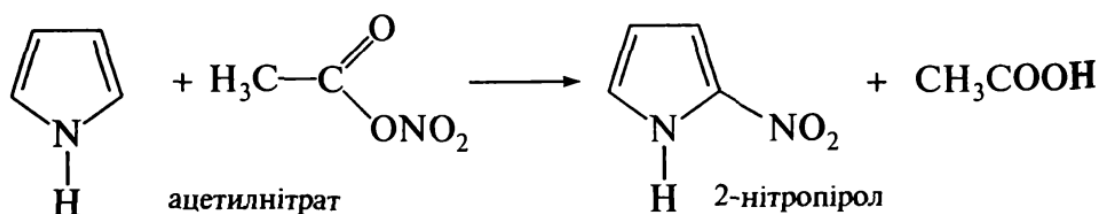
### Хімічні властивості

Через електронегативність гетероатома в молекулах піролу, фурану та тіофену, на відміну від бензену, електронна густина розподілена нерівномірно, зокрема на атомах Карбону в  $\alpha$ -положенні густина електронів вища, ніж у  $\beta$ -положенні, що визначає напрямок перебігу реакцій електрофільного заміщення.

*Взаємодія з мінеральними кислотами.* У присутності сильних мінеральних кислот пірол і фуран осмолюються, утворюючи полімерні продукти темного кольору. Уведення в пірольне ядро електроноакцепторних замісників ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ ) веде до зменшення ацидофобності цих сполук. Тіофен не виявляє ацидофобності, оскільки має стійку ароматичну структуру, яка не руйнується при дії сильних мінеральних кислот.

*Реакції електрофільного заміщення* відбуваються значно легше, ніж у бензену. За активністю в реакціях з електрофільними реагентами означені гетероцикли розташовуються в ряд: *пірол* > *фуран* > *тіофен*. У першу чергу заміщується атом Гідрогену при атомі Карбону в  $\alpha$ -положенні; якщо це положення зайняте, заміщення відбувається в  $\beta$ -положення.

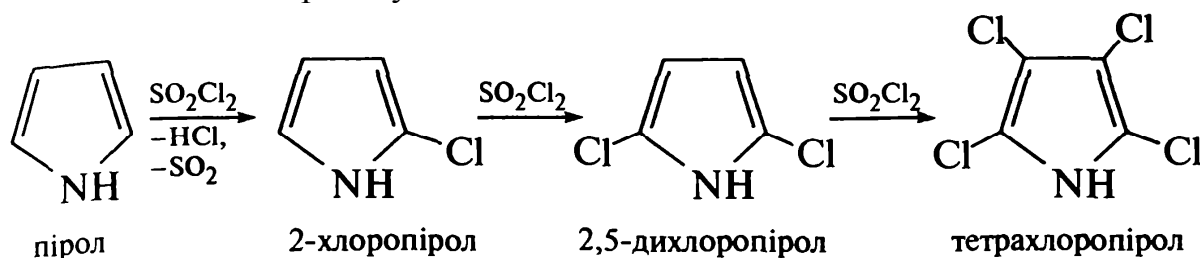
*Нітрування* фурану та піролу проводять ацетилнітратом. Тіофен можна пронітрувати нітратною кислотою за м'яких умов. Унаслідок нітрування утворюються  $\alpha$ -нітросполуки:



Те ж саме стосується реакції сульфування.

*Галогенування.* Галогенування фурану проходить досить складно. Поряд із заміщенням атомів Гідрогену на галоген залежно від умов проведення реакції утворюються також продукти 2,5-приєднання.

Пірол з галогенами реагує дуже легко, утворюючи тетрагалогенопіроли. Для здобування моногалогенозаміщених похідних піролу потрібні спеціальні умови. Так, при дії на пірол сульфурилхлориду відбувається поступове заміщення атомів Гідрогену на галоген:



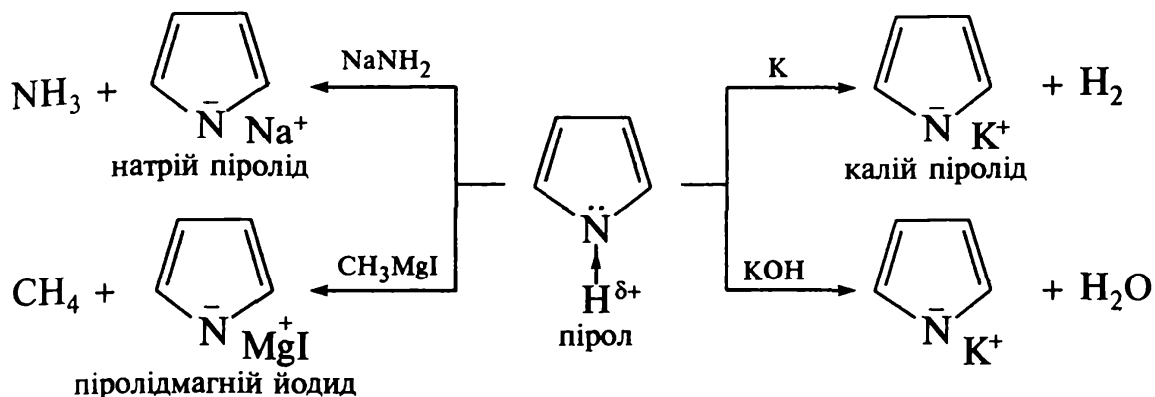
Галогенування тіофену проводять безпосередньою дією галогену (хлору або броду). Реакція проходить на холоді з утворенням моно-, ди-, три- і тетразаміщених похідних тіофену:



Тіофен дуже важко піддається окисненню.

#### Специфічні хімічні властивості піролу

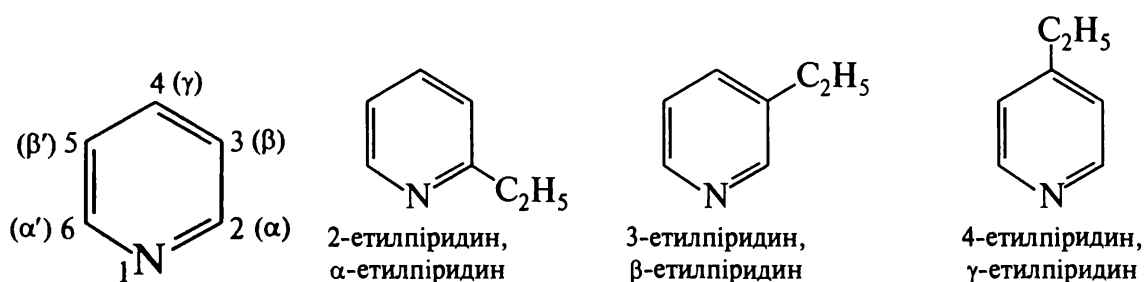
Пірол взаємодіє з металічним калієм, безводним калій гідроксидом, металічним натрієм і літієм у рідкому амоніаку, з калій та натрій амідами, а також магнійорганічними сполуками, утворюючи солі:



Найважливішим представником шестичленних гетеро циклів з одним гетеро атомом є гетероцикл, в якому гетероатомом є атом Нітрогену — піридин.

За хімічною будовою піридин (азин) можна розглядати як аналог бензену, у молекулі якого група СН заміщена атомом Нітрогену.

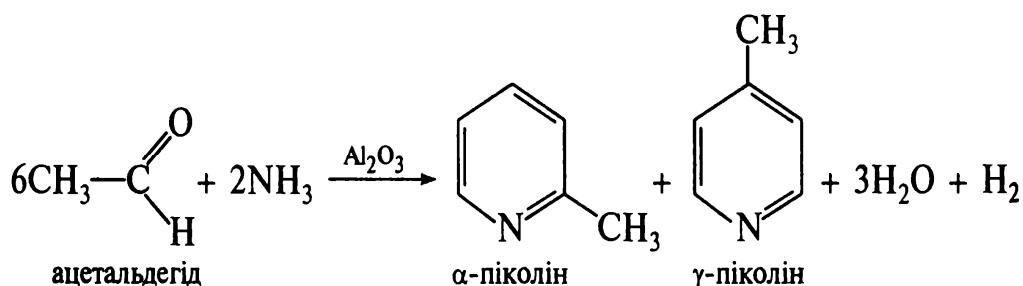
Для назв похідних піридину здійснюють нумерацію атомів циклу або позначають їх грецькими літерами:

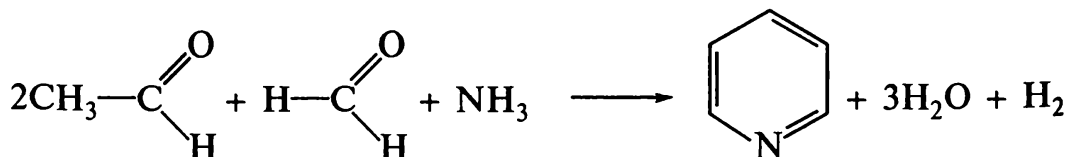
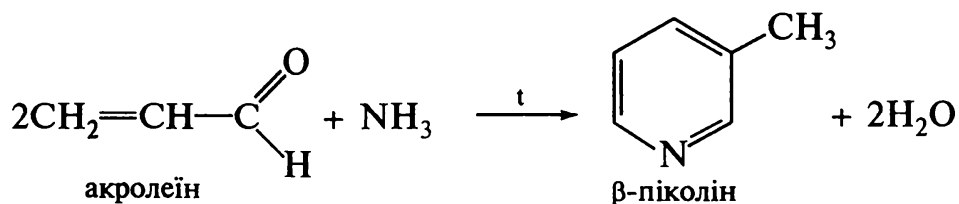


#### Способи здобування.

Піридин і його монометильні похідні містяться в невеликих кількостях у кам'яновугільній смолі (продукт сухої перегонки кам'яного вугілля), звідки їх і виділяють - кожен окремо. Найважливіші методи синтезу ґрунтуються на реакції конденсації альдегідів з амоніаком.

Наприклад, з оцтового альдегіду і амоніаку при 400°C у присутності каталізатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утворюється суміш, яка складається здебільшого з 2- та 4-метилпіридинів:





Також піридин можна добути реакцією ацетилену із синільною кислотою:



**Фізичні властивості.** Піридин — безбарвна рідина (т. кип. 115°C) з характерним неприємним запахом. Змішується з водою, етанолом і більшістю органічних розчинників.

**Будова та хімічні властивості.** За будовою піридин схожий на бензен. Він є ароматичною сполукою, що містить циклічну  $\pi$ -електронну спряжену систему. Неподілена пара електронів піридинового атома Нітрогену не бере участі в утворенні ароматичного секстету і зумовлює основні властивості сполуки. Проте, на відміну від бензену, у молекулі піридину електронна густина розподілена нерівномірно. Внаслідок електроноакцепторного впливу атома Нітрогену в піридиновому циклі на всіх атомах Карбону електронна густина зменшена, причому більшою мірою — в положеннях 2, 4 та 6, меншою - в положеннях 3 та 5. Тому піридин є  $\pi$ -дефіцитною ароматичною системою.

Вплив атома Нітрогену на електронну густину піридинового ядра подібний до впливу нітрогрупи на бензенове кільце в молекулі нітробензену:

Характерні реакції піридину:

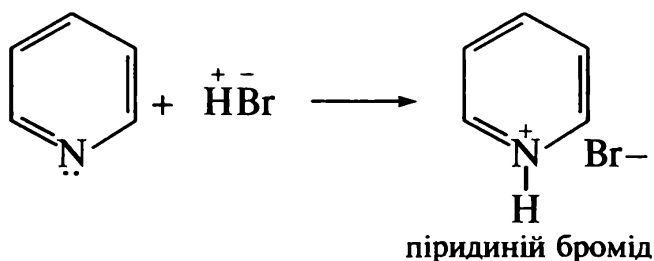
Реакції, що відбуваються з участю гетероатома;

Реакції заміщення атомів Гідрогену піридинового циклу;

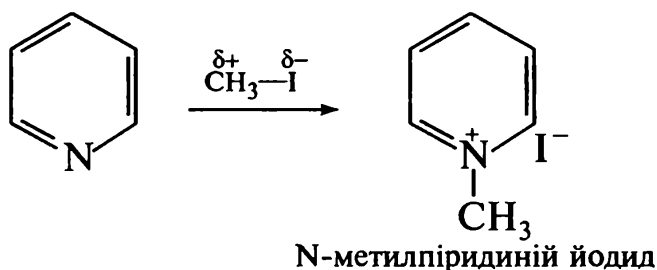
Реакції відновлення та окиснення.

*Реакції, що відбуваються з участю гетероатома*

*Взаємодія з кислотами.* При взаємодії з сильними мінеральними та органічними кислотами піридин дає піридинієві солі, які добре кристалізуються:

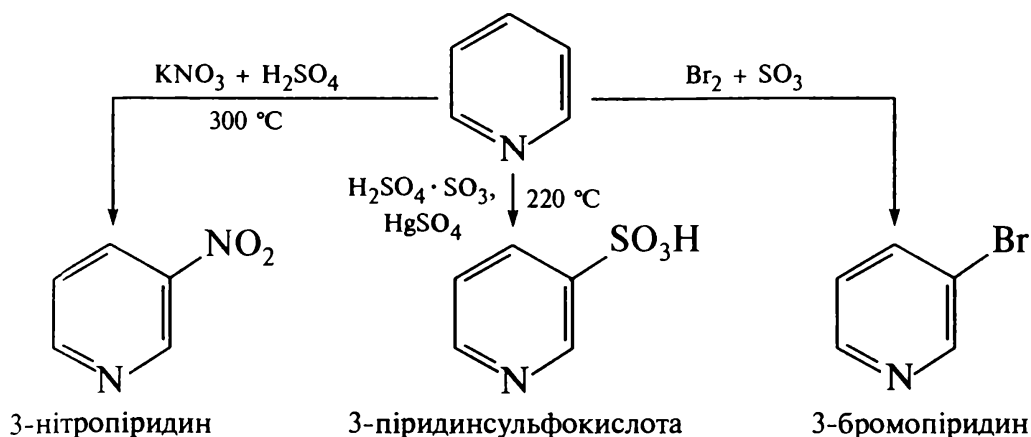


*Взаємодія з алкілгалогенідами.* При взаємодії з алкілгалогенідами піридин утворює четвертинні солі N-алкілпіридинію. У цих реакціях атом Нітрогену молекули піридину виявляє нуклеофільні властивості, надаючи пару електронів для утворення зв'язку з електрофільним атомом Карбону молекули галоген алкану:

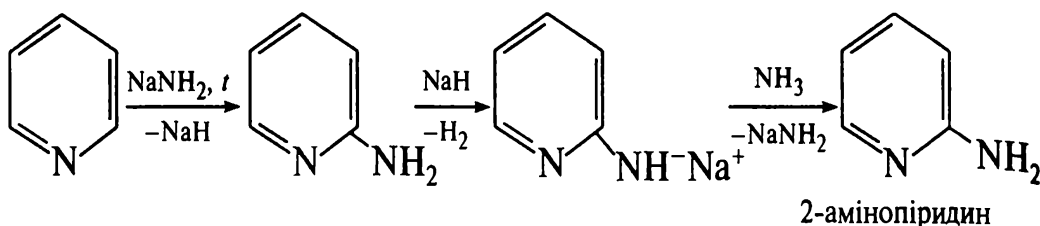


*Реакції заміщення атомів Гідрогену піридинового циклу*

*Реакції електрофільного заміщення* в піридиновому циклі ускладнені. Так, *нітрування* проходить з низьким виходом при нагріванні піридину з калій нітратом у димлячій сульфатній кислоті при 300°C; *сульфування* відбувається при нагріванні з олеумом (220-270 °C) у присутності каталізатора — меркурій (II) сульфату; *бромовання* можливе при дії бромоводню в олеумі. Електрофільний замісник спрямовується в β-положення циклу:



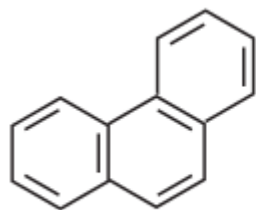
*Реакції нуклеофільного заміщення* через зменшення електронної густини на атомах Карбону піридинового циклу полегшуються. На відміну від бензену, піридин досить легко реагує з нуклеофільними реагентами, утворюючи продукти заміщення в положеннях 2, 4 або 6. Найбільш відоме *амінування за Чичибабіним*. Воно ґрунтується на взаємодії піридину з натрій амідом при нагріванні. Найкраще проходить амінування в середовищі рідкого амоніаку:



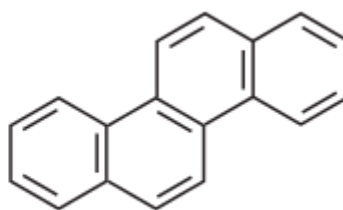
Подальше амінування веде до утворення 2,6-діамінопіридину.

*Реакції відновлення і окиснення.* Залежно від природи відновника та умов гідрування утворюються різні продукти:





фенантрен

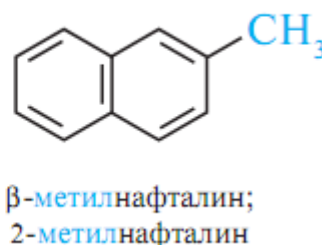
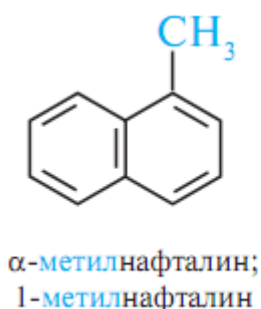
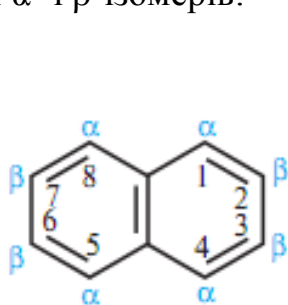


хризен

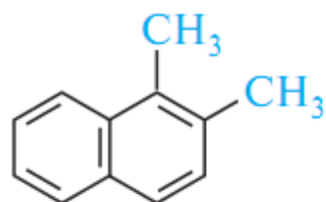
## Нафталін

В молекулі нафталіну вуглецеві атоми не рівнозначні. Атоми вуглецю в положеннях 1, 4, 5, 8 прийнято позначати буквою  $\alpha$  і називати  $\alpha$ -положення, а в положеннях 2, 3, 6, 7 - буквою  $\beta$  і називати відповідно  $\beta$ -положення.

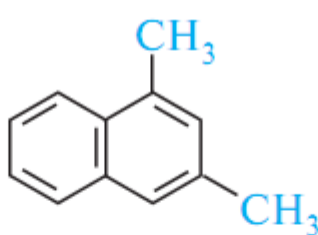
Внаслідок нерівнозначності положень однозаміщені нафталіни існують у вигляді  $\alpha$ - і  $\beta$ -ізомерів:



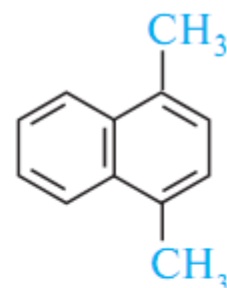
У номенклатурі дизаміщених нафталіну поряд з цифровими локантами положень замісників застосовують позначення: орто-положення - 1,2; мета - 1,3; пара - 1,4; ана - 1,5; пери - 1,8; амфі - 2,6:



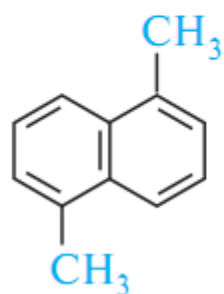
1,2-диметилнафталін;  
*о*-диметилнафталін



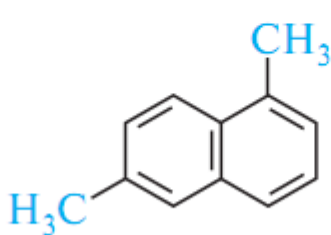
1,3-диметилнафталін;  
*м*-диметилнафталін



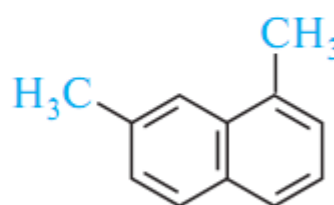
1,4-диметилнафталін;  
*п*-диметилнафталін



1,5-диметилнафталін;  
*ана*-диметилнафталін



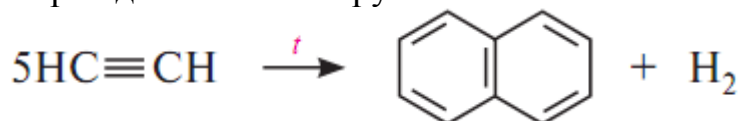
1,6-диметилнафталін



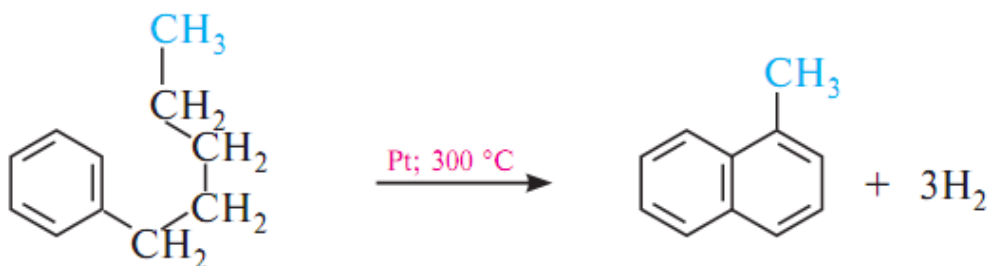
1,7-диметилнафталін

### Способи добування

Нафталін, його монометильні та деякі диметильні похідні отримують з кам'яновугільної смоли. Відомі синтетичні методи отримання нафталіну і гомологів. Так, нафталін поряд з бензолом утворюється при пропусненні ацетилену через нагріті до 700-800°C трубки:

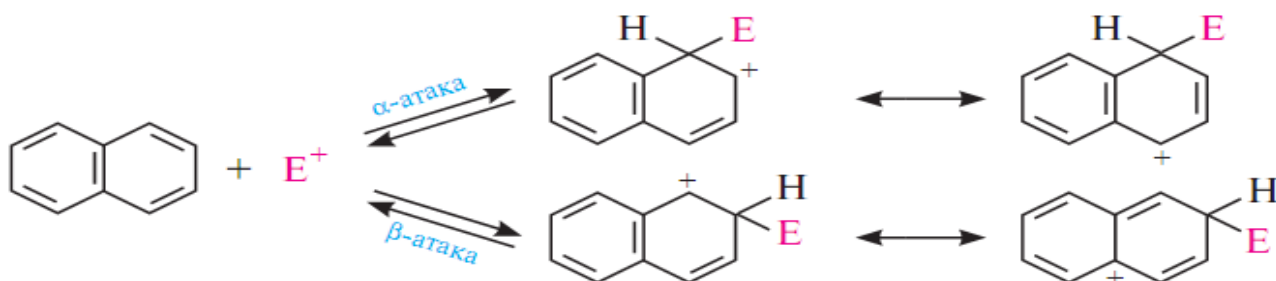


Дегідроциклізація алкилбензолів з бічним ланцюгом з чотирьох і більше атомів вуглецю:

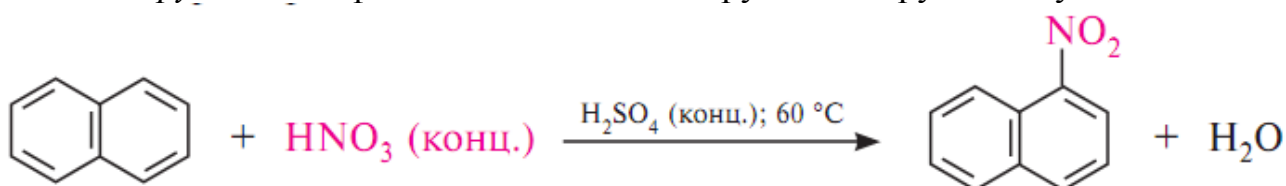


### Хімічні властивості

При взаємодії з електрофільними реагентами утворюються переважно продукти  $\alpha$ -заміщення. В  $\alpha$ -положенні нафталіну електронна щільність вище, ніж у  $\beta$ -положенні (статичний фактор), при атаці електрофілу в  $\alpha$ -положенні утворюється більш стабільний, і, отже, енергетично вигідніший для молекули  $\sigma$ -комплекс, ніж при атаці в  $\beta$ -положенні (динамічний фактор):

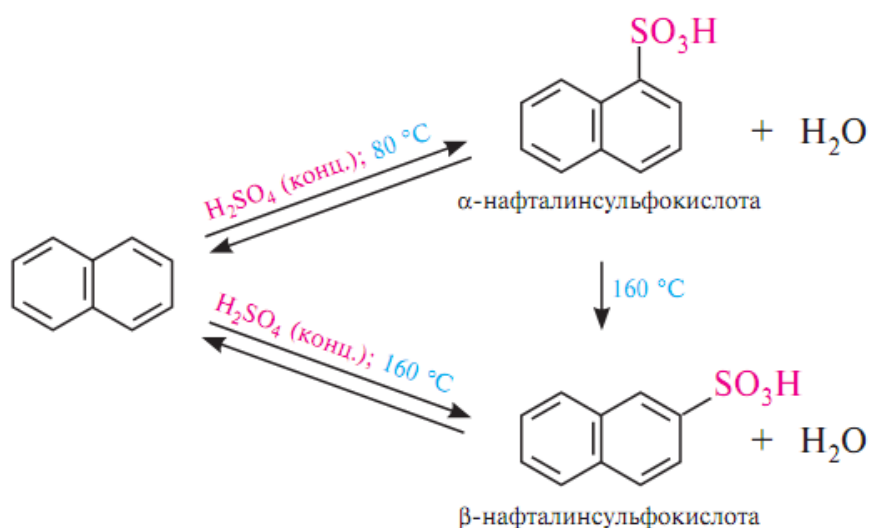


*Нітрування.* Нафталін досить легко нітрується нітруючою сумішшю:

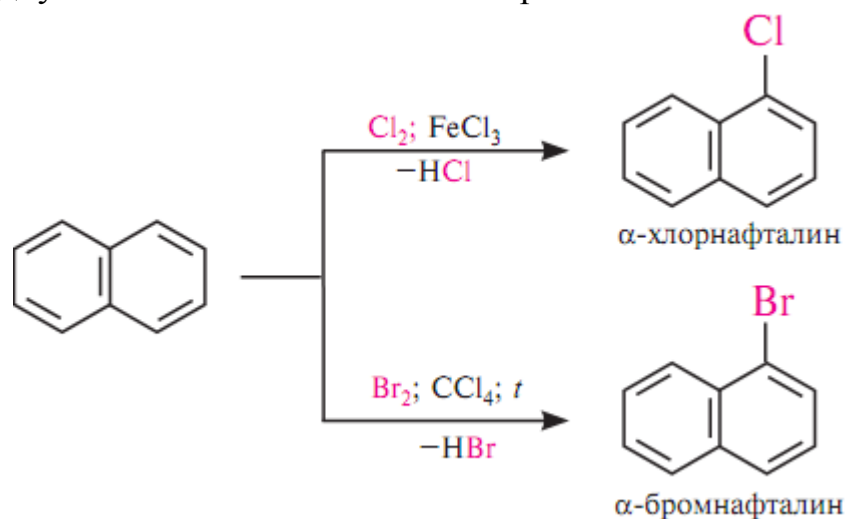


У більш жорстких умовах відбувається подальше нітрування з утворенням суміші 1,5- і 1,8-динітронафталінів.

*Сульфування.* Нафталін піддається сульфуванню при дії концентрованої сірчаної кислоти. При 80°C утворюється  $\alpha$ -нафталінсульфокіслота, при 160°C - головним чином  $\beta$ -нафталінсульфокіслота:

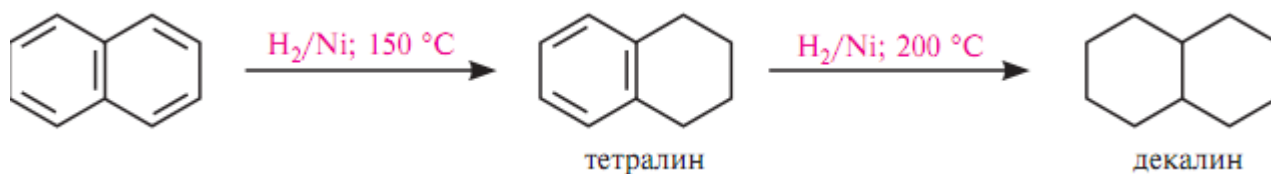


*Галогенування.* Нафталін хлорується при  $90\text{-}110^\circ\text{C}$  у присутності заліза (III) хлориду з утворенням переважно  $\alpha$ -хлорнафталіну. Бромовання в  $\alpha$ -положення відбувається легко без каталізатора:

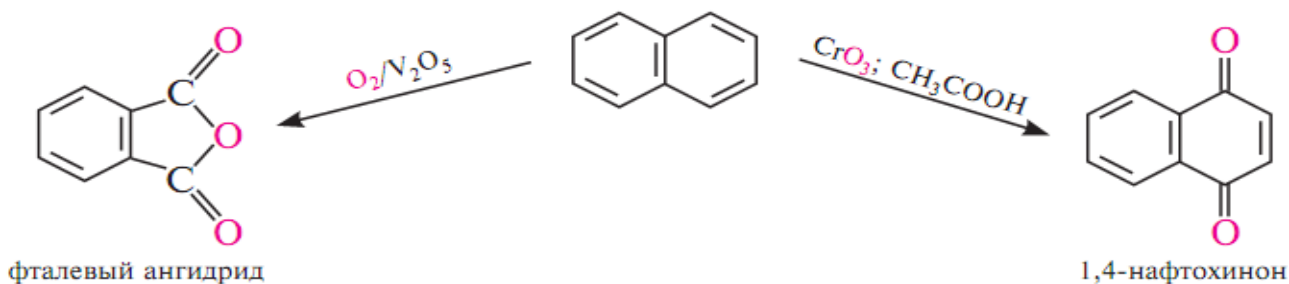


*Алкилування та ацилювання.* У присутності кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) нафталін взаємодіє з галогеналканами і галогенангідрідами карбонових кислот з утворенням суміші  $\alpha$ - і  $\beta$ -заміщених ізомерів.

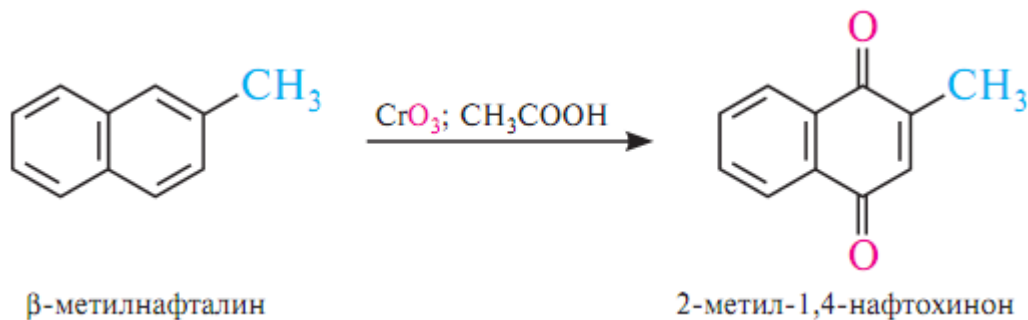
*Відновлення.* У присутності каталізатора Ni нафталін приєднує водень. Спочатку при  $150^\circ\text{C}$  утворюється 1,2,3,4-тетрагідронафталін (тетралін), який при  $200^\circ\text{C}$  гідрується далі з утворенням декагідронафталіну (декалін):



*Окислення.*

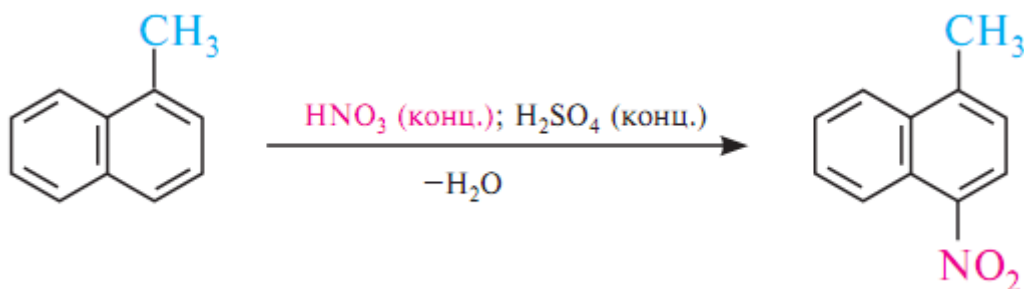


При окисленні гомологів нафталіну, на відміну від гомологів бензолу, більш чутливе до дії окислювачів нафталінове ядро:

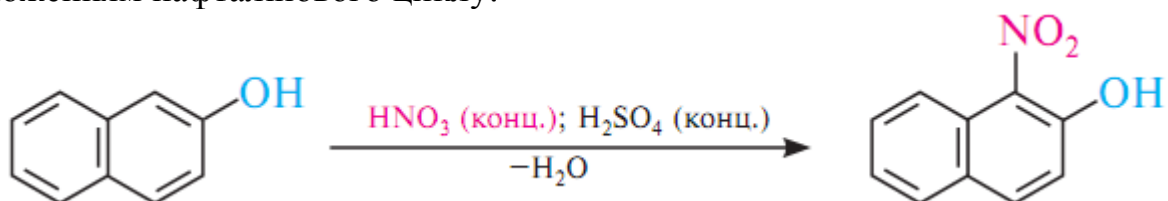


#### Орієнтація заміщення у нафталіновому ядрі

Електронодонорні заступники (о-, п-орієнтанти), підвищуючи електронну щільність у нафталіновому циклі, в більшій мірі активують кільце, з яким пов'язаний замісник. Тому вступ нового замісника більш переважний у це ж кільце і в α - положення, як більш реакційноздатне. При наявності електронодонорного замісника в α - положенні новий замісник вступає переважно в положення 4, яке є пара- положенням по відношенню до наявного замісника і α - положенням нафталінового циклу:



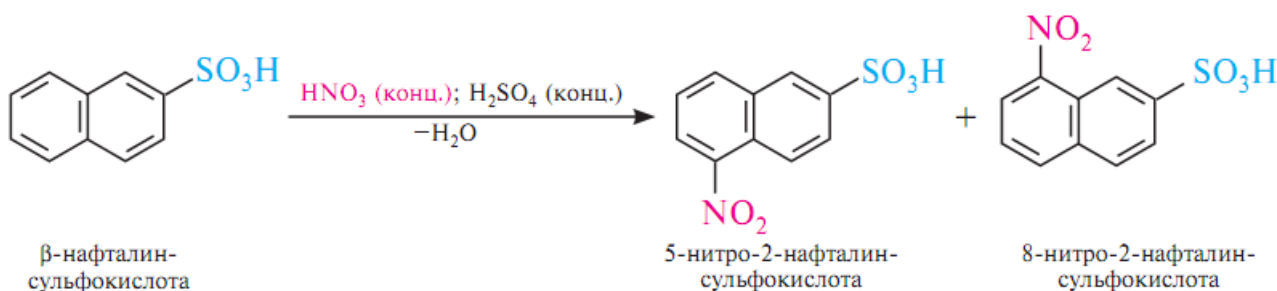
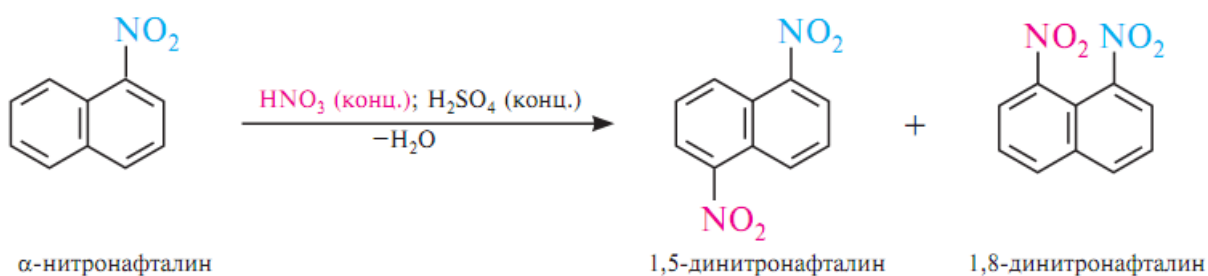
Якщо електронодонорний заступник знаходиться у β-положенні, новий замісник при електрофільному заміщенні спрямовується переважно в положення 1, яке є орто-положенням по відношенню до наявного замісника і α-положенням нафталінового циклу:



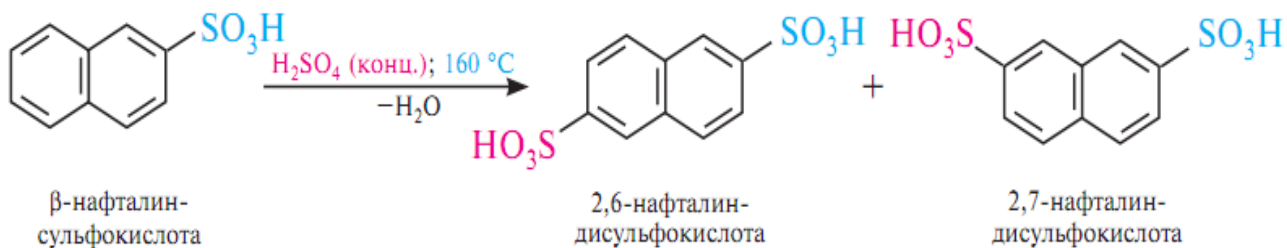
Якщо у нафталіновому циклі знаходиться електроноакцепторний замісник, то він дезактивує в цілому нафталінове ядро по відношенню до електрофільного заміщення, але більшою мірою дезактивується кільце, з яким

зв'язаний замісник. Тому новий замісник вступає в сусіднє кільце, заміщення відбувається переважно в положення 5 і 8.

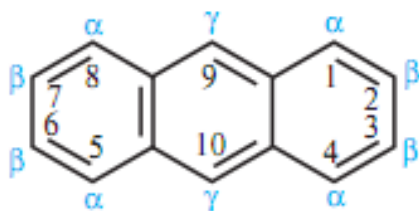
У більшості випадків при електрофільному заміщенні утворюється суміш ізомерів:



У зв'язку з особливістю реакції сульфування при високих температурах і тривалому нагріванні, сульфогрупа спрямовується переважно в  $\beta$ -положення сусіднього кільця (положення 6 і 7):



## Антрацен

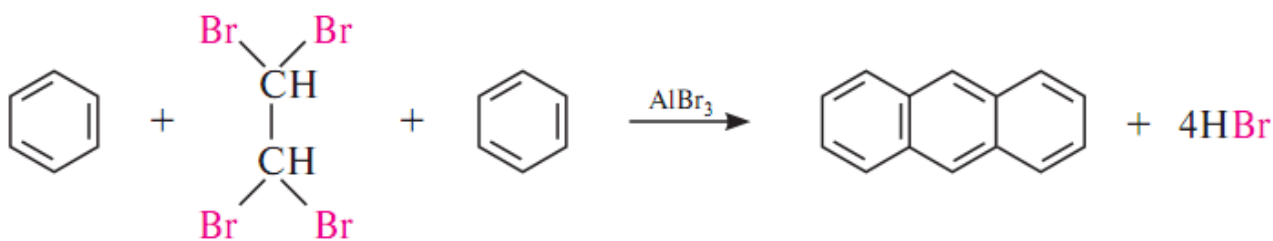


Положення 1, 4, 5, 8 в молекулі антрацену називають  $\alpha$ -положеннями, 2,3,6,7-  $\beta$ -, а 9,10-  $\gamma$ - або  $\mu$ - (мезо - середній) положеннями.

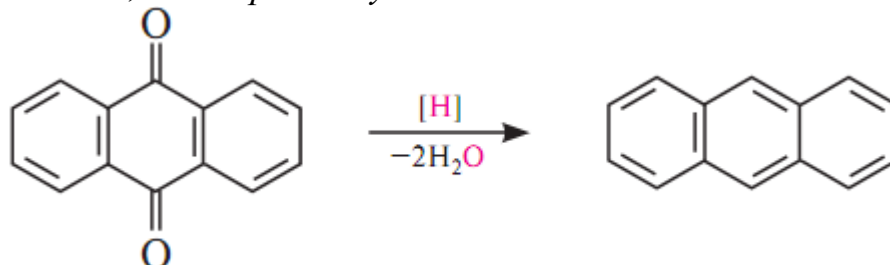
### Способи добування

*З антраценової фракції кам'яновугільної смоли.*

*Алкилювання бензолу за Фріделем-Крафтсом:*



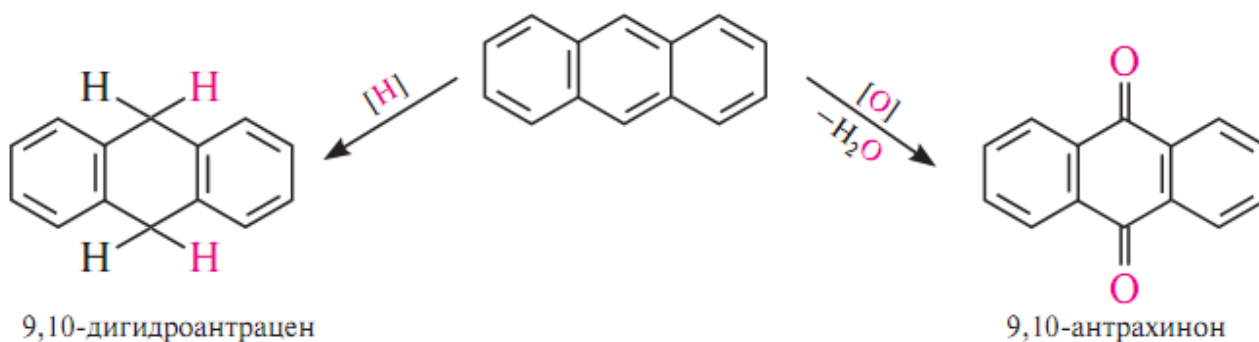
Відновлення 9,10-антрахінону:



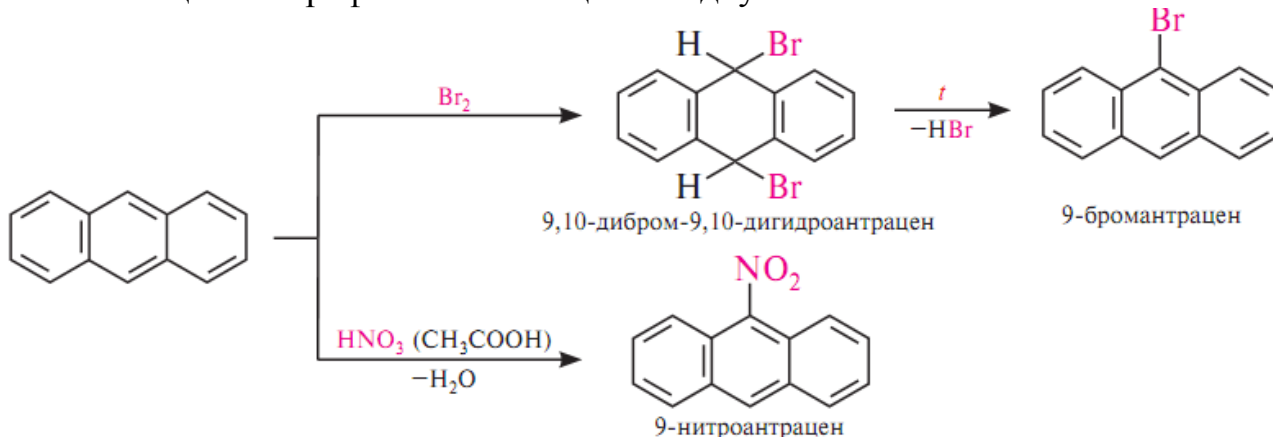
### Хімічні властивості

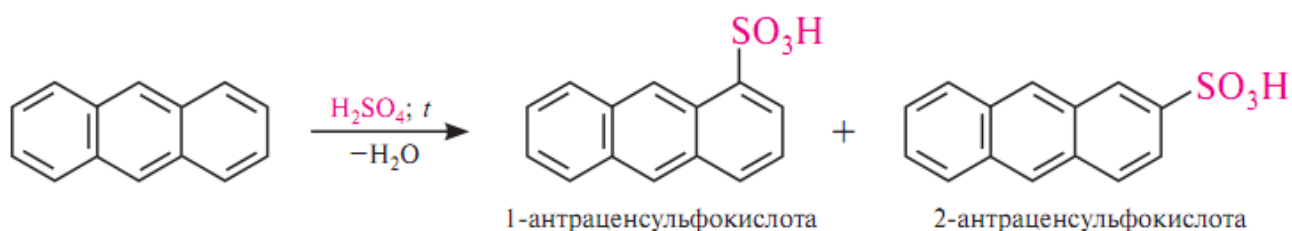
Антрацен має меншу ароматичність, ніж нафталін, і значно меншу, ніж бензол. Порівняно з нафталіном більшою мірою схильний до реакцій приєднання і окислення. Реакції електрофільного заміщення відбуваються легко, але у багатьох випадках супроводжуються утворенням проміжних продуктів приєднання, які можуть бути виділені в індивідуальному вигляді. Найбільш реакційно здатним в антрацені є мезо - положення (9 і 10) .

Антрацен легко відновлюється воднем в момент виділення і окислюється концентрованою азотною кислотою:

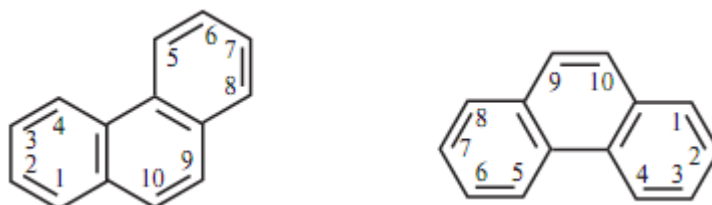


Реакції електрофільного заміщення відбуваються по положенню 9:





### Фенантрен

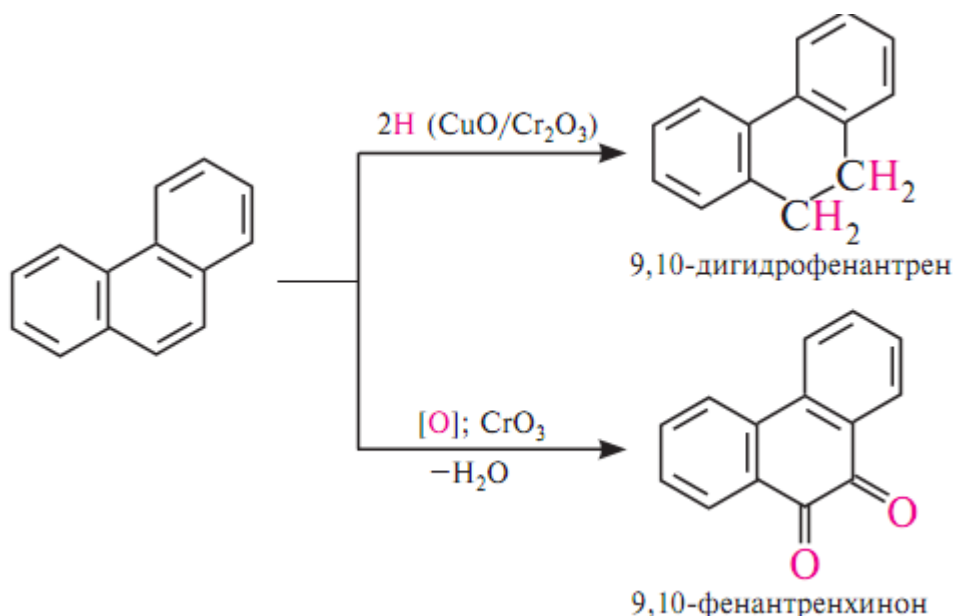


Являє собою безбарвну кристалічну речовину (т. пл. 101°C), нерозчинну у воді, легко розчинну в органічних розчинниках.

Легко вступає в реакції електрофільного заміщення, відновлення та окислення. Найбільш активними є положення 9 і 10:

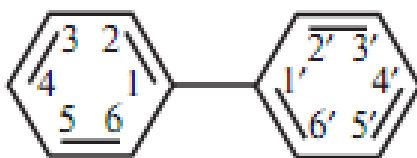


При нітруванні фенантрени азотною кислотою у середовищі оцтової кислоти утворюється 9-нітрофенантрен.



До багатоядерних аренів з ізольованими циклами відносять вуглеводні, які містять два або більше бензольних циклів, з'єднаних між собою або σ-зв'язком або через аліфатичний вуглецевий ланцюг.

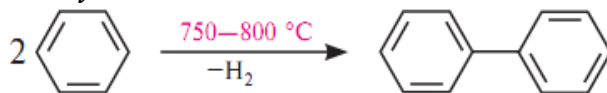
### Біфеніл



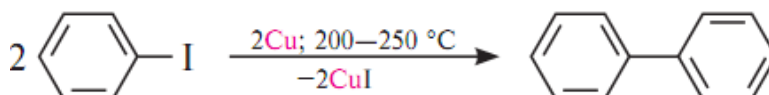
Наявність замісників у положеннях 2,6,2', 6' часто позначають у назві як орто-, в положеннях 3,5,3', 5' - мета-, в 4,4' - пара-.

### Способи добування

Дегідрування бензолу:

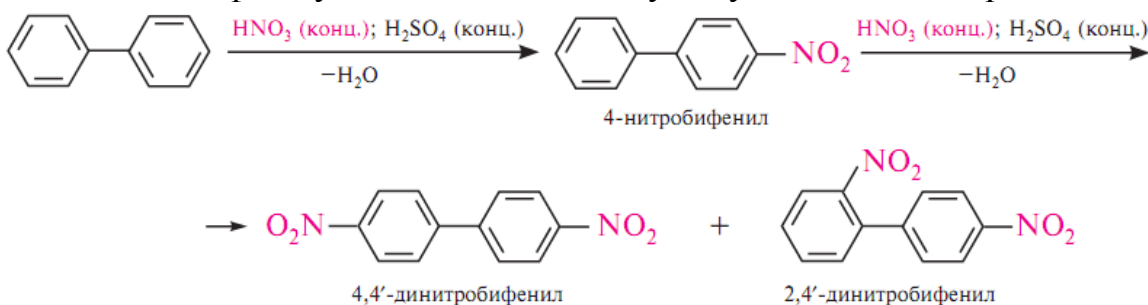


Нагрівання йодбензолу в присутності каталізатору:

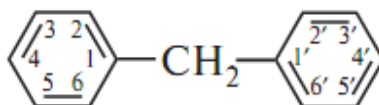


### Хімічні властивості

Хімічні властивості біфенілу аналогічні властивостям моноядерних аренів. Фенільні групи виявляють по відношенню одна до одної слабкі електродонорні властивості. В реакції електрофільного заміщення біфеніл вступає легше, ніж бензол, утворюючи переважно п-і о-заміщені продукти. В монозаміщених біфенілу новий замісник вступає у незаміщене ядро:

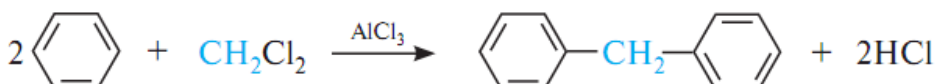
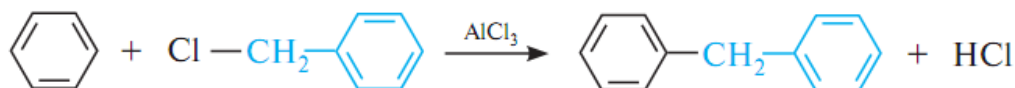


### Діфенілметан



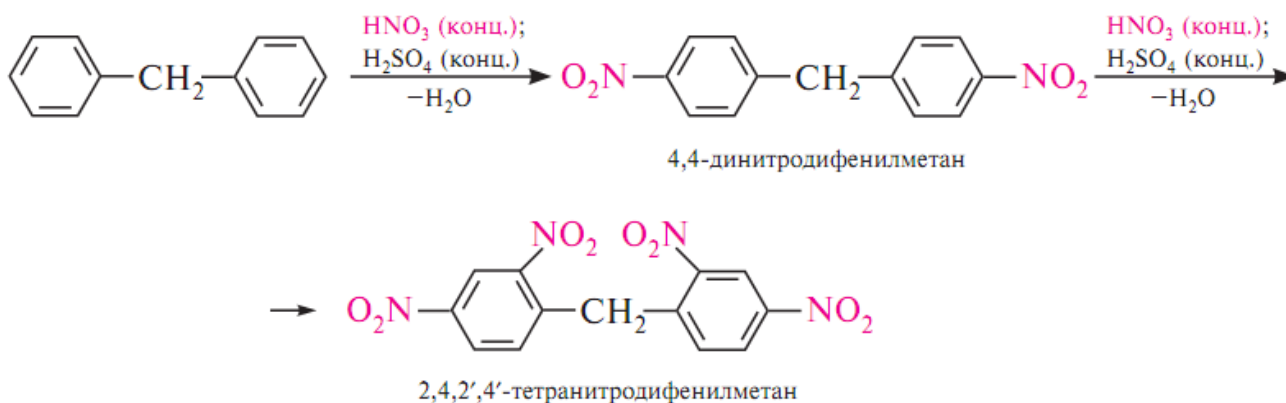
### Способи отримання

Алкілювання бензолу:

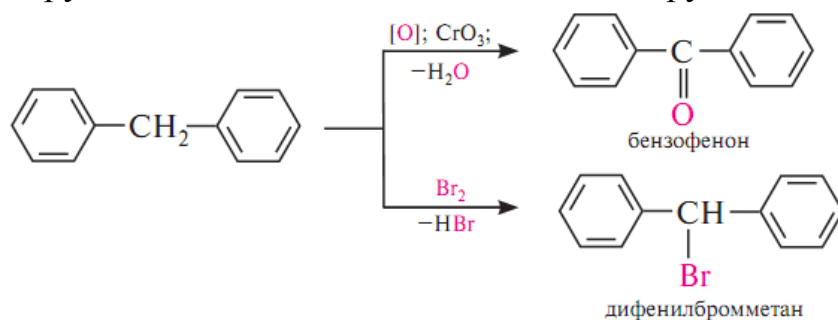


### Хімічні властивості

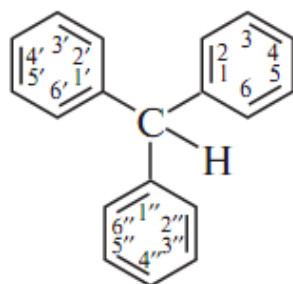
За участю бензольних кілець діфенілметан вступає у характерні для аренів реакції електрофільного заміщення, утворюючи 4,4' дізаміщені і 2,4,2', 4' тетразаміщені продукти:



В молекулі діфенілметану внаслідок електроноакцепторної дії фенільних груп набувають рухливості атоми водню метиленової групи:

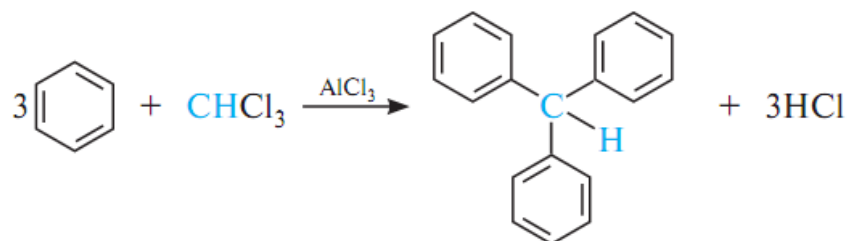


### Трифенілметан



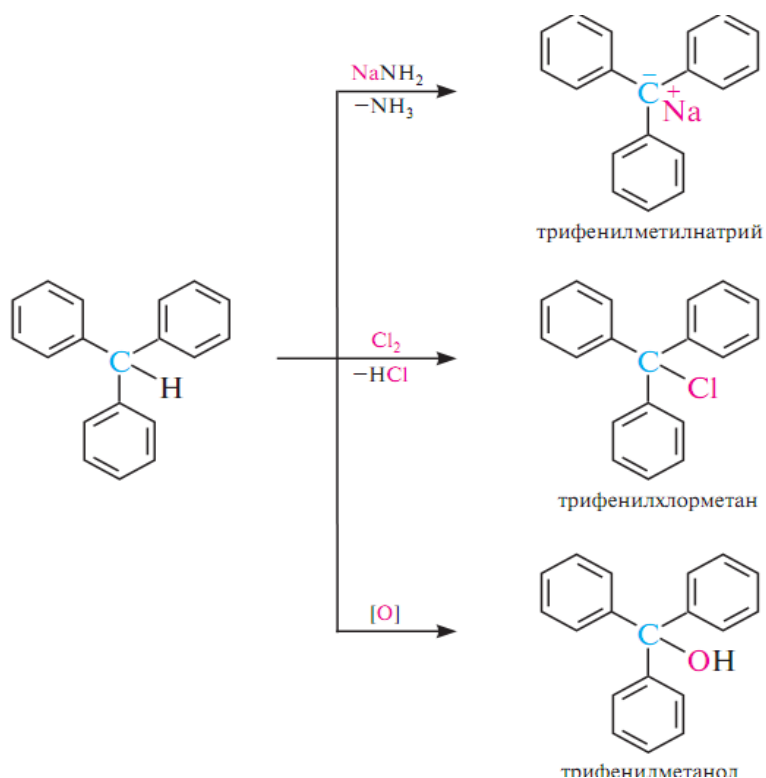
### Способи добування

Алкілювання бензолу:

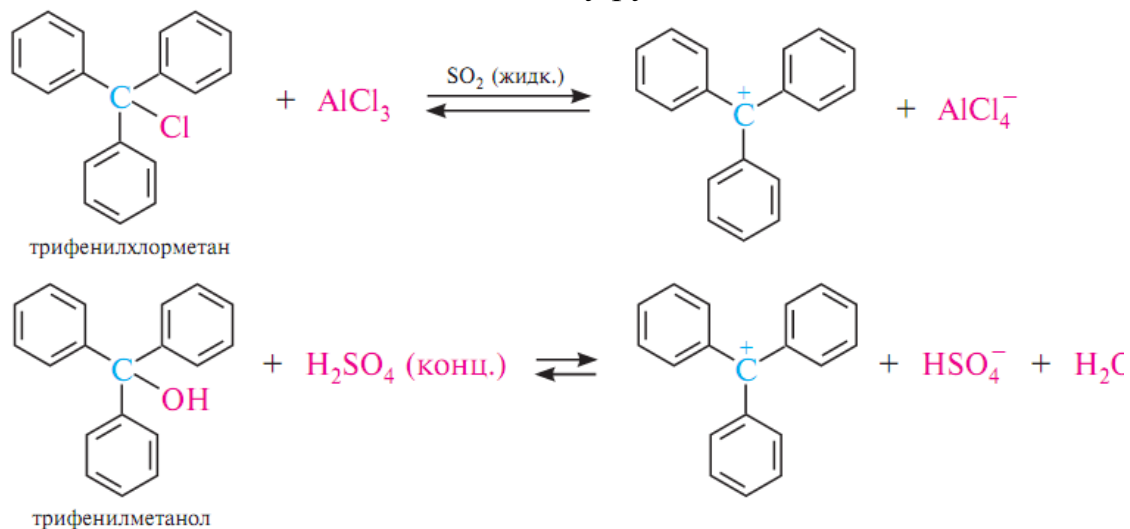


### Хімічні властивості

Характерні реакції електрофільного заміщення за участю бензольних циклів, які йдуть головним чином у пара- положення. Внаслідок електроноакцепторної дії трьох фенільних груп набуває рухливості атом водню метиленової групи:



Атом галогену в молекулі трифенілхлорметану і гідроксильна група в молекулі трифенілметанолу під впливом електроноакцепторних властивостей трьох бензольних кілець виявляють високу рухливість:



### Контрольні питання

1. Сформулюйте правила утворення назв похідних нафталіну.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що ілюструють способи отримання нафталіну.
3. Порівняйте хімічні властивості нафталіну та бензену.
4. Охарактеризуйте вплив замісників на напрям реакцій електрофільного заміщення в нафталіновому циклі.
5. Наведіть приклади промислового застосування багатоядерних аренів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии: в 4 т. Пер. с англ./ Под ред. Л. А. Яновской. - М.: ВИНТИ, 1979-1985.
2. Артеменко 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.: Ірпінськ: 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 вищих навч. закладів.- Львів: Центр Європи, 2001.- 864 с.
10. Нейланд О. Я. Органическая химия.- М.: высш. шк., 1990.- 751 с.
11. 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.
12. Потапов В. М. Стереохимия.- М.: химия, 1988.- 463 с.
13. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. в 4-х частях: учеб. для студ. вузов.- 2-е изд.- М.: Бином - лаборатория знаний, 2004.
14. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.— М.: Химия, 1991.- 447 с.
15. Терней А. Современная органическая химия: в 2 т.- М.: Мир, 1981.- т. 1.- 978 с.; т. 2.- 651 с.
16. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: Н. С. Зефирова и др.- М.: Большая российская энцикл.- т. 1-5, 1988-1999.
17. Черных В. П. Лекции по органической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений.- Харьков: изд-во НФАУ; золотые страницы, 2003.-456 с.
18. Шабаров Ю. С. Органическая химия: учеб. для вузов.- 3-е изд.- М.: химия, 2000.- 848 с.

Навчальне видання

Конспект лекцій з дисципліни «Органічна хімія» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня зі спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія», 162 «Біотехнології та біоінженерія» за освітньо-професійними програмами «Хімічні технології та інженерія», «Біотехнології та біоінженерія»

Укладач: Анацький Андрій Сергійович

Підписано до друку 21. 11. 2019 р.

Формат A4 Обсяг 6,27

Тираж 30 екз. Заказ 250

51918, м. Кам'янське, вул. Дніпробудівська, 2

